



(51) МПК

C08F 279/02 (2006.01)*C08F 279/04* (2006.01)*C08L 51/04* (2006.01)*C08L 55/02* (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011127683/04, 10.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
16.12.2008 IT MI2008A002224

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2013 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.02.2014 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 03/011928 A1, 13.02.2003. US 6706814
B2, 16.03.2004. WO 2006/063719 A1, 22.06.2006.
WO 2004/072172 A2, 26.08.2004. GB 1027326 A,
27.04.1966. JP 05247149 A, 24.09.1993. WO
2005/005539 A1, 20.01.2005. EP 0277687 A2,
10.08.1988. JP 05255458 A, 05.10.1993. JP
05194676 A, 03.08.1993. WO 2005/100425 A1,
27.10.2005. US 4639494 A, 27.01.1987. US
3487127 (см. прод.)(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.07.2011(86) Заявка РСТ:
EP 2009/008861 (10.12.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/069515 (24.06.2010)

Адрес для переписки:

191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову,
рег.№ 9

(72) Автор(ы):

**КАСАЛИНИ Алессандро (ИТ),
КЬЕЦЦИ Леонардо (ИТ),
РОССИ Анна Грациа (ИТ),
СОДДУ Лука (ИТ)**

(73) Патентообладатель(и):

Полимери Эуропа С.п.А. (ИТ)**(54) УСИЛЕННЫЙ КАУЧУКОМ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИЙ (СО) ПОЛИМЕР,
ОБЛАДАЮЩИЙ ОПТИМАЛЬНЫМ СОЧЕТАНИЕМ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И ВЫСОКОГО БЛЕСКА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к усиленному
каучуком винилароматическому (со) полимеру,
способу его получения и применению такого
полимера. Винилароматический (со) полимер,
усиленный каучуком, содержит полимернуюматрицу и фазу каучука, состоящую из
диенового каучука, диспергированного и/или
привитого к полимерной матрице. Указанную
фазу каучука выбирают из по меньшей мере
одного каучука из: (i) линейного диенового
каучука состоящего из полибутадиена с

вязкостью раствора от 40 до 70 сП, измеренной в растворе этого каучука в количестве 5 мас.% в стироле при температуре 25°C; содержанием 1,2-винила от 5 до 35 мас.% и содержанием 1,4-цис звеньев от 20 до 85 мас.%; (ii) диенового каучука частично радиальной структуры с вязкостью раствора менее 70 сП, в котором на конце до 15 мас.% предпочтительно от 1 до 12 мас.% полимерных цепей присоединен чегырехфункциональный связующий агент, чтобы образовать радиальную концевую структуру цепей линейного диенового каучука; (iii) трехцепочечного диенового каучука с вязкостью раствора менее 70 сП, т.е. линейного диенового каучука, состоящего из

полибутадиена, с вязкостью раствора от 40 до 70 сП, измеренной в растворе этого каучука в количестве 5 мас.% в стироле при температуре 25°C; содержанием 1,2 винила от 5 до 35 мас.% и содержанием 1,4-цис звеньев от 20 до 85 мас.%, соединенного с трехфункциональным связующим агентом; (iv) смеси линейных диеновых каучуков (i) и диеновых каучуков (v) радиальной структуры при максимальном отношении между ними (i)/(v) от 99,5/0,5 до 85/15 с вязкостью раствора менее 70 сП. Технический результат - получение винилароматических (со)полимеров, усиленных каучуком для изготовления изделий с высоким блеском и механическими свойствами. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 10 пр.

(56) (продолжение):

A, 30.12.1969. US 3309422 A, 14.03.1967. GB 1199672 A, 22.07.1970. RU 2142475 C1, 10.12.1999. RU 2161164 C2, 27.12.2000. US 4524180 A, 18.06.1985. JP 06166729 A, 14.06.1994.

RU 2 5 0 6 2 7 8 C 2

RU 2 5 0 6 2 7 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 279/02 (2006.01)*C08F 279/04* (2006.01)*C08L 51/04* (2006.01)*C08L 55/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011127683/04, 10.12.2009**(24) Effective date for property rights:
10.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
16.12.2008 IT MI2008A002224(43) Application published: **27.01.2013 Bull. 3**(45) Date of publication: **10.02.2014 Bull. 4**(85) Commencement of national phase: **18.07.2011**(86) PCT application:
EP 2009/008861 (10.12.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/069515 (24.06.2010)

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu, reg.№ 9**

(72) Inventor(s):

**KASALINI Alessandro (IT),
K'ETsTsI Leonardo (IT),
ROSSI Anna Gratsia (IT),
SODDU Luka (IT)**

(73) Proprietor(s):

Polimeri Ehuropa S.p.A. (IT)**(54) RUBBER-REINFORCED VINYL AROMATIC (CO)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymer, a method for production thereof and use of such a polymer. The rubber-reinforced vinyl-aromatic (co)polymer contains a polymer matrix and a rubber phase consisting of diene rubber which is dispersed and/or grafted to the polymer matrix. Said rubber phase is selected from at least one rubber from: (i) linear diene rubber consisting of polybutadiene with solution viscosity from 40 to 70 cP, measured in a solution of said rubber in amount of 5 wt % in styrene at temperature of 25°C; content of 1,2-vinyl from 5 to 35 wt % and content of 1,4-cis links from 20 to 85 wt %; (ii) diene rubber with a partially radial structure with solution viscosity of less than 70 cP, wherein at the end, up to 15 wt %, preferably from 1 to 12 wt %, of the polymer chains a

tetrafunctional binding agent is attached in order to form a radial terminal structure of the chains of the linear diene rubber; (iii) trifunctional diene rubber with solution viscosity of less than 70 cP, i.e., linear diene rubber consisting of polybutadiene with solution viscosity from 40 to 70 cP, measured in a solution of said rubber in amount of 5 wt % in styrene at temperature of 25°C; content of 1,2 vinyl from 5 to 35 wt % and content of 1,4-cis links from 20 to 85 wt %, bonded with the trifunctional binding agent; (iv) mixture of linear diene rubber (i) and diene rubber (v) with a radial structure with maximum ratio (i)/(v) from 99.5/0.5 to 85/15 with solution viscosity of less than 70 cP.

EFFECT: obtaining rubber-reinforced vinyl aromatic (co)polymers for making articles with high lustre and mechanical properties.

7 cl, 1 tbl, 10 ex

Настоящее изобретение относится к усиленному каучуком винилароматическому (со) полимеру, обладающему оптимальным сочетанием физико-механических свойств и высокого блеска.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к винилароматическому (со) полимеру, усиленному диеновым каучуком, обладающему оптимальными физико-механическими свойствами, такими как ударная прочность, модуль упругости при растяжении, предел текучести, предел прочности при растяжении, в сочетании с высоким блеском.

В описании настоящего изобретения и формуле изобретения термины каучук и эластомер следует считать синонимами. Вся информация, представленная здесь, считается предпочтительной, даже если не указано прямо.

Винилароматические (со) полимеры, усиленные каучуком, в частности диеновым каучуком, например, полибутадиеном, представляют собой хорошо известную группу конструкционных полимеров, известных на рынке и широко описанных в литературе. Конкретными примерами таких (со) полимеров являются, например, сополимеры стирола и акрилонитрила, содержащие частицы полибутадиена, диспергированные в полимерной матрице, в основном известные как смолы ABS, и ударопрочный полистирол, в основном известный как HIPS, включающий непрерывную фазу полистирола, в котором диспергированы частицы каучука, например, частицы полибутадиена.

Известно, что поверхностный блеск винилароматических (со) полимеров, усиленных частицами каучука, можно улучшить путем снижения размеров частиц каучука до величины ниже 1 мкм. Такие условия можно получить увеличением усилия сдвига в ходе реакции полимеризации. Усилие сдвига упрощенно означает силу трения, прилагаемую посредством перемешивания смеси. Чем больше эта сила, тем меньше получаемый диаметр частиц каучука. Поскольку усилие сдвига связано с числом оборотов мешалки в реакторе для полимеризации, эта характеристика является средством, с помощью которого можно осуществлять изменения в определенных пределах, ограниченных мощностью двигателя.

Другим параметром, который можно использовать для регулирования размеров частиц каучука, диспергированных в матрице, является снижение вязкости раствора диенового каучука, используемого для получения винилароматических (со) полимеров. Однако, поскольку диеновый каучук, например, такой как полибутадиен, должен обладать достаточной вязкостью для транспортировки и упаковки, чтобы избежать явления «хладотекучности», на сегодняшний день считается практически невозможным получение усиленного винилароматического (со) полимера с высоким блеском, используя в качестве каучука линейный полибутадиеновый гомополимер низкой вязкости сам по себе.

В уровне техники известны следующие примеры, в которых описано получение ABS, обладающих улучшенными эстетическими свойствами (блеском), в которых используют диеновые каучуки, такие как, например, полибутадиен, которые модифицированы для снижения вязкости в растворе и которые подходят для получения ABS сополимеров с улучшенными эстетическими свойствами.

В US 4421895 описано применение при получении ABS диенового каучука с вязкостью раствора в количестве 5 масс.% в стироле при температуре 25°C, равной или меньше 80 мП. В частности, диеновый каучук, предложенный в данном патенте, является линейным бутадиенстирольным блоксополимером. Используя этот тип каучука, получают частицы каучука, диспергированные в матрице, имеющие размер

менее 0,7 мкм, и впоследствии получают ABS с высокими эстетическими свойствами (блеском).

Однако улучшения поверхностного блеска, получаемого с использованием линейных бутадиенстирольных блочных полимеров, достигают в ущерб другим физико-механическим свойствам, в частности, ударной прочности. Чтобы улучшить указанное свойство при сохранении поверхностного блеска практически неизменным, в US 4524180 описано получение ABS с использованием смеси диенового каучука (полибутадиена) и линейного бутадиенстирольного блоксополимера с низкой вязкостью, при измерении в растворе в количестве 5 масс.% в стироле при температуре 25°C.

В US 4587294, US 4639494 и EP 277687 описано применение каучука звездообразной структуры или радиальной структуры с низкой вязкостью, при измерении в растворе в количестве 5 масс.% в стироле при температуре 25°C, для получения ABS с улучшенным поверхностным блеском. Каучук радиальной структуры или звездообразной структуры получают посредством хорошо известных способов синтеза, используя алкогольаты лития в качестве инициаторов анионной полимеризации бутадиена, сначала получая линейный полимер с активными концевыми группами цепи, несущими отрицательный заряд и Li^+ в качестве противоиона, и впоследствии добавляя связующий агент, такой как, например, тетрагидрид кремния, способный вступать в реакцию с указанными концевыми группами цепи и связывать различные полимерные цепи с атомом кремния. Каучуки звездообразной или радиальной структуры позволяют получать сополимеры с улучшенным блеском, относительно других известных каучуков на основе диена, обладающих такими же физико-механическими свойствами, но их недостатком является более сложный способ получения.

Неожиданно было установлено, что возможно получение винилароматических (со) полимеров, обладающих улучшенным блеском с такими же физико-механическими свойствами, с использованием диенового каучука в качестве усиливающего эластомера. Благодаря использованию линейных диеновых каучуков, обладающих вязкостью (измеренной в растворе при 5 масс.% в стироле), равной (или выше) вязкости полибутадиенстирольных блочных (со) полимеров или каучуков радиальной структуры, т.е. диеновых каучуков, структурированных как описано ниже, фактически получают диспергированные частицы каучука меньших размеров и, таким образом, конечные полимеры с улучшенными эстетическими свойствами, обладающие такими же механическими свойствами.

Таким образом, цель настоящего изобретения относится к усиленному каучуком винилароматическому (со) полимеру, включающему полимерную матрицу и фазу каучука, состоящую из диенового каучука, диспергированного и/или привитого к полимерной матрице, где указанная фаза каучука выбрана из по меньшей мере одного каучука из:

(i) линейного диенового каучука с вязкостью раствора менее 70 сП, предпочтительно от 40 до 60 сП;

(ii) диенового каучука частично радиальной структуры с вязкостью раствора менее 70 сП, предпочтительно от 40 до 60 сП, в котором на концах до 15 масс.%, предпочтительно от 1 до 12 масс.% полимерных цепей присоединен четырехфункциональный связующий агент (неограничивающим примером является тетрагидрид кремния), чтобы образовывать концевую радиальную структуру указанных цепей линейного диенового каучука;

(iii) трехцепочечного диенового каучука, обладающего вязкостью раствора менее 70 сП, предпочтительно от 40 до 60 сП, т.е. линейного диенового каучука, соединенного с трехфункциональным связующим агентом (неограничивающим примером является метилтрихлорсилан с отношением Si:Li равным 1:3);

(iv) смеси линейных диеновых каучуков (i) и диеновых каучуков (v) радиальной структуры при максимальном отношении между ними (i)/(v) от 99,5/0,5 до 85/15.

Радиальные диеновые каучуки (v) могут представлять собой промышленно выпускаемые полибутадиеновые каучуками радиальной структуры.

Диеновый каучук (i), (ii), (iii) или (iv), используемый в винилароматическом (со) полимере по настоящему изобретению, может быть натуральным или синтетическим. Подходящими синтетическими каучуками являются каучуки, состоящие из полимера 1,3-сопряженного диена, содержащего от 4 до 6 атомов углерода, и в частности, полибутадиен, полибутадиен с высоким и средним содержанием цис-звеньев, полиизопрен.

Особенно предпочтительным является полибутадиен, обладающий:

- вязкостью раствора от 40 до 70 сП, предпочтительно от 40 до 60 сП, измеренной в растворе этого каучука в количестве 5 масс.% в стироле при температуре 25°C;

- содержанием 1,2 винила от 5 до 35%, предпочтительно от 7 до 14 масс.%;

- содержанием 1,4-цис звеньев от 20 до 85%, предпочтительно от 25 до 45 масс.%, и

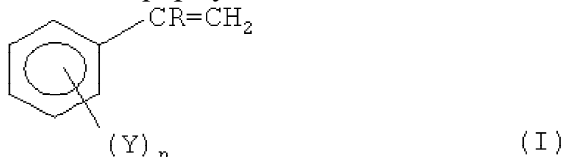
- молекулярной структурой одного из каучуков в (i), (ii), (iii) или (iv).

Этот тип полибутадиена получают с помощью анионной полимеризации бутадиена в растворе алифатических или циклоалифатических растворителей или их смеси, с использованием литийалкильных инициаторов. Полимеризацию можно осуществлять в реакторах периодического действия или в реакторах непрерывного действия; в реакторах периодического действия инициатор, обычно состоящий из первичного или вторичного бутиллития, добавляют в реакционную смесь, состоящую из растворителя и мономера, введенного в таком количестве, что общее количество твердой фазы в конце полимеризации составляет не более 20 масс.%; специалистам в данной области известно, что указанную реакцию можно осуществлять в присутствии оснований Льюиса в большем или меньшем количестве, в зависимости от содержания винила или 1,2 звеньев, которое должно присутствовать в полимерной цепи. Эфиры являются наиболее широко используемыми основаниями Льюиса, в частности тетрагидрофуран, которые уже в количестве 100 ppm (частей на миллион) относительно растворителя позволяет значительно ускорить реакцию, сохраняя содержание звеньев винила на уровне <12%, при большем количестве ТГФ микроструктура постепенно изменяется до содержания винильных звеньев более 40% на количество ТГФ, равное 5000 ppm. Однако высокое содержание винильных звеньев, является необязательным, если не вредным для использования полибутадиена в области модификации пластмасс; предпочтительно, содержание этих звеньев не превышает величины 15%, даже если для более высокой эффективности прививки возможно использовать полибутадиен с более высоким содержанием 1,2 звеньев. Также специалистам в данной области техники известно, что реакции, осуществляемые в отсутствие эфиров или трет-аминов являются достаточно быстрыми, чтобы гарантировать полную полимеризацию мономера за промежуток времени не более 1 ч при конечной температуре не выше 120°C и, в любом случае, их регулируют с помощью начальной температуры реакционной смеси, которая не может быть ниже 35-40°C, чтобы избежать недостаточно быстрого начала реакции и несовместимости с обычными производственными циклами. Реактор может быть оборудован охлаждающими

рубашками, однако они являются не очень эффективными из-за неблагоприятного отношения поверхность/объем обычных промышленных реакторов, объем которых никогда не бывает менее 20 м^3 ; более эффективное регулирование температуры обеспечивают посредством частичного выпаривания растворителя, который конденсируют и впоследствии подают в реактор; такой тип реактора, называемый «кипящим реактором», весьма эффективен для регулирования температуры реактора, и в известном уровне техники представлен наилучший способ эффективного ограничения естественного увеличения температуры вследствие теплоты полимеризации бутадиена. Осуществление полимеризации в реакторе периодического действия приводит к образованию полимера, который перед возможным добавлением связующего агента имеет мономодальное молекулярно-массовое распределение, при котором отношение между среднемассовой молекулярной массой (M_w) и среднечисленной молекулярной массой (M_n) очень близко к 1 и обычно составляет от 1 до 1,2. С другой стороны, осуществление полимеризации в реакторе непрерывного действия, в реакторе типа КРНП (корпусной реактор с непрерывным перемешиванием), или непрерывно в нескольких реакторах типа КРНП, соединенных последовательно, приводит к образованию полимера с мономодальным молекулярно-массовым распределением, при котором отношение M_w/M_n составляет от 1,8 до 2,5; полимер в обоих случаях в конце полимеризации является линейным и содержит все еще активные концевые группы цепи. Эти концевые группы цепи состоят из полибутадиен-литиевых фрагментов. Возможное добавление протогенного агента (например, спирта) или галогенпроизводной кремния, в которой соотношение между галогеном и кремнием равно 1 (неограничивающим примером является триметилхлоросилан ТМХС), приводит к обрыву бутадиен-литиевой концевой группы цепи и обеспечивает линейную макроструктуру молекулы. С другой стороны, добавление многофункционального вещества, способного вступать в реакцию с активными концевыми группами, приводит к образованию разветвленной макроструктуры, отличающейся тем, что она содержит узел, из которого выходит ряд ответвлений, обладающих такой же функциональностью, как используемое полифункциональное вещество. В качестве неограничивающего примера, специалистам в данной области известно применение тетрахлорида кремния, который при добавлении в реакционную среду в отношении $\text{Si}:\text{Li}=1:4$ приводит к образованию полимера радиальной структуры, который при получении полимера в реакторе периодического действия, содержит четыре ответвления одинаковой длины, тогда как в случае полимера, полученного в непрерывном процессе, четыре ответвления различны. С другой стороны, если отношение $\text{Si}:\text{Li}$ меньше 1:4, получают частично радиальные структуры (ii). Если трехфункциональное соединение кремня используют в качестве связующего агента (неограничивающим примером является метилтрихлоросилан), получают трехцепочечный диеновый каучук (iii). Обычный способ получения полибутадиена впоследствии включает, после добавления пары антиоксидантов, состоящей из первичного антиоксиданта фенольного типа и вторичного антиоксиданта, обычно органического соединения трехвалентного фосфора, удаление растворителя, выполняемое посредством совместного действия воды и пара в перемешиваемых емкостях. В результате получают суспензию гранул каучука в воде из которой, после высушивания на сетках, каучук подают в секцию сушки, состоящую из двух механических экструдеров. В первом экструдере (шнековый пресс) осуществляют операцию сжатия, в результате которой устраняют большую часть воды через боковые прорези экструдера, тогда как полную сушку осуществляют

во втором экструдере (расширитель), в котором каучук, подвергаемый механическому воздействию, нагревают до температуры 160-180°C. Часть пара удаляют через отверстие (воздушный клапан), расположенное на конце экструдера, тогда как часть удаляют на выходе из головки. Затем гранулы каучука перемещают с помощью лент или других средств перемещения к упаковочной машине, в которой их упаковывают. Природа полибутадиена (ненасыщенный каучук) требует тщательного контроля условий финишной обработки, поскольку специалисты в данной области осведомлены о сложностях, возникающих из-за образования комков нерастворимых веществ (гелей), который обычно образуются в зоне финишной обработки. Эти гели вызывают ухудшение качества каучука, предназначенного для применения в области модификации пластмасс, из-за образования значительных поверхностных дефектов. Таким образом необходимо уделять значительное внимание определению условий финишной обработки полибутадиена с вытекающей из этого необходимостью осуществления ряда анализов процесса и контроля изделия.

Полимерная матрица усиленных каучуком (со) полимеров по настоящему изобретению может представлять собой (со) полимер, полученный из одного или более винилароматических мономеров или (со) полимер, полученный из одного или более винилароматических мономеров и одного или более сомономеров, например, акриловых сомономеров. Термин винилароматический мономер, как используют в описании и формуле изобретения, включает этилен-ненасыщенные соединения с основной формулой:



где R представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, n равно нулю или является целым числом от 1 до 5 и Y представляет собой галоген или алкильный радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода.

Примерами винилароматических мономеров по представленной выше основной формуле являются стирол, α-метилстирол, метилстирол, этилстирол, бутилстирол, диметилстирол, моно-, три-, тетра- и пента-хлорстирол, бромстирол, метоксистиро́л, ацетоксистиро́л и т.д. Предпочтительными винилароматическими мономерами являются стирол и/или α-метилстирол.

Винилароматические мономеры основной формулы (I) можно использовать по отдельности или в смеси до 50 масс.% с другими сополимеризуемыми мономерами. Примерами таких мономеров являются (мет)акриловая кислота, алкиловые эфиры C1-C4 (мет)акриловой кислоты такие как метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, изопропилакрилат, бутилакрилат, амиды и нитрилы (мет)акриловой кислоты, такие как акриламид, метакриламид, акрилонитрил, метакрилотирил, бутадиен, этилен, дивинилбензол, малеиновый ангидрид, и т.д. Предпочтительными сополимеризуемыми мономерами являются акриловые мономеры, такие как акрилонитрил и метилметакрилат. Количество винилароматического мономера и акрилового мономера, используемое для получения сополимера, изменяется в зависимости от требуемых физико-механических свойств винилароматического сополимера, усиленного полученным каучуком. Количество акрилового мономера обычно составляет от 5 до 45 масс.%, предпочтительно, от 15 до 35 масс.% и, соответственно, количество винилароматического мономера составляет от 95 до 55 масс.%, предпочтительно, от 85 до 65 масс.%, относительно общей массы сополимера

из винилароматического мономера и акрилового мономера. Количество диенового каучука (i), (ii), (iii) или (iv) в усиленном каучуком (co) полимере обычно составляет от 4 до 30 масс.%, предпочтительно, от 6 до 25 масс.%, относительно общей массы (co) полимера.

Усиленный каучуком (co) полимер по настоящему изобретению может быть получен любым традиционным способом, используемым для получения сшитых ударопрочных сополимеров, таким как полимеризация в массе, полимеризация в растворе, полимеризация в эмульсии и суспензионная полимеризация в массе.

Образцы, полученные из (co) полимера по настоящему изобретению обладают блеском выше 85 при температуре 60°C.

Далее представлены иллюстративные примеры для лучшего понимания настоящего изобретения и его воплощений, которые не следует считать ограничивающими.

Определение характеристик синтезированных полимеров

1. Определение вязкости в стирольном растворе

Метод включает приготовление раствора полибутадиена в стироле в количестве 5 масс.% и последующее измерение вязкости при температуре 25°C с использованием капиллярной трубки Cannon Fenske, размеры которой необходимо выбирать так, чтобы время элюирования было не слишком малым и не слишком большим. В случае исследуемых полимеров используют Модель 300, действующую в диапазоне 50-250 сПз.

2. Определение среднемассовой молекулярной массы SAN матрицы

Определение среднемассовой молекулярной массы SAN матрицы осуществляли на оборудовании для хроматографии, состоящим из системы дегазатора, насоса, инжектора: WATERS Alliance 2695, комплекта колонок Phenogel (300×7,6 мм) по 5 мкм, пористостью 106, 105, 104, 103 Е, детектора дифференциального показателя преломления Waters 410, детектора УФ Waters 2487; программное обеспечение для хроматографического анализа: Millenium 32 version 3,2 (Waters).

3. Определение структуры фазы каучука, диспергированного в ABS

Размеры и морфологию фазы каучука, диспергированного в SAN матрице, определяли с помощью ТЭМ (трансмиссионной электронной микроскопии) по методике, описанной F.Lenz, A. Wiss - Mikroskopie 63, 1956, page 56. Морфологию частиц каучука определяли с помощью визуального осмотра микрофотографий, и определение характеристик различных структур осуществляли в соответствии с классификацией, описанной в «Teilchenbildung bei der Herstellung von Kautschukmodifiziertem Polystyrol» Adolf Echte 58/89 (1977), page 175-198, и в EP 716644. Для расчета статистического параметра средней величины объемного диаметра OD частиц использовали следующую формулу:

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

где D_i представляет собой диаметр i -ой частицы, тогда как для расчета процентного содержания частиц типа «ядро-оболочка» или «смешанной» структуры (лабиринтной или по типу структуры головного мозга) использовали стереологический метод, описанный C.Maestrini et al. Journal of Material Science, Vol.27, 1992, page 5994. ТЭМ анализ осуществляли на трансмиссионном электронном микроскопе Philips CM120.

4. Другие свойства

Концентрацию остаточного стирольного мономера и акрилонитрила, и других летучих органических веществ определяли с помощью газовой хроматографии.

Концентрацию полибутадиена в ABS определяли с помощью йодометрического титрования в соответствии с методикой, описанной Wijs, Berichte, 1898, Vol.31, page 750;

Содержание гелевой фазы (после термического сшивания каучука) и показатель набухания (без термического сшивания каучука) определяли с помощью теста Раффинга (Ruffing), описанного в US 4214056.

Показатель текучести расплава (ПТР) измеряли в соответствии со стандартной методикой ASTM D 1238 при температуре 200°C, массе 5 кг.

Величину прочности при изгибе по Изоду на образцах с надрезом (на образцах полученных инжекционным формованием) определяли в соответствии со стандартной методикой ISO 180/1A - ISO 179 (величины выражены в виде кДж/м²). Другой параметр, относящийся к ударной вязкости материалов, определяют по методике сбрасывания шарика, в соответствии со стандартным методом ISO 6603/2 по образцам, имеющим две различные толщины (2 мм и 3 мм).

Прочность на разрыв (предел текучести, удлинение соответствующее пределу текучести, предел прочности при разрыве, удлинение при разрыве, модуль упругости при растяжении) и прочность на изгиб (максимальная нагрузка, модуль упругости) измеряли на образцах, полученных инжекционным формованием, в соответствии со стандартными методиками ISO 527, ISO 178, и выражали в МПа, за исключением удлинения, соответствующего пределу текучести, и удлинения при разрыве, которые выражены в процентах.

Блеск материала определяли в соответствии со стандартной методикой ASTM D 523 при двух углах считывания (20 и 60°C) с использованием прибора для измерения блеска Dr. Lange. Измерения осуществляли на образцах трех стадий, полученных инжекционным формованием, при измерении в зоне считывания равной: 95 мм×75 мм×3 мм. Условия формования испытываемых образцов были следующие: температура плавления 220°C и температура формы 35°C.

Пример 1

3,6 кг линейного полибутадиена (i) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=44 сПз, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Tx22E50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5), подавали в первый РИВ (реактор идеального вытеснения) реактор, оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 2

3,6 кг диенового каучука (ii) частично радиальной структуры (с содержанием разветвленных концевых групп 10 масс.%) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=45 сП, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, в котором выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 3

3,6 кг трехцепочечного диенового каучука (iii) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=42 сП, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 4

3,4 кг линейного полибутадиена (i) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=44 сПз, 0,2 кг полибутадиена радиальной структуры с вязкостью раствора при 5% в

стироле (SM)=209 сП, перемешанные в виде смеси (iv) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=59 сП, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Tx22E50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, в котором выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 5

3,2 кг линейного полибутадиена (i) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=44 сП, 0,4 кг полибутадиена радиальной структуры с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=209 сП, перемешанные в виде смеси (iv) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=65 сП, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Tx22E50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, в котором выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г трансферного агента н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Базовый пример 6

3,6 кг полибутадиена SOL B 183 (модифицированный полибутадиен, содержащий 10 масс.% стирола, выпускаемый Polimeri Europa; вязкость раствора при 5% в

стироле (SM)=30 сП), 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-
 5 бутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный
 10 мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор,
 15 также оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления
 20 непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 7 (сравнительный)

3,6 кг полибутадиена INTENE P30 (четырёхцепочечный полибутадиен,
 25 выпускаемый Polimeri Europa; вязкость раствора при 5% в стироле (SM)=45 сП), 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при
 30 температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный
 35 мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор,
 40 также оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления
 45 непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 8 (сравнительный)

3,6 кг диенового каучука (ii) частично радиальной структуры (с содержанием разветвленных концевых групп 25 масс.%) с вязкостью раствора при 5% в
 50 стироле (SM)=65 сП, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л,

оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(третбутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

5 Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой
10 сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

15 Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое под вакуумом при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный
20 продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 9 (сравнительный)

2,7 кг линейного полибутадиена (i) с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=44 сПз, 0,9 кг полибутадиена радиальной структуры с вязкостью раствора при 5% в стироле (SM)=209 сП, перемешанные в виде смеси (iv) с вязкостью раствора при 5% в
25 стироле (SM)=85 сП, 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-
30 бутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой
35 сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем
40 температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный
45 полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Пример 10 (сравнительный)

3,6 кг полибутадиена INTENE 40 (линейный полибутадиен, произведенный Polimeri Eugora; вязкость раствора при 5% в стироле (SM)=95 сП), 20 г антиоксиданта ANOX PP 18 в 21,8 кг стирольного мономера и 7,6 кг этилбензола растворяли в автоклаве периодического действия объемом 60 л, оборудованном регулятором температуры и
50 системой перемешивания, перемешивая в течение 5 ч при температуре 85°C. Затем

добавляли 12,4 г инициатора 1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексана (Тх22Е50).

Таким образом полученный раствор после смешивания при нагревании (при температуре 60°C) с добавлением акрилонитрила (при массовом отношении раствор/акрилонитрил 82,5/17,5) подавали в первый РИВ реактор, оборудованный мешалкой и системой регулирования температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 112°C до 120°C, где выполняли преполимеризацию с привитой сополимеризацией и инверсией фаз.

Добавляли 48 г агента переноса цепи н-додецилмеркаптана (НДМ) в смесь, выходящую из первого реактора, которую затем перемещали во второй РИВ реактор, также оборудованный мешалкой и системой регулировки температуры, с профилем температуры реактора, возрастающим от 150°C до 165°C.

Полученную смесь загружали в устройство для удаления летучих, эксплуатируемое при температуре 235°C, для сшивания каучука и удаления непрореагировавших мономеров и растворителя из полимера. Таким образом полученный расплавленный полимер гранулировали, чтобы получить конечный продукт, характеристики которого представлены в таблице 1.

Таблица 1					
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
Характеристики ПБД					
Тип каучука	i	(ii)	(iii)	(iv)	(iv)
Вязкость каучука [сПз]	44	45	42	59	65
Характеристики ABS					
Каучук в готовом полимере [%]	11,9	12,1	11,8	11,9	12,1
Связанный акрилонитрил [%]	19,0	19,1	19,2	19,1	19,1
ГХ ABS (Дальтоны)	130000	129500	130100	129700	130400
Mw/Mn	2,67	2,71	2,69	2,74	2,70
Показатель набухания	10,5	10,4	10,9	11,0	11,0
Сшитый гель [%]	21,9	22,1	22,0	22,1	22,5
Диаметр частиц числ. D [4,3] [мкм]	0,51	0,54	0,54	0,55	0,60
Блеск 20°	70	60	60	60	59
Блеск 60°	95	92	91	91	89
Показатель расплава [200°C-5 кг]	15,1	15,5	14,8	14,1	14,2
По Вика ISO 306 [5 кг-50°C/ч]	103,0	103,2	102,9	103,1	103,1
По Изоду ISO 23°C [кДж/м ²]	15,8	15,5	15,9	16,2	16,0
По Шарли 23°C [кДж/м ²]	15,5	15,1	15,7	15,5	15,3
Растяжение ISO 527					
Напряжение при разрыве [МПа]	46,9	47,5	47,0	46,8	46,5
Напряжение при растяжении [МПа]	34,2	33,0	33,5	33,4	33,8
Удлинение при разрыве [%]	15,5	16,4	16,0	15,9	16,2
Модуль упругости при растяжении [МПа]	2360	2370	2310	2320	2290
Свойства при изгибе ISO 178					
Максимальная нагрузка [МПа]	74,6	74,4	74,1	73,9	72,9
Модуль упругости при растяжении [МПа]	2340	2250	2280	2210	2270
Падающий груз					
Общая энергия на образцах 2 мм [Дж]	18,6	19,1	20,1	19,8	20,2
Общая энергия на образцах 3 мм [Дж]	34,9	35,6	35,5	34,2	35,4

Таблица 1					
	Пример 6 (базовый)	Пример 7 (сравнительный)	Пример 8 (сравнительный)	Пример 9 (сравнительный)	Пример 10 (сравнительный)
Характеристики ПБД					
Тип каучука	SOL B 183	INTENE P30	(ii)	(iv)	INTENE 40

	Вязкость каучука [сПз]	30	45	65	85	95
		Характеристики ABS				
	Каучук в готовом полимере [%]	12,6	12,5	12,1	12,7	11,8
	Связанный акрилонитрил [%]	19,2	19,0	19,3	19,2	19,1
5	ГХ ABS (Дальтона)	130600	129700	130800	130000	129800
	Mw/Mn	2,78	2,81	2,68	2,65	2,71
	Показатель набухания	10,9	10,5	11,1	10,8	10,4
	Сшитый гель [%]	22,4	26,0	24,1	25,1	32,2
	Диаметр частиц числ. D [4,3] [мкм]	0,6	0,95	0,84	0,90	1,8
10	Блеск 20°	59	30	41	37	25
	Блеск 60°	89	68	80	75	51
	Показатель расплава [200°C-5 кг]	13,4	12,1	12,8	12,3	11,8
	По Вика ISO 306 [5 кг-50°C/ч]	102,7	102,4	102,9	102,1	102,9
	По Изоду ISO 23°C [кДж/м ²]	16,1	18,0	17,0	16,4	12,1
	По Шарли 23°C [кДж/м ²]	15,3	17,4	16,8	16,0	11,8
15		Растяжение ISO 527				
	Напряжение при разрыве [МПа]	46,2	45,0	44,2	45,1	44,2
	Напряжение при растяжении [МПа]	33,9	32,2	31,8	32,0	31,0
	Удлинение при разрыве [%]	16,1	33,0	34,1	32,5	32,1
	Модуль упругости при растяжении [МПа]	2250	2180	2100	2100	2120
20		Свойства при изгибе ISO 178				
	Максимальная нагрузка [МПа]	72,5	71,2	70,5	73,0	71,1
	Модуль упругости при растяжении [МПа]	2190	2120	2100	2090	2110
		Падающий груз				
	Общая энергия на образцах 2 мм [Дж]	20	32	30	31	31
25	Общая энергия на образцах 3 мм [Дж]	35,1	67	64	69	65

Формула изобретения

1. Усиленный каучуком винилароматический (со)полимер, включающий полимерную матрицу и фазу каучука, состоящую из диенового каучука, диспергированного и/или привитого к полимерной матрице, где указанную фазу каучука выбирают из по меньшей мере одного каучука из:
 - (i) линейного диенового каучука, состоящего из полибутадиена с вязкостью раствора от 40 до 70 сПз, измеренной в растворе этого каучука в количестве 5 мас.% в стироле при температуре 25°C; содержанием 1,2-винила от 5 до 35 мас.% и содержанием 1,4-цис звеньев от 20 до 85 мас.%;
 - (ii) диенового каучука частично радиальной структуры с вязкостью раствора менее 70 сПз, в котором на конце до 15 мас.%, предпочтительно от 1 до 12 мас.% полимерных цепей присоединен четырехфункциональный связующий агент, чтобы образовать радиальную концевую структуру цепей линейного диенового каучука;
 - (iii) трехцепочечного диенового каучука с вязкостью раствора менее 70 сПз, т.е. линейного диенового каучука, состоящего из полибутадиена, с вязкостью раствора от 40 до 70 сПз, измеренной в растворе этого каучука в количестве 5 мас.% в стироле при температуре 25°C; содержанием 1,2 винила от 5 до 35 мас.% и содержанием 1,4-цис звеньев от 20 до 85 мас.%, соединенного с трехфункциональным связующим агентом;
 - (iv) смеси линейных диеновых каучуков (i) и диеновых каучуков (v) радиальной структуры при максимальном отношении между ними (i)/(v от 99,5/0,5 до 85/15 с вязкостью раствора менее 70 сПз.
2. Усиленный каучуком винилароматический (со)полимер по п.1, в котором диеновый каучук в диеновом каучуке (ii) частично радиальной структуры или в диеновом каучуке (v) радиальной структуры получен из полимера, состоящего из 1,3-

сопряженного диена, содержащего от 4 до 6 атомов углерода.

3. Усиленный каучуком винилароматический (со)полимер по п.1, в котором диеновый каучук является полибутадиеном, обладающим:

- вязкостью раствора от 40 до 60 сПз, измеренной в растворе этого каучука в количестве 5 мас.% в стироле при температуре 25°C;
- содержанием 1,2 винила от 7 до 14 мас.%;
- содержанием 1,4-цис звеньев от 25 до 45 мас.%; и
- молекулярной структурой одного из каучуков (i), (ii), (iii) или (iv).

4. Усиленный каучуком винилароматический (со)полимер по п.1, включающий акриловый сомономер в количестве от 5 до 45 мас.%.

5. Усиленный каучуком винилароматический (со)полимер по любому из предшествующих пунктов, в котором количество диенового каучука (i), (ii), (iii) или (iv) составляет от 4 до 30 мас.%.

6. Способ получения усиленного каучуком винилароматического (со)полимера по любому из предшествующих пп.1-5, включающий полимеризацию посредством полимеризации в массе, полимеризации в растворе, полимеризации в эмульсии и суспензионной полимеризации в массе по меньшей мере одного из винилароматических мономеров в присутствии по меньшей мере одного из каучуков, выбираемых из группы (i)-(iv).

7. Применение усиленного каучуком винилароматического (со)полимера по любому из предшествующих пп.1-5 для получения изделий с обеспечением блеска при 60° выше 85.