

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
5 de abril de 2012 (05.04.2012)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/044145 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C08L 51/04 (2006.01) C08F 279/04 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01) C08F 287/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/MX2010/000103

(22) Fecha de presentación internacional:

1 de octubre de 2010 (01.10.2010)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **SERVICIOS ADMINISTRATIVOS PEÑOLES, S.A. DE C.V.** [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):

MORALES BALADO, Graciela Elizabeth [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX). **SORIANO CORRAL, Florentino** [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX). **ACUÑA VAZQUEZ, Pablo** [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX). **LÓPEZ GONZÁLEZ, Rodolfo** [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX). **BENAVIDES**

PÉREZ, Ricardo [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX). **BOCANEGRA ROJAS, José Gertrudis** [MX/MX]; Calzada Manuel Gómez Morin No. 444, Colonia Torreón Residencial, C.P. 27268 Torreón, Coahuila (MX).

(74) Mandatario: **SÁNCHEZ SÁNCHEZ, José Luis**; Avenida Insurgentes Sur 1673, Despacho 603, Colonia Guadalupe Inn, C.P. 01020 México D.F. (MX).

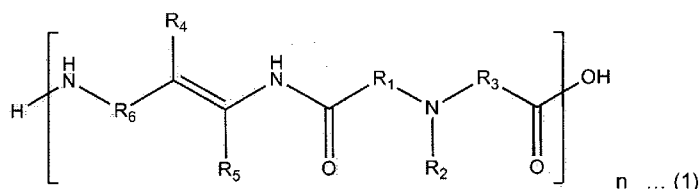
(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: NOVEL COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF VINYLAROMATIC MATERIALS WITH IMPACT STRENGTH IMPROVED BY A STRUCTURE-MODIFYING ADDITIVE

(54) Título : NUEVA COMPOSICIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES VINIL-AROMÁTICOS CON RESISTENCIA AL IMPACTO MEJORADA CON UN ADITIVO MODIFICADOR DE ESTRUCTURA



(57) Abstract: The present invention relates to an improved composition for the production of vinylaromatic polymers modified with oil, in which there is a substantial improvement in the impact strength of the final product owing to the incorporation of a structure-modifying additive at various stages of polymerization, preferably during the phase co-continuity period and especially during the phase inversion interval. The additive is an unsaturated compound of formula: in which R₁ and R₃ each represents a C₁ to C₁₈ saturated or unsaturated chain, it being possible for R₁ and R₃ to be identical or different, R₂, R₄ and R₅ each represents hydrogen, halogen or a C₁ to C₁₈ carbon-based chain, it being possible for R₂, R₄ and R₅ to be identical or different, "n" being an integer equal to or greater than 1, and in which the additive may be used either without mixing in a concentration in the range from 0.025 to 5% by weight or in mixtures with low-molecular-weight polymers in a weight ratio of preferably 5/1 to 1/5.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una composición mejorada para la producción de polímeros vinil-aromáticos modificados con hule, en los cuales se produce una mejora substancial de la resistencia al impacto del producto final por la

[Continúa en la página siguiente]



WO 2012/044145 A1

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

incorporación de un aditivo modificador de estructura en diferentes etapas de la polimerización, preferentemente durante el periodo de co-continuidad de fases, y en especial, durante el intervalo de inversión de fases. El aditivo es un compuesto insaturado de fórmula: en la cual: R_1, R_3 representa cada uno una cadena saturada o insaturada desde C_1 a C_{18} , siendo iguales o diferentes entre sí, R_2, R_4, R_5 representa cada uno, hidrógeno, halógeno o una cadena carbonada desde C_1 a C_{18} , siendo iguales o diferentes entre sí, siendo "n" un número entero igual o mayor a 1; y donde el aditivo puede ser utilizado ya sea sin mezclar en una concentración en el rango de 0.025 a 5% en peso, o en mezclas con polímeros de bajo peso molecular en una relación en peso preferiblemente de 5/1 a 1/5.

- 1 -

**NUEVA COMPOSICIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES
VINIL-AROMÁTICOS CON RESISTENCIA AL IMPACTO MEJORADA CON UN
ADITIVO MODIFICADOR DE ESTRUCTURA**

5

CAMPO TECNICO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con una nueva composición para la producción de polímeros de alto impacto, y en particular, se refiere a una
10 composición en que la resistencia al impacto de un polímero es mejorada mediante el uso de un aditivo en un proceso para la obtención de un polímero vinil-aromático reforzado con hule.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Es bien sabido que el poliestireno (PS) y el poli(estireno-co-acrilonitrilo) (PSAN), son polímeros termoplásticos que cuentan con una pobre tenacidad, sin embargo, cuando son reforzados con hule se obtienen el poliestireno de alto
20 impacto (HIPS) y el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS), materiales termoplásticos resistentes al impacto, los cuales quedan constituidos por una matriz rígida de PS y PSAN respectivamente, con partículas de hule dispersas en dichas matrices.

- 2 -

Al HIPS y al ABS se les puede definir como mezclas complejas de poliestireno: PS-polibutadieno (PBd)- copolímero de injerto (PBd-g-PS), y poli(estireno-co-acrilonitrilo) (PSAN)-polibutadieno (PBd)-copolímero de injerto (PBd-g-PSAN), respectivamente.

5

Es posible realizar el reforzamiento de polímeros termoplásticos frágiles a través de la incorporación de hule, lo que provoca en ellos incrementos considerables en su tenacidad volviéndolos materiales resistentes al impacto, y donde las propiedades finales de estos materiales dependen, entre otros
10 parámetros, del tamaño y tipo de morfología de las partículas presentes. Por lo tanto, una variación en las propiedades y características de HIPS y ABS puede lograrse en la medida que las partículas de hule puedan modificarse para presentar diferentes morfologías.

15 Para el caso específico del HIPS, un ejemplo típico de morfología es la de tipo "Salami", en la cual los dominios del copolímero de injerto PBd-g-PS están embebidos en la matriz de PS. Los dominios no son puramente elastoméricos, ya que pueden contener en su interior PS ocluido, formando subdominios. El PBd se encuentra formando delgadas microfases lamelares en la parte exterior de los
20 dominios y en la parte interior de éstos, entre los subdominios de PS. El HIPS y el ABS le deben su característica de tenacidad o resistencia al impacto a estas microfases elastoméricas las cuales por diferentes mecanismos de reforzamiento (Crazing y Shear Yielding), ocasionan una mejora en las propiedades de desempeño de estos materiales.

- 3 -

Los procesos para la producción del HIPS incluyen un proceso continuo, primero en desarrollarse y que se emplea comúnmente, siguiendo la reacción de polimerización en masa, método utilizado por The Dow Chemical Company, p. ej. La patente de los Estados Unidos N° 3,936,365 (Saunders et al, 1976); y un proceso en lotes, que se empezó a utilizar poco después, realizando la reacción de polimerización en masa para después ser continuada en suspensión, método utilizado por Monsanto, p. ej. La patente de los Estados Unidos N° 4,146,589 (Dupre, 1979), los cuales estaban orientados a la obtención de HIPS a escala industrial.

En cuanto al proceso discontinuo, de manera general, inicialmente se lleva a cabo la polimerización de una solución homogénea de monómero de estireno (St)/Hule; sin embargo, una vez formado el PS homopolímero ocurre una separación de fases en el sistema, quedando formadas dos fases, una continua constituida por la solución St/Hule y la otra dispersa formada por la solución St/PS. En la fase St/Hule tiene lugar la reacción de injerto de PS sobre el Hule, mientras que en la fase St/PS únicamente ocurre la homopolimerización de PS. Este es un sistema heterogéneo que se mantiene estable, debido a los injertos de PS sobre el hule los cuales conducen a la formación de una emulsión aceite-en-aceite. Posteriormente, y una vez formada una determinada cantidad de PS homopolímero y de injertos de PS sobre el elastómero, se presenta una co-continuidad de fases y justo cuando se igualan las viscosidades de ambas fases, mediante agitación en el sistema, ocurre la "inversión de fases" formándose así

- 4 -

las partículas de hule dispersas en una fase continua de St/PS. Al momento de la inversión de fases, se forma en su totalidad la partícula elastomérica y por lo tanto queda establecida la morfología final del HIPS. Cabe mencionar que las partículas elastoméricas son las responsables de las propiedades finales del material, dependiendo a su vez del tipo de morfología, así como de su tamaño y distribución.

Lo anterior se representa en el diagrama de fases ternario de la Figura 1, en el cual, siguiendo el sentido de los puntos 1 a 2, tiene lugar la polimerización en masa de estireno en presencia del hule, donde ocurren las reacciones de injerto y se establece el tamaño y tipo de morfología de la fase elastomérica, una vez que ocurre la inversión de fases (punto 2), dicho punto puede ser detectado por los cambios en la viscosidad de la mezcla de reacción en la zona sigmoideal de la curva de viscosidad vs conversión, donde al inicio de la polimerización, la viscosidad de la emulsión polimérica aceite en aceite está regida por la alta viscosidad de la solución de la fase elastomérica (fase continua). En la región de la inversión de fases, la viscosidad total de la emulsión decrece por la baja viscosidad de la solución de poliestireno la cual se convierte ahora en la fase continua y determina la viscosidad total de la mezcla. Una vez ocurrida la inversión de fases, los puntos 2 a 3 del diagrama de fases representan la polimerización a elevadas temperaturas donde el estireno se polimeriza hasta consumo total del monómero.

- 5 -

Dependiendo de distintos factores tales como la velocidad de polimerización de estireno, formación de injertos, factores cinéticos y termodinámicos de la interfase, esfuerzos de corte y el entrecruzamiento de la fase elastomérica; se puede dar lugar a la formación de diversos tipos de morfologías. Las diferencias
5 entre los distintos tipos de morfología son el resultado de las interacciones entre las partículas de hule y la matriz de PS, la separación intramolecular de la fase dispersa, secuencias de PS en el hule y tratamiento mecánico, entre otros. Además, las distintas condiciones de reacción empleadas (agitación, tipo y concentración de iniciador, tipo y concentración de hule, viscosidad, etc.) influyen
10 de manera compleja en la formación de las partículas.

En lo que se refiere a las características particulares impartidas por los diferentes tipos de morfología, se puede mencionar que los materiales con una morfología tipo "salami" presentan mejor resistencia al impacto, mientras que la
15 de tipo "núcleo-coraza" proporcionan una menor tenacidad pero el material presenta buenas propiedades ópticas (brillo y transparencia).

Entre los factores que afectan y/o modifican la estructura morfológica de la fase dispersa en un HIPS y/o ABS, se encuentran: el tipo de hule, como se describe en la solicitud internacional WO2008033646 (Styanec, 2008) y la
20 solicitud de patente de Estados Unidos N° US20060194915 (Morales-Balado et al, 2006); la temperatura de reacción, como se describe en la patente europea EP0818481 (Doyle, 2002), la velocidad de agitación del sistema de reacción, descrita en la misma solicitud europea y en la patente de los Estados Unidos N°

- 6 -

US6239225 (Michels et al, 2001); el tipo y concentración del iniciador, la densidad de injertos, por ejemplo, como se describe en la patente de Michels et al, el uso de un agente de transferencia de cadena, véase la patente europea EP0716664 (Schrader et al, 1997, 2005, 2006), empleo de aditivos como solventes como en la
5 patente de Michels et al y en la solicitud europea EP1380620 (Miyatake et al, 2004); entre otros.

En mayor detalle, en la solicitud internacional de Styranec, se describe la mejora en la resistencia al impacto mediante la obtención de morfología bimodal
10 en la distribución de tamaños de partícula utilizando elastómeros de diferentes pesos moleculares. Asimismo, en la solicitud de patente de Morales-Balado et al, se describen cambios en la morfología de las partículas elastoméricas de diferente resistencia al impacto mediante el uso de copolímeros en bloque de Estireno/Butadieno con diferente polidispersidad en el bloque de poliestireno.

15

En la Patente Europea de Doyle, se describe la síntesis de polímeros estirénicos con resistencia al impacto modificada mediante el uso de un proceso continuo con reactores de agitación y flecha de tipo turbina. En la descripción principalmente se presentan los cambios en la resistencia al impacto ocasionados
20 por diferencias en el sistema de agitación de flechas tipo turbina y tipo ancla, así como el efecto causado por la polimerización iniciada térmicamente y el uso de iniciadores radicálicos.

- 7 -

En la patente de Michels et al, se describe un proceso continuo de polimerización para la manufactura de un HIPS donde se muestran diferencias en la resistencia al impacto, mediante una distribución de tamaños de partícula bimodal, obtenida a partir de diferentes condiciones durante el proceso de polimerización, como el proceso de iniciación térmica y químicamente; 5 concentración del iniciador, el uso de solvente, de agentes de transferencia de cadena del grupo de los mercaptanos y variaciones en la velocidad de agitación.

En la Patente Europea No.0716664 se describe un método para la 10 preparación de una composición de un monovinil aromático modificado con hule, la cual contiene un iniciador y un agente de transferencia de cadena y bajo condiciones de agitación proveen una morfología tipo cápsula y tipo célula, en un rango de tamaños de partícula específico para mejorar la resistencia al impacto.

15 En la Patente de Michels et al, se refiere el uso de solventes en la reacción de polimerización de un HIPS y en la solicitud de Miyatake et al, se describe el uso de un solvente como medio de reacción para mejorar el tamaño de partícula.

Estos y otros documentos que conforman el estado de la técnica, expresan 20 la necesidad de obtener polímeros con propiedades mejoradas de resistencia al impacto, mostrando además, que se han empleado diversas alternativas, incluyendo la modificación de las condiciones de operación de los procesos base, o el empleo de substancias que promueven el cambio de morfología necesario para lograr dicha mejora.

OBJETOS DE LA INVENCION

5 En vista de la necesidad por materiales poliméricos con propiedades de resistencia al impacto mejoradas y de las alternativas descritas en el estado de la técnica actual, es un objeto de la presente invención, proveer materiales poliméricos con una mayor resistencia al impacto que aquellos materiales convencionales, con una composición similar.

10

 Es otro objeto de la presente invención, proveer materiales poliméricos que presenten una resistencia al impacto equivalente a la de otros materiales en el estado actual de la técnica, empleando una menor proporción de hule en su composición, esto es, ofrecer un mayor aprovechamiento del hule empleado en
15 las formulaciones.

20

 Es aún otro objeto de la presente invención, proveer una composición mejorada para la producción de un polímero vinil-aromático modificado con hule, con resistencia al impacto mejorada.

 Otro objeto de la presente invención, es proveer una composición mejorada para la producción de un polímero vinil-aromático modificado con hule, mediante la incorporación de un aditivo modificador de estructura.

- 9 -

Es todavía otro objeto de la presente invención, que la incorporación del aditivo modificador de estructura pueda realizarse en distintas etapas de un proceso convencional de producción del material polimérico, obteniendo resultados similares.

5

Un objeto más de la presente invención, es proveer una composición mejorada para la producción de un polímero vinil-aromático modificado con hule, en donde se incremente sustancialmente la propiedad de resistencia al impacto, sin modificar el contenido de hule en la mezcla de reacción.

10

Otro objeto de la presente invención es proveer una composición mejorada para la producción de un polímero vinil-aromático modificado con hule, el cual con menores contenidos de hule que en una formulación convencional, presente una resistencia al impacto similar a la obtenida en dicha formulación convencional, sin

15 la adición del aditivo.

Estos y otros objetos serán evidentes a la luz de la descripción siguiente y de las figuras que le acompañan.

20

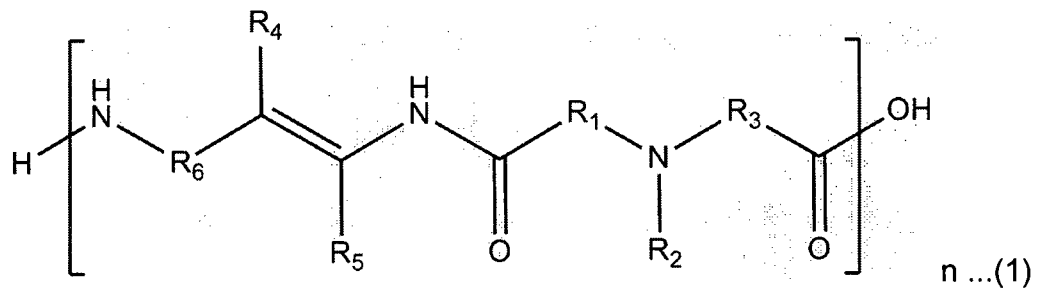
BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición mejorada para la producción de polímeros vinil-aromáticos modificados con hule, en la cual, por

- 10 -

medio de la incorporación de un aditivo modificador de estructura en diferentes etapas de cualquiera de los procesos de síntesis descritos en el estado del arte, pero preferentemente en el periodo de co-continuidad de fases y en el intervalo de inversión, se produce una mejora substancial de la resistencia al impacto del producto obtenido.

El aditivo modificador de estructura es un compuesto con fórmula general (I):



10 en la cual:

R_1 , R_3 representa cada uno una cadena saturada o insaturada desde C_1 a C_{18} ,
siendo iguales o diferentes entre sí,

R_2 , R_4 , R_5 representa cada uno, hidrógeno, halógeno o una cadena carbonada
desde C_1 a C_{18} , siendo iguales o diferentes entre sí,

15 siendo "n" un número entero igual o mayor a 1.

El aditivo modificador de estructura (I) puede ser utilizado en combinación con polímeros de bajo peso molecular; dichos polímeros de bajo peso molecular comprenden a la familia de los compuestos vinil aromáticos, preferiblemente en

mezclas en una relación aditivo modificador de estructura/polímero de bajo peso molecular de 5/1 a 1/5 en peso.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un diagrama de fases ternario del sistema PB- Estireno-PS mostrando la zona de "inversión de fases" en el punto 2.

10 La Figura 2 es una primera fotografía observada mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) del material obtenido de acuerdo al ejemplo 1.

La Figura 3 es una segunda fotografía observada mediante microscopia electrónica de transmisión del material obtenido de acuerdo al ejemplo 1.

15

La Figura 4 es una primera fotografía observada mediante microscopia electrónica de transmisión del material obtenido de acuerdo al ejemplo 2.

La Figura 5 es una segunda fotografía observada mediante microscopia
20 electrónica de transmisión del material obtenido de acuerdo al ejemplo 2.

La Figura 6 es una primera fotografía observada mediante microscopia electrónica de transmisión del material obtenido de acuerdo al ejemplo 3.

- 12 -

La Figura 7 es una segunda fotografía observada mediante microscopia electrónica de transmisión del material obtenido de acuerdo al ejemplo 3.

5 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una nueva composición para la preparación de materiales termoplásticos vinil aromáticos resistentes al impacto los cuales se obtienen a partir de:

10

- a) 94.975-60% en peso de un monómero vinil aromático,
- b) 5-35% en peso de un hule tal como un dieno conjugado o un copolímero, basado en un dieno conjugado y un compuesto vinil aromático, y

15

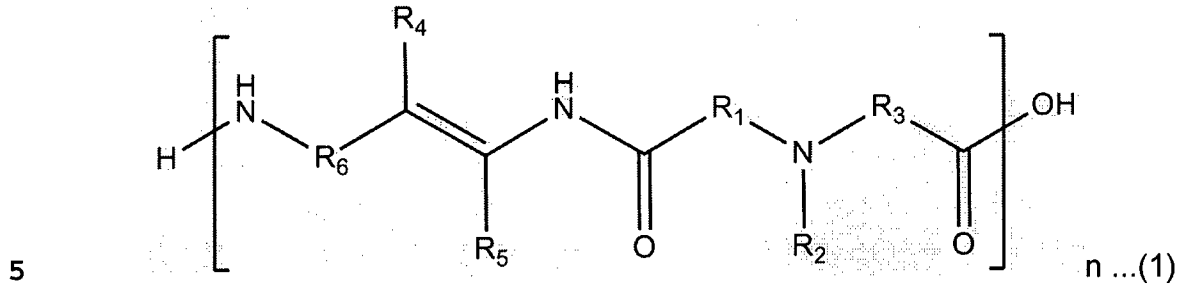
- c) 0.025-5% en peso de un aditivo modificador de estructura.

De manera particular la presente invención se refiere a la obtención de HIPS o ABS con la composición descrita, presentando partículas preferentemente tipo salami.

20

De acuerdo a una modalidad preferida para la realización de la presente invención, el proceso de producción de polímeros resistentes al impacto es una polimerización en lotes, aunque las enseñanzas de la invención pueden aplicarse a los procesos de polimerización continuos o semi-continuos, de una solución de

estireno o acrilonitrilo, o cualquier otro monómero vinil aromático, con polibutadieno o copolímeros basados en un alcadieno y un monómero vinil aromático; a la formulación se le incorpora un aditivo modificador de estructura de fórmula general (1):



en la cual:

R₁, R₃ representa cada uno una cadena saturada o insaturada desde C₁ a C₁₈,
siendo iguales o diferentes entre sí,

R₂, R₄, R₅ representa cada uno, hidrógeno, halógeno o una cadena carbonada
10 desde C₁ a C₁₈, siendo iguales o diferentes entre sí,

siendo "n" un número entero igual o mayor a 1.

La producción de dichos polímeros se lleva a cabo mediante un proceso de polimerización en masa y suspensión, descrito en el estado de la técnica,
15 utilizando iniciadores preferentemente de tipo radicálicos azo, peróxido o hidroperóxido, y preferentemente peróxidos mono o polifuncionales, y agitación variable entre 40-350 rpm, con un sistema preferentemente del tipo ancla-turbina hasta alcanzar la inversión de fases.

- 14 -

El aditivo modificador de estructura parte de la invención, se puede adicionar en diferentes etapas del proceso, pero preferentemente durante el intervalo de inversión de fases, a fin de lograr los resultados óptimos en la mejora de las propiedades de resistencia al impacto.

5

Una vez ocurrida la inversión de fases, generalmente entre 20-40% en peso de conversión, la reacción se continúa en suspensión utilizando un medio de suspensión el cual consiste básicamente de agua, alcohol polivinílico, nonil fenol y cloruro de sodio en proporciones variables, sin embargo, puede emplearse cualquier otro medio de suspensión conocido y descrito en el estado de la técnica para procesos de polimerización en suspensión.

Los hules que pueden emplearse en la presente invención son 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, copolímeros en bloques lineales o radiales, en bloques perfectos o parcialmente aleatorizados del tipo SB, SBR, SBS, BSB o múltiples bloques (SB) n , siendo S un polímero vinil aromático y B un dieno conjugado, n es un número entero, y donde la parte elastomérica puede ser parcial o totalmente hidrogenada. En el caso de copolímeros SB, la composición S/B del copolímero puede variar entre 5/95 a 80/20 en peso y mezclas entre ellos, preferentemente copolímeros S/B con composición entre 30/70 y 20/80 en peso, pudiendo variar el peso molecular del hule en el intervalo de 100,000 a 450,000 g/mol.

- 15 -

Para la producción de materiales con resistencia al impacto, en la presente invención, el monómero vinil aromático a emplear es seleccionado del grupo que incluye: vinil tolueno, estireno, α -estireno, cloro-estireno, y mezclas entre sí o con otros monómeros copolimerizables tales como monómeros acrílicos, metacrílicos, acrilonitrilo y anhídrido maleico.

La reacción de polimerización de injerto del monómero vinil aromático sobre el hule y la adición del aditivo modificador de estructura parte de la presente invención, puede llevarse a cabo mediante un proceso de polimerización en masa, solución, suspensión y/o emulsión, así como cualquier otra modificación y/o combinación de ellos tales como los procesos de polimerización masa-suspensión.

También es posible adicionar durante el proceso de polimerización (inducido térmicamente o mediante el empleo de compuestos que puedan generar radicales libres tipo azo o peroxídicos), aceite mineral y un agente de transferencia de cadena (regulador del peso molecular), utilizados conjuntamente o por separado, a fin de controlar simultáneamente la proporción de poliestireno injertado en el hule y el peso molecular de la matriz de poliestireno, con ello puede regularse las propiedades de flujo del poliestireno de impacto dependiendo de la aplicación y el tipo de procesamiento al cual estará sometido.

Asimismo, a fin de evitar degradaciones provocadas por elevadas temperaturas y altos esfuerzos mecánicos durante el procesado final del material,

- 16 -

se pueden utilizar antioxidantes primarios tipo fenólicos y/o fenólicos impedidos, antioxidantes secundarios tipo fosfito y/o fosfato, además de estabilizadores a la luz ya sea en el proceso de polimerización o bien al momento de procesar los materiales.

5

Habiendo descrito de manera general la invención puede obtenerse un mayor entendimiento de la misma refiriéndose a ejemplos específicos los cuales se citan a continuación con el propósito de ilustrar la presente invención pero sin pretender ser limitantes de la misma.

10

Ejemplo 1 Producción de HIPS

En un reactor con capacidad de 1 galón, se adicionaron 920 g (92% en peso) de monómero de estireno y 80 g (8% en peso) de polibutadieno (PB); se agitó a 45 rpm a temperatura ambiente hasta la total disolución del elastómero. En este momento se adicionó 0.1% en peso de peróxido de benzoílo (BPO) y se polimerizó a 80°C manteniendo la agitación constante en 60 rpm hasta la inversión de fases (25-30% en peso de conversión). Al momento de la inversión de fases, que se identifica por un cambio considerable en la viscosidad en la mezcla, se adiciona 0.2% en peso de aditivo modificador de estructura con la composición que se describe en la Tabla 2:

Tabla 1.- Composición del aditivo usado en la síntesis de HIPS o ABS.

Estructura	Componente (C3)	Relación (D2/C3)	n
R ₁ , R ₃ = C ₅ H ₁₀	Poliéster de bajo peso molecular (Mn)	84/16	1
R ₂ = C ₁₀ H ₂₀			
R ₄ , R ₅ = H			
R ₆ = C ₂ H ₄			

Luego de 30 minutos se incorporó al sistema de reacción 0.1% en peso de perbenzoato de ter-butilo (PBTB) seguido del medio de suspensión. Este último
5 consistió de 2 L de agua, 1.8 g de alcohol polivinílico, 0.7 g de nonil fenol y 1.7 g de cloruro de sodio. La reacción de polimerización se continuó con una velocidad de agitación de 650-700 rpm siguiendo un programa de rampas de temperatura-tiempo de 2 horas a 125°C y 2 horas a 145°C. Posteriormente, el producto en forma de perlas fue filtrado, lavado y secado.

10

El material resultante en forma de perlas se sometió a la técnica de moldeo por compresión de la cual se obtuvieron probetas con dimensiones establecidas para pruebas mecánicas de resistencia al impacto según la norma ASTM D-256. Los valores correspondientes a dichas determinaciones se presentan en la Tabla

15 2.

- 18 -

La morfología de las partículas fue observada mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM), las muestras fueron previamente cortadas en ultramicrotomo criogénico y posteriormente teñidas con tetra-óxido de osmio, según la técnica ya ampliamente reportada por Kato (Kato, k. Polym. Eng. Sci. 7, 5 38, 1967), las fotografías se muestran en las Figuras 2 y 3.

Ejemplo 2 Producción de HIPS

Igual que el ejemplo 1 pero empleando 6% en peso de polibutadieno. La 10 morfología resultante se muestra en las Figuras 4 y 5, y los valores correspondientes a dichas determinaciones se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 3 Producción de ABS

15 En un reactor con capacidad de 1 galón, se adicionan 940 g (94% en peso) de una relación azeotrópica de monómero estireno (S) y acrilonitrilo (AN) (77.6 s/22.4 an), y 60 g (6% en peso) de un copolímero en bloques (SB) con composición S/B=30/70, 0.2% en peso de ter-dodecilmercaptano como agente de transferencia y 5% en peso de aceite mineral y se agitó a 45 rpm a temperatura 20 ambiente hasta la total disolución del elastómero. En ese momento se adicionó 0.025% en peso de peróxido de benzoílo (BPO) y se polimerizó a 80°C manteniendo la agitación constante en 60 rpm hasta la inversión de fases (25-30% en peso de conversión). El aditivo modificador de estructura se agregó antes de la inversión de fases, con la misma composición y en la misma dosificación del

- 19 -

ejemplo 1. Posterior a ésta se incorporó al sistema de reacción 0.1% en peso de perbenzoato de ter-butilo (PBTB) seguido del medio de suspensión. Este último consistió de 2 litros de agua, 1.8 g de alcohol polivinílico, 0.7 g de nonil fenol y 1.7 g de cloruro de sodio. La reacción de polimerización se continuó con una
5 velocidad de agitación de 650-700 rpm siguiendo un programa de rampas de temperatura-tiempo de 2 horas a 125°C y 2 horas a 145°C. Posteriormente el producto (perlas) fue filtrado, lavado y secado.

El material en forma de perlas se sometió a la técnica de moldeo por
10 compresión de la cual se obtuvieron probetas con dimensiones establecidas para pruebas mecánicas de resistencia al impacto según la norma ASTM D-256. Los valores correspondientes a dichas determinaciones se presentan en la Tabla 2.

La morfología de las partículas de hule fue observada mediante microscopia
15 electrónica de transmisión, las muestras previamente fueron cortadas en ultramicrotomo criogénico y posteriormente teñidas con tetra-óxido de osmio. Se observan las fotografías correspondientes en las Figuras 6 y 7; para el caso del ABS (ejemplo 3) la morfología resultante mediante el uso del aditivo de la invención es más uniforme, del tipo salami, con partículas ligeramente de
20 alrededor de 1-2 micras extendiendo a lo largo de la fase continua. Sin embargo puede apreciarse que los dominios de la fase continua son más amplios que las morfologías del HIPS con 6% de hule (Figuras 4 y 5) y la red continua de hule no observa del todo bien definida, lo cual explicar que en este sistema el aumento en

- 20 -

la resistencia al impacto sea menor (42.4%) que el sistema HIPS cuyo aporte en el impacto es de 64.2%.

Los valores correspondientes a las determinaciones de la resistencia al
5 impacto en los diferentes materiales producidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 descritos anteriormente, se presentan en las Tabla 2.

Tabla 2.- Formulaciones obtenidas, sus correspondientes blancos de referencia y resistencia al impacto.

Material	% en peso Hule	Tipo de hule	Resistencia al impacto (J/m)	
			Sin aditivo	Con aditivo
HIPS	8	Pb	70.53	150.6
HIPS	6	Pb	43.2	70.92
ABS	6	Copolímero Sb (30/70)	61.6	87.71

10

Los resultados mostrados en la Tabla 2 permiten llegar a las conclusiones siguientes:

- 15 i. Para un mismo contenido de hule, en el rango convencional de 8% en peso, un material HIPS muestra un incremento substancial en la resistencia al impacto entre una formulación sin el empleo del aditivo de la Tabla 1 de 70.53 a 150.6 J/m, esto es, un incremento del 113.53%.

- 21 -

- ii. Para un HIPS con un contenido reducido de hule de 6%, el incremento en la resistencia al impacto es del orden del 64.2%, suficiente para igualar la resistencia obtenida con la de un HIPS con un contenido convencional de hule del 8%.
- 5 iii. En el caso de una composición de ABS con un 6% de hule, se obtiene una mejora del 42.4% en la resistencia al impacto, de 61.6 en un ABS sin aditivo, a 87.71 en un ABS con el aditivo con la composición de la Tabla 1 y en una proporción como se describe en el ejemplo 3. El material así obtenido tiene una resistencia que sobrepasa la del HIPS
- 10 convencional.
- iv. Los dos primeros renglones de la Tabla 2 también muestran que se obtiene una resistencia al impacto de aproximadamente 71 J/m, cuando se produce un HIPS con un contenido de hule del 6% (lo que representa una reducción del 25% en el contenido de hule) con
- 15 respecto a un HIPS con un 8% de hule. Esto se traduce en un ahorro real en el consumo de hule para la producción de los polímeros.

La mejora considerable en la resistencia al impacto puede estar directamente relacionada con la morfología tipo salami desarrollada, en donde los

20 dominios de la fase elastomérica se encuentran bien definidos formando una red interpenetrada (Figuras 2 y 4) llegando a valores similares de resistencia al impacto con 8% de hule al utilizar el aditivo y reduciendo en un 25% la cantidad de hule, lo cual representa un ventaja importante no solamente en el ámbito técnico, sino también en el comercial.

- 22 -

La conclusión derivada del análisis de los resultados de los ejemplos, es que el empleo del aditivo modificador de estructura de la presente invención en la preparación de composiciones para la producción de materiales vinil-aromáticos resulta en una resistencia al impacto visiblemente mejorada, y con un impacto comercial que es también relevante.

Si bien los ejemplos permiten comprender mejor el objeto de la invención y reflejan la mejor forma de uso de la misma para algunas de las alternativas de procesos disponibles en el campo técnico para la producción de polímeros con alta resistencia al impacto, será evidente para un técnico con conocimientos en la materia que las enseñanzas de la presente invención pueden ser aplicadas a otros procesos, o bien, que los porcentajes señalados de las mezclas, pueden ser modificados dentro de los rangos convencionales, sin que esto pueda considerarse que sale del ámbito de la invención.

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito la invención, se considera como novedoso, y por tal motivo se reclama como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

5

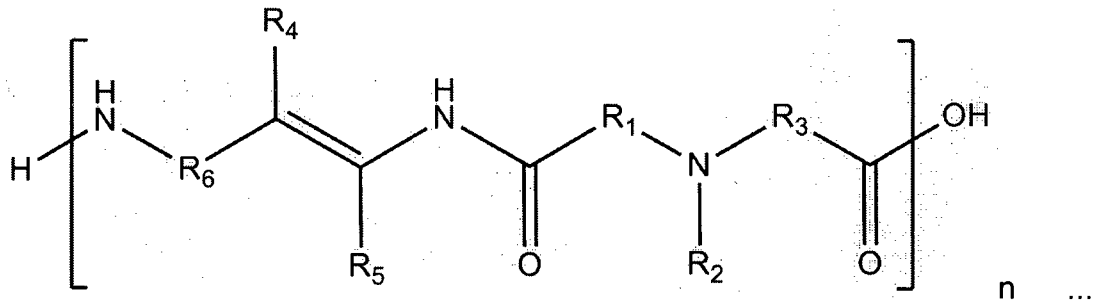
1. Una composición para producir materiales termoplásticos vinil aromáticos resistentes al impacto, caracterizada porque contiene:

a) entre 94.975 – 60% en peso de un monómero vinil aromático,

b) entre 5 – 35% en peso de un hule tal como un dieno conjugado o un copolímero basado en un dieno conjugado y un compuesto vinil aromático, y

10

c) entre 0.025 – 5% en peso de un aditivo modificador de estructura que tiene fórmula general:



15

(I)

en donde:

R₁, R₃ representa cada uno una cadena saturada o insaturada desde C₁ a C₁₈, siendo iguales o diferentes entre sí,

R₂, R₄, R₅ representa cada uno, hidrógeno, halógeno o una cadena carbonada desde C₁ a C₁₈, siendo iguales o diferentes entre sí,

20

- 24 -

siendo "n" un número entero igual o mayor a 1.

2. Una composición de conformidad con la reivindicación 1 caracterizada porque el aditivo modificador de estructura se adiciona sin mezclarse con
5 vehículos.
3. Una composición de conformidad con la reivindicación 1 caracterizada porque el aditivo modificador de estructura se adiciona como una mezcla con polímeros que comprenden a la familia de los compuestos vinil
10 aromáticos que comprenden a la familia de los éteres, ésteres, aminas y amidas.
4. Una mezcla del aditivo de conformidad con la reivindicación 3 caracterizada porque el aditivo se encuentra en una relación de desde
15 5/1 a 1/5 en peso.
5. Una composición de conformidad con la reivindicación 1 caracterizada porque el aditivo modificador de estructura se adiciona durante el intervalo de inversión de fases de la reacción.
20
6. Una composición de conformidad con la reivindicación 5 caracterizada porque el aditivo modificador de estructura se adiciona de una sola vez.

- 25 -

7. Una composición de conformidad con la reivindicación 5 caracterizada porque el aditivo modificador de estructura se adiciona en dosificaciones intermitentes.
- 5 8. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, donde el dieno conjugado se selecciona del grupo que comprende: 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, copolímeros en bloques lineales o radiales, en bloques perfectos o parcialmente aleatorizados del tipo SB, SBR, SBS, BSB o múltiples bloques (SB)_n, siendo S un polímero vinil
- 10 aromático, B un dieno conjugado y n un número entero, y donde la parte elastomérica puede ser parcial o totalmente hidrogenada.
9. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, donde la composición de los copolímeros en bloques puede variar entre 5/95 a
- 15 80/20 en peso y mezclas entre ellos, preferentemente copolímeros PS/PB con composición entre 30/70 a 20/80 en peso, pudiendo variar el peso molecular del copolímero en bloques en el intervalo de 100,000 a 450,000 g/mol.
- 20 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 donde el monómero vinil-aromático se selecciona de entre vinil tolueno, estireno, α -estireno, cloro-estireno, y mezclas entre sí o con otro monómero copolimerizable tal como; monómeros acrílicos, metacrílicos, acrilonitrilo y anhídrido maleico.

- 26 -

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el iniciador radicálico a emplear en la producción del material termoplástico vinil aromático es del tipo azo, peróxido o hidroperóxido, y preferentemente peróxidos mono o polifuncionales.

5

12. Una composición de conformidad con la reivindicación 1 donde el proceso para producir el termoplástico resistente al impacto es del tipo masa-suspensión, ya sea continuo o discontinuo.

10

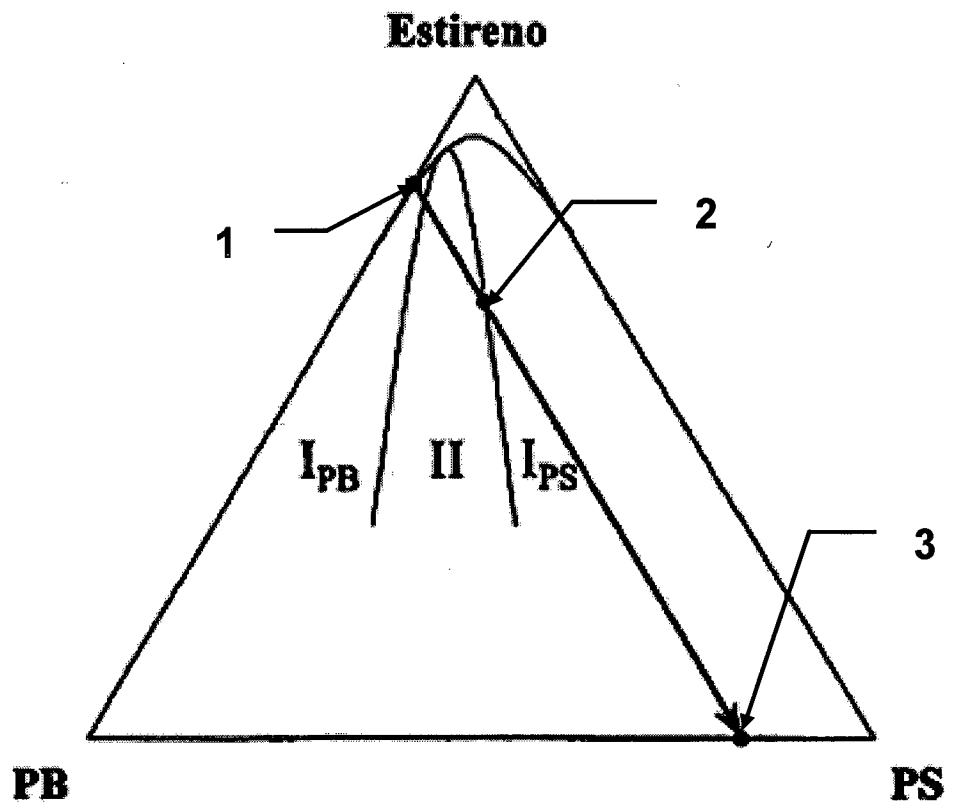


Fig. 1

2/7

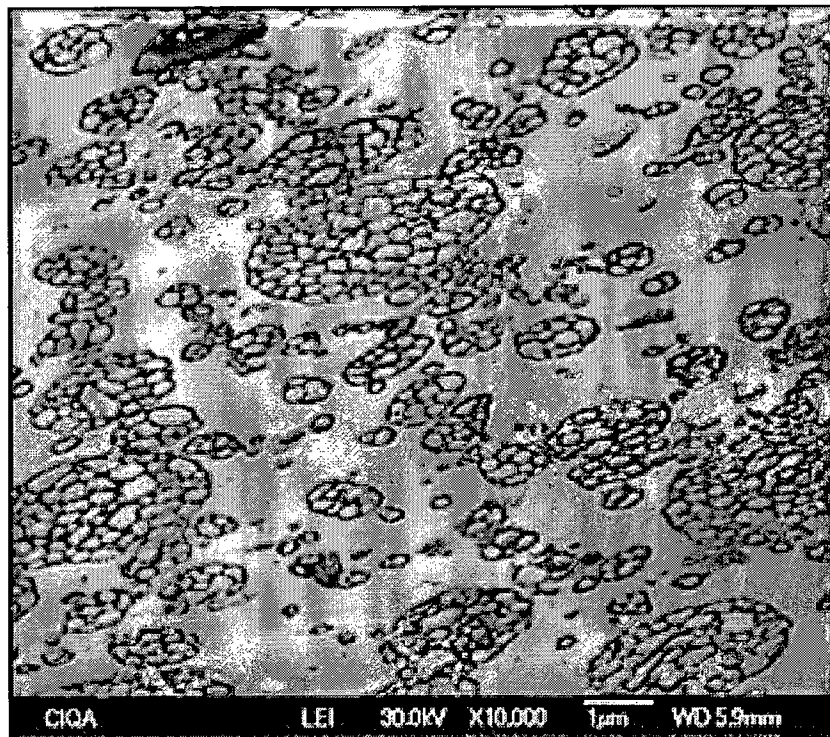


Fig. 2

3/7

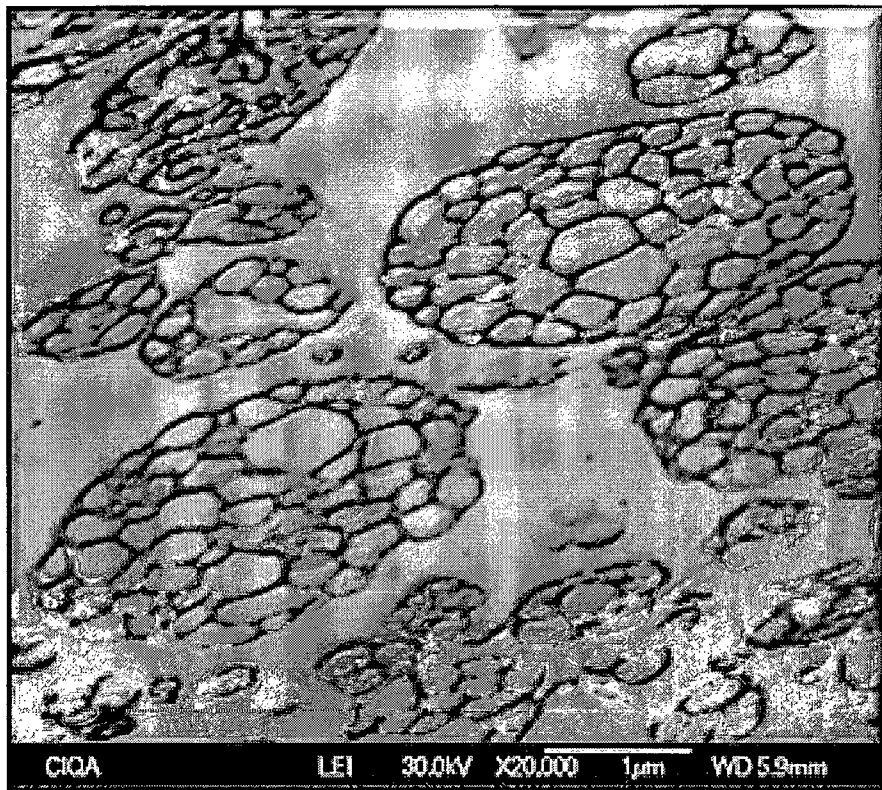


Fig. 3

4/7

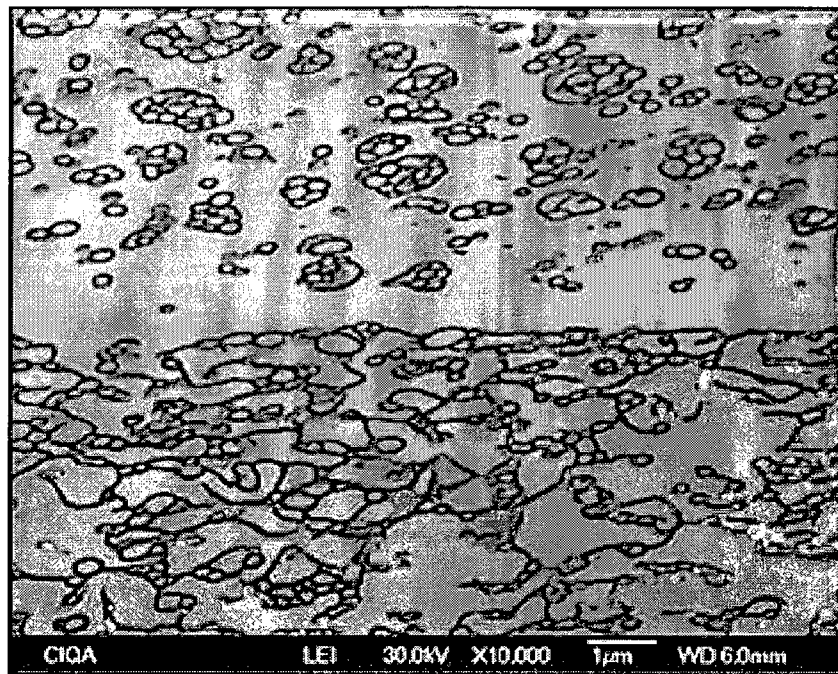


Fig. 4

5/7

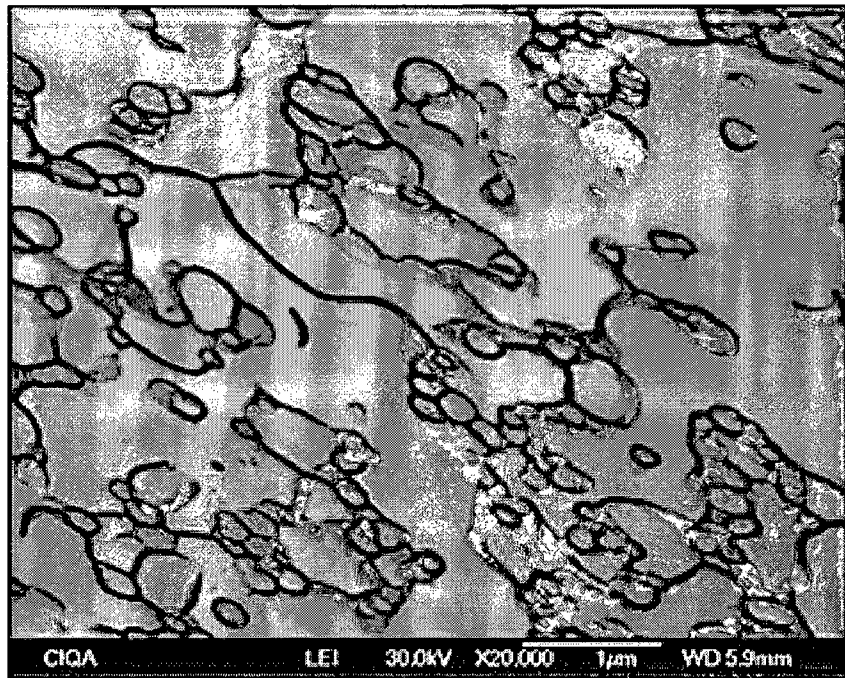


Fig. 5

6/7

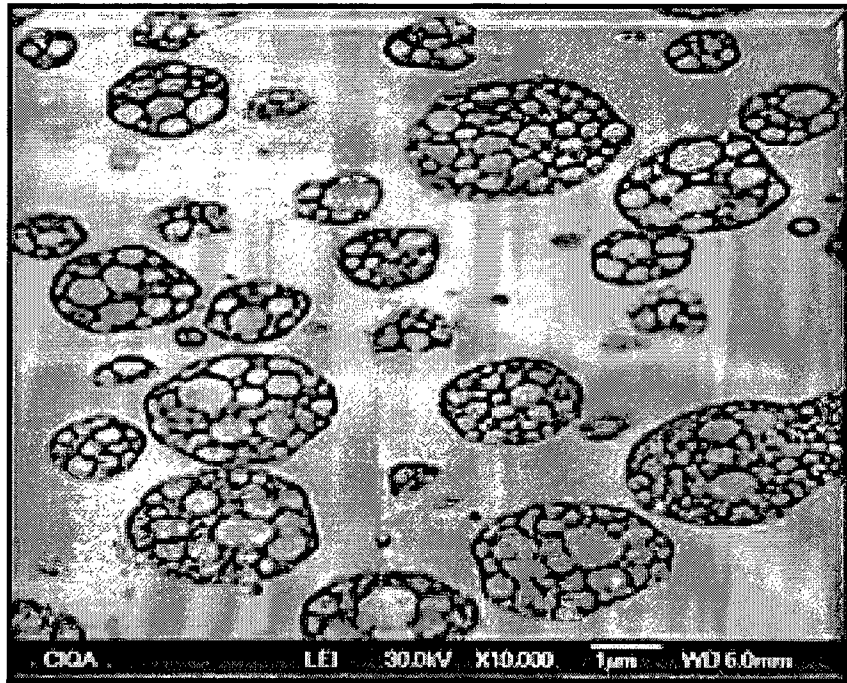


Fig. 6

7/7

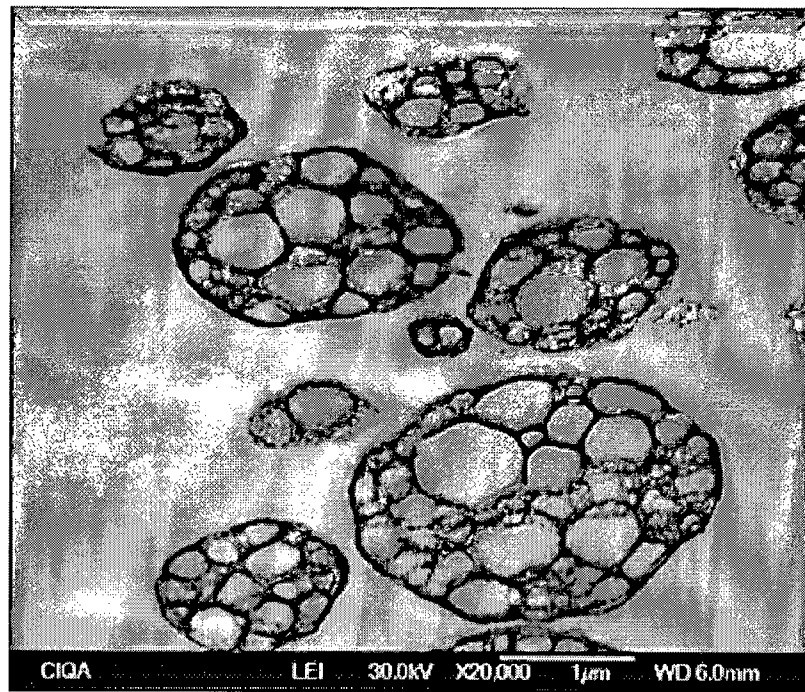


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/MX2010/000103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L, C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005005539 A1 (POLIMERI EUROPA S.P.A.) 20/01/2005, page 8, line15-page 12, line 18.	1-12
A	ES 2174648 T3 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 01/11/2002, Examples.	1-12
A	EP 0417310 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO. LTD.) 20/03/1991, page 4, line 23- page 5, line 33; Table 2.	1-12
A	US 4183878 A (SOLAR CHEMICAL CORPORATION) 15/01/1980, column 3, line 17-column 4, line 6.	1-12
A	CA 1112786 A1 (DOW CHEMICAL COMPANY) 17/11/1981, page, line 18- page, line 13.	1-12
A	US 4294937 A (SHELL OIL COMPANY) 13/10/1981, column 2, line 17-column 4, line 28.	1-12
A	US 2007142549 (FINA TECHNOLOGY)A1 21/06/2007, paragraph [0016].	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20/05/2011

Date of mailing of the international search report
(07/07/2011)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/MX2010/000103

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2005005539 A	20.01.2005	ITMI20031420 A CA2531748 A MXPA06000461 A EP1644440 A BRPI0411719 A CN1820049 A CN100482735 C RU2346964 C RU2005139637 A US2007149686 A US7906576 B JP2009513746 T	12.01.2005 20.01.2005 11.04.2006 12.04.2006 08.08.2006 16.08.2006 29.04.2009 20.02.2009 27.08.2006 28.06.2007 15.03.2011 02.04.2009
----- ES2174648 T	----- 01.11.2002	WO0032662 A DE19927125 A AU1654500 A EP1098917 A,B AT214715 T	----- 08.06.2000 08.06.2000 19.06.2000 16.05.2001 15.04.2002
----- EP0417310 A	----- 20.03.1991	WO9010656 A JP3007708 A JP7014989 B US5244977 A	----- 20.09.1990 14.01.1991 22.02.1995 14.09.1993
----- US4183878 A	----- 15.01.1980	NONE	-----
----- CA1112786 A	----- 17.11.1981	NONE	-----
----- US4294937 A	----- 13.10.1981	EP0021488 A,B JP56002310 A JP63029706 B JP1584867 C	----- 07.01.1981 12.01.1981 15.06.1988 31.10.1990
----- US2007142549 A	----- 21.06.2007	US7488774 B US2007142594 A WO2007078432 A CA2619003 A WO2007109167 A CA2642953 A EP1963373 A EP1996632 A CN101331152 A CN101405313 A CN101405313 B	----- 10.02.2009 21.06.2007 12.07.2007 12.07.2007 27.09.2007 27.09.2007 03.09.2008 03.12.2008 24.12.2008 08.04.2009 09.02.2011
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX2010/000103

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L51/04 (2006.01)

C08F279/02 (2006.01)

C08F279/04 (2006.01)

C08F287/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/MX2010/000103

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08L, C08F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	WO 2005005539 A1 (POLIMERI EUROPA S.P.A.) 20/01/2005, página 8, línea 15-página 12, línea 18.	1-12
A	ES 2174648 T3 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 01/11/2002, Ejemplos.	1-12
A	EP 0417310 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO. LTD.) 20/03/1991, página 4, línea 23-página 5, línea 33; Tabla 2.	1-12
A	US 4183878 A (SOLAR CHEMICAL CORPORATION) 15/01/1980, columna 3, línea 17-columna 4, línea 6.	1-12
A	CA 1112786 A1 (DOW CHEMICAL COMPANY) 17/11/1981, página 2, línea 18-página 6, línea 13.	1-12
A	US 4294937 A (SHELL OIL COMPANY) 13/10/1981, columna 2, línea 17-columna 4, línea 28.	1-12
A	US 2007142549 A1 (FINA TECHNOLOGY) 21/06/2007, párrafo [0016].	1-12

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
20/05/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
07 de julio de 2011 (07/07/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Bautista Sanz
N° de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/MX2010/000103

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2005005539 A	20.01.2005	ITMI20031420 A CA2531748 A MXPA06000461 A EP1644440 A BRPI0411719 A CN1820049 A CN100482735 C RU2346964 C RU2005139637 A US2007149686 A US7906576 B JP2009513746 T	12.01.2005 20.01.2005 11.04.2006 12.04.2006 08.08.2006 16.08.2006 29.04.2009 20.02.2009 27.08.2006 28.06.2007 15.03.2011 02.04.2009
----- ES2174648 T	----- 01.11.2002	WO0032662 A DE19927125 A AU1654500 A EP1098917 AB AT214715 T	----- 08.06.2000 08.06.2000 19.06.2000 16.05.2001 15.04.2002
----- EP0417310 A	----- 20.03.1991	WO9010656 A JP3007708 A JP7014989 B US5244977 A	----- 20.09.1990 14.01.1991 22.02.1995 14.09.1993
----- US4183878 A	----- 15.01.1980	NINGUNO	-----
----- CA1112786 A	----- 17.11.1981	NINGUNO	-----
----- US4294937 A	----- 13.10.1981	EP0021488 A,B JP56002310 A JP63029706 B JP1584867 C	----- 07.01.1981 12.01.1981 15.06.1988 31.10.1990
----- US2007142549 A	----- 21.06.2007	US7488774 B US2007142594 A WO2007078432 A CA2619003 A WO2007109167 A CA2642953 A EP1963373 A EP1996632 A CN101331152 A CN101405313 A CN101405313 B	----- 10.02.2009 21.06.2007 12.07.2007 12.07.2007 27.09.2007 27.09.2007 03.09.2008 03.12.2008 24.12.2008 08.04.2009 09.02.2011
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08L51/04 (2006.01)
C08F279/02 (2006.01)
C08F279/04 (2006.01)
C08F287/00 (2006.01)