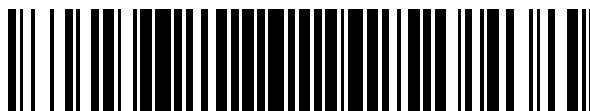


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 234**

51 Int. Cl.:  
**C08F 279/02** (2006.01)  
**C08F 4/38** (2006.01)  
**C08L 51/04** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06816579 .4**  
96 Fecha de presentación: **10.10.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1943306**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

54 Título: **Iniciadores de baja temperatura para mejorar el volumen de la fase de caucho de formulaciones de HIPS**

30 Prioridad:  
**31.10.2005 US 262641**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2012**

73 Titular/es:  
**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)**  
**P.O. Box 674412**  
**Houston Texas 77267-4412, US**

72 Inventor/es:  
**SOSA, JOSE, M. y**  
**ULLAH, SHAZIA**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 390 234 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Iniciadores de baja temperatura para mejorar el volumen de la fase de caucho de formulaciones de HIPS.

### Campo de la invención

5 En general, las realizaciones de la presente invención se refieren a un procedimiento para producir HIPS usando un iniciador de baja temperatura para mejorar las propiedades de HIPS.

### Antecedentes de la invención

10 La polimerización de estireno es un procedimiento industrial muy importante que proporciona materiales que se usan para crear una amplia variedad de artículos que contienen poliestireno. El presente uso expansivo de poliestireno da lugar a la capacidad para controlar el procedimiento de polimerización. De este modo, las variaciones en las condiciones del procedimiento de polimerización son de suma importancia ya que a su vez permiten controlar las propiedades físicas del polímero resultante. Las propiedades físicas resultantes determinan la idoneidad del poliestireno para un uso particular. Para un producto dado, es preciso equilibrar varias características físicas con el fin de lograr un material apropiado de poliestireno.

15 Con frecuencia, las propiedades físicas de los polímeros, tal como poliestireno, se modifican por medio de estiramiento de la matriz polimérica con agentes de templado tal como cauchos. Una aplicación común es la producción de dichos polímeros reforzados con caucho es "Poliestireno de Alto Impacto" o "HIPS", que resulta bien conocido en la técnica. Además, resulta deseable mejorar el procedimiento para la producción de HIPS con el fin de mejorar el producto y la rentabilidad.

20 Mientras que los procedimientos existentes y los iniciadores resultan útiles para la preparación de cantidades comerciales de HIPS, con frecuencia los presentes procedimientos no están optimizados y se podrían mejorar, de manera que se lleven a cabo de manera más rápida y/o eficaz. Además, existen mejoras que se podrían llevar a cabo en cuanto a la propiedad del HIPS que se produce.

25 Por tanto, existe la necesidad de producir HIPS de manera más eficaz y rentable. También existe la necesidad de mejorar las propiedades del HIPS que se produce. Existe otra necesidad de un iniciador que se pueda usar a temperaturas bajas con el fin de producir HIPS de manera más rápida y/o eficaz.

### Sumario de la invención

30 La presente invención es un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Se proporciona, en una forma, una resina de poliestireno de alto impacto (HIPS), preparada a partir de un monómero de vinilo, un elastómero, al menos un iniciador de peróxido de temperatura "más baja" que tiene una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora y uno o más iniciadores de peróxido de temperatura "elevada" que tienen una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora que es mayor que la del iniciador de peróxido de temperatura "baja", en la que el iniciador de temperatura "más baja" se usa durante la pre-inversión y provoca un aumento del injertado del HIPS, presentando el HIPS un injertado de 200 % o más, y en la que la los iniciadores de temperatura "más elevada" se añaden antes, durante y/o después de la inversión.

35 En otra realización, se proporciona una resina de poliestireno de alto impacto (HIPS) preparada con un monómero de vinilo, un elastómero tal como un caucho, al menos un iniciador de peróxido de temperatura "baja" y uno o más iniciadores de peróxido de temperatura "más elevada" que tienen una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora que es mayor que la del iniciador del peróxido de temperatura "baja", en la que el iniciador de temperatura "baja" se añade durante la pre-inversión con el monómero y el caucho y presenta una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas de 95 °C a menos de 111 °C y en la que el iniciador se escoge entre ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos alcanoperoxoicos que no están sustituidos en la posición alfa y ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos aroilperoxoicos que presentan sustitución de anillo de cualquier manera de manera que el resultado sea una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora dentro del intervalo de baja temperatura; 1-alcoxi-1-t-alquilperoxiciclohexanos en los cuales el grupo t-alquilperoxi contiene 4-8 átomos de carbono, el grupo alcoxi contiene 2-5 carbonos, y el ciclohexano puede estar sustituido con hasta 3 grupos alquilo que tienen de manera independiente 1-3 átomos de carbono cada uno; o cualquier combinación de los iniciadores anteriores.

45 En otra realización, se proporciona una resina de poliestireno de alto impacto (HIPS), formada por: un monómero que comprende estireno, un elastómero, al menos una semi-vida de iniciador de peróxido de temperatura "baja" y uno o más iniciadores de peróxido de temperatura "alta" que tienen una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora que es mayor que la del iniciador de peróxido de temperatura "baja", en la que el iniciador de temperatura "baja" se añade en un reactor de pre-inversión con el monómero y el elastómero, y en la que el iniciador de temperatura "baja" provoca un aumento en el % de geles y/o el % de injertado de la resina de HIPS, en comparación con los otros iniciadores usados durante la pre-inversión.

55

De manera adicional, se proporciona un poliestireno de alto impacto mejorado (HIPS), que incluye: un suministro de monómero que comprende estireno, un elastómero, al menos tres iniciadores de peróxido orgánicos, en el que uno de los iniciadores de peróxido orgánico presenta una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora "baja", en el que otro de los iniciadores de peróxido orgánico presenta una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora "intermedia" y en el que al menos otro de los iniciadores de peróxido orgánico presenta una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora "elevada", en el que el monómero, el elastómero y uno o más de los iniciadores se hacen reaccionar durante un tiempo y a una temperatura suficiente para llevar a cabo al menos la descomposición parcial del peróxido orgánico de semi-vida baja e iniciar la polimerización del monómero de estireno, y en el que el iniciador de peróxido de temperatura "baja" provoca un aumento del porcentaje de injertado y/o del porcentaje de gel del HIPS, en comparación con el uso de otros iniciadores con otras temperaturas de descomposición de semi-vida de 1 hora.

También se divulga un producto de HIPS copolimerizado mejorado preparado por medio del procedimiento que incluye: copolimerizar al menos un monómero vinilaromático con al menos un polímero en presencia de un iniciador de peróxido de "baja" temperatura, y uno o más iniciadores de peróxido de temperatura "más elevada", presentando dichos iniciadores una descomposición de semi-vida de 1 hora que es mayor que la del iniciador de peróxido de "baja" temperatura, en el que el iniciador de "baja" temperatura tiene una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas de 95 °C a menos de 111 °C y se usa en un reactor de pre-inversión con el monómero y el polímero de dieno, y recuperar un producto copolimerizado que presenta al menos 200 % de injertado.

En otra realización de la invención, existe un iniciador de "baja" temperatura para la producción de HIPS, que presenta un período de semi-vida de 1 hora a 95 °C hasta menos de 111 °C, en el que el iniciador se escoge entre ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos alcanperoxoicos que no están sustituidos en la posición alfa y ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos aroilperoxoicos que presentan sustitución de anillo de cualquier forma de manera que el resultado sea una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora dentro del intervalo de baja temperatura; 1-alcoxi-1-t-alquilperoxiciclohexanos en los cuales el grupo t-alquilperoxi contiene 4-8 carbonos, el grupo alcoxi contiene 2-5 carbonos y el ciclohexano puede estar sustituido con hasta 3 grupos alquilo que tienen de manera independiente 1-3 átomos de carbono cada uno; o cualquier combinación de los iniciadores anteriores, en el que el iniciador se usa durante la fase de pre-inversión junto con un monómero y un elastómero, produciendo el iniciador un HIPS con un injertado mejorado en comparación con el uso de otros iniciadores con otras temperaturas de descomposición de semi-vida de 1 hora.

En otra realización de la invención, existe un iniciador de "baja" temperatura para la polimerización en solución de resinas de HIPS, en el que el iniciador de peróxido tiene un período de semi-vida de 1 hora a una temperatura de 95 °C a menos de 111 °C, en el que el iniciador se escoge entre ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos alcanperoxoicos que no están sustituidos en la posición alfa y ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos aroilperoxoicos que presentan sustitución de anillo de cualquier forma de manera que el resultado sea una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora dentro del intervalo de baja temperatura; 1-alcoxi-1-t-alquilperoxiciclohexanos en los cuales el grupo t-alquilperoxi contiene 4-8 carbonos, el grupo alcoxi contiene 2-5 carbonos y el ciclohexano puede estar sustituido con hasta 3 grupos alquilo que tienen de manera independiente 1-3 átomos de carbono cada uno; o cualquiera de sus combinaciones de los iniciadores anteriores, y en el que el iniciador se usa durante la pre-inversión.

En otra realización de la invención, existe un procedimiento para la preparación de HIPS usando el iniciador de "baja" temperatura de la presente invención, que incluye: copolimerizar al menos un monómero vinilaromático con al menos un polímero de dieno en presencia de un iniciador de "baja" temperatura en un reactor de pre-inversión e injertar al menos una parte del polímero de dieno con al menos una parte del polímero vinilaromático en presencia del iniciador de "baja" temperatura a una o más temperaturas de 95 °C a menos de 111 °C, copolimerizar al menos un monómero vinilaromático con al menos un polímero de dieno en presencia de un iniciador de temperatura "intermedia" en un reactor de pre-polimerización e injertar al menos una parte del polímero de dieno con al menos una parte del polímero vinilaromático en presencia del iniciador de temperatura "intermedia" a una o más temperaturas de 111 °C a menos de 125 °C, copolimerizar al menos un monómero vinilaromático con al menos un polímero de dieno en presencia de un iniciador de temperatura "alta" en un reactor de polimerización e injertar al menos una parte del polímero de dieno con al menos una parte del polímero vinilaromático en presencia del iniciador de temperatura "alta" a una o más temperaturas de 125 °C a 140 °C o más, y recuperar un producto copolimerizado que presenta al menos 25 % de geles y al menos 200 % de injertado.

Realizaciones adicionales de la invención incluyen un producto de HIPS copolimerizado mejorado preparado con el iniciador de "baja" temperatura y artículos preparados a partir del producto de HIPS mejorado.

### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un esquema de un sistema que se puede usar para producir el HIPS de la presente invención;

La Figura 2 es un diagrama del % de sólidos frente a tiempo para HIPS producido con iniciadores L-233, XPS y L-233 más XPS;

La Figura 3 es un diagrama de % de injertado y proporción de gel con respecto a caucho frente a la concentración de iniciador (ppm) para HIPS producido con un iniciador de XPS; y

La Figura 4 es un diagrama de % de sólidos frente a la concentración (ppm) para HIPS producido con un iniciador de XPS a 60 minutos y 120 minutos.

## 5 Descripción detallada

### Introducción y definiciones

A continuación se proporciona una descripción detallada. Dependiendo del contexto, todas las referencias siguientes a la "invención", en algunos casos, se pueden referir únicamente a determinadas realizaciones específicas. En otros casos se reconoce que las referencias a la "invención" se refieren a la materia objeto citada en una o más, pero no necesariamente en todas, las reivindicaciones.

A continuación, se describe cada invención con más detalle, incluyendo las realizaciones específicas, versiones y ejemplos, pero la invención no se encuentra limitada a esas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona con experiencia común en la técnica lleve a cabo y use las invenciones, cuando la información de la presente patente se combina con la información disponible y la tecnología. A continuación se muestran varios términos tal y como se usan en el presente documento. En el caso de que un término usado en la reivindicación no se defina a continuación, debe otorgarse la definición más amplia que las personas de la técnica pertinente han otorgado a este término, tal y como queda reflejado en las publicaciones impresas y en las patentes expedidas.

### Definiciones

20 El término "**alcoxi**" se refiere a o contiene un radical orgánico univalente que consiste en un grupo alquilo unido a oxígeno ( $C_nH_{2n+1}-O-$ ).

El término "**alquilo**" se refiere a un alcano con hidrógeno ausente ( $C_nH_{2n+1}$ ).

La expresión "**iniciador bifuncional**" se refiere a una sustancia o molécula diferente de un reaccionante que inicia una reacción en cadena y que presenta dos sitios activos.

25 El término "**cadena**" se refiere a varias longitudes de unidades repetidas de átomos (residuos de monómero) que constituyen el polímero, y que afectan a las propiedades del mismo.

La expresión "**agente de transferencia de cadena**" se refiere a un agente usado en polimerización, que presenta la capacidad de detener el desarrollo de una cadena molecular devolviendo un átomo al radical activo al final de la cadena en desarrollo. A su vez queda como radical que puede iniciar el desarrollo de una nueva cadena. Los agentes de transferencia de cadena pueden ser útiles para rebajar los pesos moleculares de las reacciones de polimerización.

El término "**cis**" es un prefijo que se refiere a una forma de isomerismo en la cual los átomos se encuentran ubicados en el mismo lado de la molécula asimétrica.

35 Las expresiones "**reactor de tanque agitado continuo**" y "**reactor de tanque agitado de forma continua**" y "**CSTR**", se refieren a un tanque agitado con provisiones para la adición de manera continua de reaccionantes y la extracción de productos; se puede usar un CSTR para una variedad de reacciones y procedimientos.

El término "**conversión**" se refiere al alcance hasta el cual el monómero es convertido en polímero y se expresa en porcentaje.

40 El término "**copolímero**" se refiere a un polímero mixto; el producto de polimerización de dos o más sustancias al mismo tiempo. Una molécula de copolímero puede ser una molécula de copolímero aleatorio, una molécula de copolímero de bloques (por ejemplo, un di-bloque, un tri-bloque, un multi-bloque, un bloque cónico), una molécula de copolímero de injerto o una molécula de copolímero con forma de peine.

El término "**copolimerización**" se refiere a una polimerización en la cual se forma un copolímero.

45 El término "**reticulación**" se refiere a enlaces covalentes entre cadenas poliméricas adyacentes que fijan las cadenas en posición.

La expresión "**agente de reticulación**" se refiere a una sustancia que favorece o regula la unión covalente intermolecular entre las cadenas poliméricas, uniéndolas para crear una estructura más rígida.

El término "**descomposición**" se refiere al hecho o resultado de la descomposición, desintegración o separación en componentes por medio de reacción química.

50 El término "**diéster**" se refiere a un compuesto orgánico que contiene dos grupos éster.

El término "**elastómero**" se refiere a cualquiera de los diferentes polímeros que tienen las propiedades elásticas del caucho natural.

El término "**éster**" se refiere al producto de un alcohol y un ácido orgánico.

5 La expresión "**corriente de alimentación**" se refiere a un flujo o sucesión de material de alimentación (líquidos y/o sólidos) que se suministra para varios procedimientos, con frecuencia como material de partida.

El término "**carga**" se refiere a un material relativamente inerte que se añade a un plástico para modificar su resistencia, permanencia, propiedades de trabajo, u otras cualidades, o para rebajar costes.

El término "**película**" se refiere a una lámina fina o banda de material flexible, que normalmente presenta un espesor no mayor de 30 mm. La película puede estar formada por uno o más capas, y uno o más materiales.

10 La expresión "**conversión final**" se refiere a la cantidad de cambio del monómero de alimentación para dar lugar al poliestireno polimérico al final de todas las reacciones de polimerización.

15 La expresión "**polimerización de radicales libres**" es un tipo de polimerización en la que la cabeza de propagación de una cadena polimérica consiste en un átomo o moléculas diatómicas o poliatómicas que poseen un electrón desapareado. Normalmente, las reacciones que implican radicales libres se dividen en tres categorías: iniciación, propagación y terminación. Las reacciones de iniciación son las que dan como resultado un incremento neto del número de radicales libres. Pueden implicar la formación de radicales libres a partir de especies estables o pueden implicar reacciones de radicales libres con especies estables para formar más radicales libres. Las reacciones de propagación son las reacciones que implican radicales libres en los que el número total de radicales libres permanece igual. Las reacciones de terminación son las reacciones que implican una disminución neta del número de radicales libres. Típicamente, dos radicales libres se combinan para formar especies más estables.

20 El término "**G/R**" se refiere a la proporción del porcentaje (%) de gel con respecto al porcentaje (%) de caucho, y es una medida del volumen de la fase de caucho (RPV).

El término "**inertado**" se refiere a la formación de unidades químicas de dos o más polímeros diferentes o entidades poliméricas.

25 El término "**iniciador**" se refiere a una sustancia o molécula, diferente de un reaccionante, que inicia una reacción en cadena, tal como en la polimerización. Típicamente, el iniciador se descompone para formar especies radicales, aniónicas o catiónicas que sirven como sitios reactivos para la propagación de la polimerización en cadena.

30 El término "**MM**" o la expresión "**masa molecular**" se refiere a la masa de la sustancia dividida entre la cantidad de sustancia, y normalmente se expresa en g/mol o unidades de kg/mol. De manera informal, la masa molecular es denominada peso molecular.

La expresión "**distribución de peso molecular**" o el término "**MWD**" se refiere a la frecuencia de aparición de las cadenas de peso molecular diferente en un sistema polimérico homólogo.

35 El término "**molécula**" se refiere a la partícula más pequeña de una sustancia química pura que todavía conserva su composición química y propiedades. Una molécula está formada por dos o más átomos unidos por medio de pares de electrones compartidos en un enlace químico. Pueden constar de átomos del mismo elemento químico, o de elementos diferentes.

El término "**monómero**" típicamente se refiere a una molécula pequeña de bajo peso molecular que se puede unir químicamente a otros monómeros para formar un polímero.

El término "**rendimiento**" se refiere a la cantidad producida.

40 La expresión "**partes por millón**" o el término "**ppm**" es una medida de la concentración que se usa cuando los niveles bajos de concentración resultan importantes. El valor de ppm es equivalente a la cantidad fraccional absoluta multiplicada por un millón ( $10^6$ ).

45 El término "**peróxido**" es un grupo funcional específico o una molécula que contiene el grupo funcional ROOR'. Los peróxidos orgánicos tienden a descomponerse de forma sencilla para dar radicales libres de la forma: RO. Esto los convierte en útiles como catalizadores para algunos tipos de polimerización.

La expresión "**inversión de fase**" o el término "**inversión**" se refiere a la etapa de la polimerización en la cual la fase de poliestireno dispersada se vuelve continua y la fase de caucho continua se vuelve discontinua; ocurre cuando el volumen de la fase dispersada es comparable con el de la fase continua.

50 El término "**polímero**" es un término genérico usado para describir una molécula sustancialmente larga que presenta unidades estructurales y unidades de repetición conectadas por medio de enlaces químicos. El polímero tiene cadenas de longitudes variables, y las longitudes de cadena diferentes aparecen debido a que las cadenas

poliméricas terminan durante la polimerización tras intervalos aleatorios de alargamiento de cadena (propagación).

El término "**polimerización**" se refiere a un procedimiento para hacer reaccionar moléculas de monómero juntas en una reacción química para formar cadenas lineales o una red tri-dimensional de cadenas poliméricas.

5 El término "**poliestireno**" se refiere a un polímero sintético (por ejemplo, un grupo aromático de anillo simple con un grupo vinilo unido).

El término "**pre-inversión**" se refiere a la etapa de la polimerización en la que el poliestireno forma la fase discontinua y la solución de caucho-estireno es la fase continua y/o en la que el estireno y el caucho están inicialmente en solución, existiendo el material de estireno-poliestireno en forma de pequeñas gotas en la fase continua de estireno-caucho.

10 El término "**reaccionante**" se refiere a sustancias que existen en el comienzo de la reacción química. Durante el curso de la reacción, los reaccionantes forman uno o más productos.

La expresión "**sitio reactivo**" se refiere a un sitio de propagación del iniciador que es inestable y altamente reactivo, en el cual puede ocurrir una reacción; el sitio reactivo permanece en el extremo de la cadena hasta que se inactiva.

15 El término "**resina**" se refiere a cualquier clase de productos orgánicos sólidos o semi-sólidos o de origen sintético sin punto de fusión definido, generalmente de peso molecular elevado. La mayoría de las resinas son polímeros.

El término "**caucho**" se refiere a un polímero natural, sintético o altamente modificado con propiedades elásticas y, tras el vulcanizado, recuperación elástica; el término "caucho" con frecuencia se usa de manera intercambiable con el término "elastómero".

20 El término "**usado**" se refiere a la condición o al hecho de ser usado, puesto en servicio, o empleado para un determinado fin.

El término "**vinilo**" se refiere a una molécula orgánica que contiene un grupo vinilo ( $H_2C=CHR'$ ), en el que R es un grupo funcional tal como un grupo aromático o un halógeno.

25 El término "**viscosidad**" se refiere a una medida de la resistencia de un fluido frente a la deformación bajo esfuerzo de cizalladura. La viscosidad describe la resistencia interna del fluido frente a flujo y puede ser interpretado como una medida de la fricción de fluido.

La expresión "**porcentaje en peso**" se refiere al porcentaje en peso de todos los átomos en la molécula, también conocido como masa molecular relativa.

### Descripción

30 La presente invención se refiere a composiciones termoplásticas que utilizan polímeros de compuestos monovinil aromáticos que han sido modificados con caucho para aumentar su resistencia al impacto y que son particularmente útiles para la fabricación de artículos que requieren una resistencia mejorada frente a la fisuración por esfuerzo ambiental (ESCR). El copolímero producido presenta una resistencia al impacto superior a la del homopolímero de poliestireno. Los procedimientos de preparación de poliestireno e HIPS son bien conocidos en la técnica.

35 Una realización no limitante de la presente invención proporciona un material de poliestireno de alto impacto que contiene un caucho de polibutadieno o estireno-butadieno, producido mediante el uso de un iniciador de peróxido de temperatura "baja" durante la etapa de pre-inversión. En una realización no limitante, la combinación de iniciadores de temperatura "baja" o "más baja" y "más alta" produce HIPS con propiedades mejoradas, tal como injertado mejorado y volumen de la fase de caucho, menor índice de hinchamiento y menor porcentaje de caucho. En otra  
40 realización no limitante, el uso de iniciadores de temperatura "baja", "intermedia" y "alta" añadidos de forma separada o juntos produce HIPS con propiedades mejoradas. También mediante el uso de un iniciador de "baja" temperatura, la producción de HIPS es más rápida y de este modo más eficaz.

45 En una realización no limitante, se pueden usar polimerizaciones discontinuas o continuas para preparar determinadas composiciones de la invención, por medio de polimerización de estireno con o sin otros monómeros en presencia de 2 a 15 por ciento en peso de un elastómero tal como polibutadieno, y en algunas realizaciones de 4 a 12 por ciento de polibutadieno, disolviéndose primero el caucho en el monómero polimerizable y siendo sometida esta solución a polimerización en presencia de uno o más indicadores. En una realización no limitante, la polimerización utilizada en la presente invención se puede llevar a cabo de forma convencional por medio de polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en dispersión acuosa.

50 En una realización no limitante, el monómero de alimentación es estireno. En otra realización no limitante, la mayoría del monómero de alimentación es estireno, que comprende de 85 % en peso a 95 % en peso del material de alimentación. Hasta 15 % en peso de estireno puede ser sustituido por otros monómeros insaturados etilénicamente tales como alquilestireno, alfa metilestireno, ésteres de ácido acrílico y acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acrilato de

butilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, metacrilato de octilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etil-hexilo, vinil tolueno o cualquiera de sus combinaciones.

Varios tipos de elastómeros resultan apropiados para la producción de HIPS. Por ejemplo, se pueden usar uno o más de los siguientes tipos de caucho en la presente invención; caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno carboxílico-butadieno, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo carboxílico, caucho de cloropreno, polibutadieno, caucho acrílico, caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina, caucho de isopreno, caucho de butilo, caucho de etilenpropileno, caucho de polisulfuro, caucho de acrilato-butadieno, caucho de uretano y caucho de flúor. Los cauchos escogidos deberían ser solubles en estireno con el fin de ser usados en el procedimiento convencional de HIPS.

10 El injertado se ve favorecido por medio del uso de polibutadieno que tiene un medio o un contenido elevado de isómero cis. Se produce polibutadieno útil en la preparación de la composición de la invención, por ejemplo, por medio de procedimientos conocidos por medio de polimerización de butadieno bien en un disolvente de hexano o bien en ciclohexano hasta una concentración de 12 % en peso, y lavando el monómero que no ha reaccionado y el disolvente y/o el diluyente a una temperatura que varía de 80 °C a 100 °C., para concentrar más la solución de polibutadieno hasta un valor de 24 a 26 % en peso, consistencia aproximada del cemento de caucho. Posteriormente, el polibutadieno en forma de peine se precipita a partir de la solución usando vapor, y posteriormente se seca y se embala. Ejemplos de dichos cauchos disponibles comercialmente son Lanxess 380, 550 y 710 (Lanxess Corporation, Orange, Texas) y Firestone Diene 35, 55 y 70 (Firestone Polymers, Akron, Ohio); también se pueden usar otros cauchos conocidos por los expertos en la técnica.

20 En una realización no limitante, el polibutadieno de contenido medio cis tiene un contenido de isómero de 40 % y el polibutadieno de alto contenido en cis tiene un contenido de isómero de 96 % a 99 %. Por ejemplo, Firestone Diene 35 contiene aproximadamente 35 % de estructura cis-1,4, aproximadamente 55 % de estructura trans-1,4 y aproximadamente 10 % de estructura de vinilo-1,2 que tiene una viscosidad de Mooney del caucho (ML-4, 212 °F) a 35. Como otro ejemplo, Firestone Diene 35 tiene una viscosidad de Mooney de aproximadamente 55, un peso molecular expresado en número de 150.000, un peso molecular medio expresado en peso de 300.000, y un peso molecular medio Z de 500.000, medido por medio de una técnica de permeabilidad de gel.

30 Se han usado iniciadores de peróxido para aumentar la tasa de polimerización y para modificar el grado de injertado químico entre poliestireno y el elastómero usado para modificar el poliestireno. El aumento de la tasa de polimerización por medio del uso de iniciadores provoca una disminución del peso molecular de la matriz de poliestireno; el injertado químico puede o no aumentar dependiendo de los niveles y de la temperatura a la cual se usa el iniciador. De este modo, el uso de los iniciadores para fabricar poliestireno de alto impacto (HIPS) requiere una optimización de la tasa, temperaturas de procesado, peso molecular, injertado químico y otros parámetros. Los iniciadores de injertado se pueden usar en uno o ambos reactores de tanque agitados continuos para inducir la cantidad deseada de injertado del polímero hasta partículas de caucho.

35 Para los materiales endurecidos de caucho tales como poliestireno de alto impacto, los factores que ejercen influencia sobre la morfología del caucho, tales como el tamaño de partícula del caucho, la distribución del tamaño de partícula del caucho, el índice de hinchamiento, el injertado y el volumen de la fase de caucho, medidos por medio de la proporción de % de gel con respecto al % de caucho (G/R), también resultan críticos para equilibrar las propiedades físicas y mecánicas. Para las resinas de HIPS convencionales, el volumen de la fase de caucho es un parámetro clave que se puede estimar a partir de las propiedades de la solución. El volumen de la fase de caucho se refiere a las partículas de caucho o a la fase discontinua, que consiste en caucho, poliestireno atrapado (oclusiones) y polímero injertado.

45 La morfología predominante de las realizaciones de polímero de la invención es celular tal como "salami" con parte de estructura de núcleo-cubierta, lo que significa que la fase continua de poliestireno comprende una pluralidad de estructuras dispersadas en las cuales el poliestireno se encuentra atrapado dentro de las partículas de caucho que presentan una membrana distinta y pequeñas cantidades de poliestireno ocluido en el interior de cubiertas de caucho celular sencillo, tal como polibutadieno, que están injertadas hasta obtener el polímero aromático. Resulta deseable preparar un material compuesto en el que la matriz de poliestireno (fase continua) presente un volumen grande de partículas de caucho (fase discontinua) con niveles elevados de poliestireno atrapado.

50 Se ha descubierto que determinados iniciadores con un temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora "baja" pueden mejorar el injertado químico al tiempo que mantienen o aumentan el peso molecular de la matriz de poliestireno. También se ha descubierto que el uso de dichos iniciadores de temperatura "baja" aumentan la eficacia del caucho por medio de la disminución del porcentaje de caucho usado, en comparación con otros iniciadores usados en los reactores de pre-inversión, a la misma temperatura, y en otra realización no limitante, a temperaturas elevadas. Según se usa en el presente documento, la expresión indicadores de temperatura "baja" son aquellos con una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas desde 95 °C a menos de 111 °C y, en una realización no limitante adicional de 104 °C a 110 °C. En una realización no limitante, los iniciadores con temperaturas de descomposición de semi-vida de 1 hora "elevadas" se usan en los reactores posteriores.

Para las resinas convencionales de HIPS, el volumen de la fase de caucho es un parámetro clave que se puede estimar a partir de las propiedades de la solución. El volumen de la fase de caucho se refiere a las partículas de caucho o la fase discontinua, que consiste en caucho, poliestireno atrapado (oclusiones) y polímero injertado. Una forma apropiada de clasificar los materiales de HIPS es mediante el cálculo del gel seco obtenido para un nivel de caucho dado. El volumen de la fase de caucho (RPV) se determina por medio de la proporción de G/R, la proporción de % de gel con respecto a % de caucho. La proporción G/R es importante en la fabricación de materiales de HIPS ya que representa la "eficacia del caucho" del procedimiento, es decir, cuanto caucho se debe añadir para obtener una calidad de producto similar. Cuanto menos caucho se necesite para producir un conjunto de propiedades deseadas del material de HIPS, más eficaz es el procedimiento. Por medio del uso de los iniciadores de temperatura "baja" de la presente invención, se pueden mejorar una o más de dichas propiedades.

Para los materiales convencionales comerciales de HIPS, la proporción de gel/caucho (G/R) puede variar de 1 a 4 para índices de hinchamiento de 10-12, y a medida que aumenta el índice de hinchamiento disminuye la proporción G/R. No obstante para los materiales de HIPS de la presente invención preparados con un iniciador de temperatura "baja", aumenta la proporción de G/R en comparación con HIPS preparado con un iniciador de control. De manera general, para la presente invención, G/R aumenta desde 1,9 a 3 o más a medida que aumenta la concentración del iniciador de temperatura "baja", mientras que el índice de hinchamiento varía de 11 a 20, y generalmente disminuye con relación con el iniciador de control. En otra realización no limitante de la invención, se mejora el porcentaje de injertado a concentraciones elevadas del iniciador de temperatura "baja" incluso cuando disminuye el porcentaje de caucho. La mejora parece ser debida al hecho de que las oclusiones de poliestireno son más grandes, y de este modo aumenta el volumen de caucho. Este fenómeno inesperado se comenta más con respecto a los datos de ensayo siguientes.

Se mide el porcentaje de gel disolviendo la resina de HIPS en tolueno, separando la fracción de gel mediante centrifugado, secando el gel húmedo y posteriormente presentando el porcentaje de gel insoluble de la muestra total. Posteriormente, se calcula el porcentaje (%) de gel a partir de este residuo seco por medio de:

$$\% \text{ de Gel} = 100 \times \frac{\text{peso seco de la muestra de gel}}{\text{peso inicial de la muestra de gel}}$$

(Fórmula 1)

Se mide el índice de hinchamiento (SI) en el mismo ensayo que el porcentaje de geles. Tras separar la fase de gel insoluble por medio de centrifugado, se pesa el gel hinchado, se seca a vacío y posteriormente se obtiene el gel seco. El índice de hinchamiento es la proporción del peso de gel hinchado con respecto a gel seco, y es una medida del grado de reticulación de la fase de caucho. El índice de hinchamiento es un parámetro común usado para caracterizar el grado de reticulación del caucho, y se puede determinar por medio de uno o más procedimientos bien conocidos en la técnica.

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

El porcentaje de injertado se puede obtener como se muestra a continuación:

$$\% \text{ de injertado} = 100 (\% \text{ de geles} - \% \text{ de caucho}) / \% \text{ de caucho}$$

(Fórmula 2)

El porcentaje de injertado es el mismo que 100 (G/R - 1).

Mediante el uso de iniciadores que trabajan a temperaturas más bajas y que producen más injertado en los polímeros, se pueden mejorar las propiedades de HIPS. Por ejemplo, un mayor injertado aumenta la resistencia a la fisuración por esfuerzo ambiental (ESCR), así como la ductilidad, medidos por medio de las propiedades de tracción. Por el contrario, si la temperatura durante la polimerización es demasiado elevada, la polimerización de las citadas moléculas es demasiado rápida y se alcanza la etapa de inversión antes de que tenga lugar el injertado. Resulta deseable formar tanto polímero injertado como sea posible en el PIR (reactor de pre-inversión), de manera que cuando ocurra la inversión, se establezcan las gotas de poliestireno en el interior de la partícula de caucho. Mediante el uso de un iniciador que se pueda usar a temperaturas bajas, se reduce la cantidad de las partículas de caucho muy pequeñas en la matriz de poliestireno. Se ha descubierto en la patente de EE.UU. Nº. 4.777.210 de Sosa et al., que el tamaño de partícula en CSTR 101 es sustancialmente equivalente al tamaño de partícula del caucho en los pellas resultantes de HIPS. Mediante el control de la solución que se alimenta al interior de CSTR 101 desde PIR/CSTR 100, las mismas partículas de caucho estarán presentes en el producto de HIPS que en CSTR 101.

Los expertos en la técnica conocen una amplia variedad de compuestos peroxi como iniciadores para la producción de polímeros estirénicos. Los iniciadores disponibles comercialmente se pueden clasificar en diferentes grupos químicos, que incluyen peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peróxidos de dialquilo, peroxiésteres, peroxicetales,



hidroperóxidos o sus combinaciones. Los iniciadores se escogen sobre la base de sus temperaturas de descomposición de semi-vida para proporcionar un suministro medido de radicales en los puntos escogidos a lo largo del perfil de temperatura de manera que tenga la conversión eficaz dentro de un período de tiempo aceptable. Para la polimerización de estireno, resulta conveniente describir el rendimiento de descomposición del iniciador en términos de temperatura de semi-vida de 1 hora, definida como la temperatura suficiente para provocar la descomposición de la mitad de la concentración de partida del iniciador durante un período de 1 hora. Se añaden uno o más iniciadores de peróxido orgánico copolimerizable a la mezcla de polimerización en una o más etapas del procedimiento de polimerización. En las realizaciones no limitantes de la invención, las concentraciones de los iniciadores de peróxido varían de 50 ppm a 1200 ppm, de 100 ppm a 950 ppm, y en otra realización no limitante de 50 ppm a 600 ppm.

En una realización no limitante, se determinan las mediciones de temperatura de descomposición de semi-vida por medio de la medida de la tasa de descomposición del indicador en el disolvente aromático de cumeno, como se describe en la patente de EE.UU. N.º. 6.608.150 de Wicher.

Por el contrario, las temperaturas de descomposición de semi-vida de los peróxidos disponibles comercialmente que se pueden usar junto con la presente invención son las temperaturas determinadas por medio de los respectivos fabricantes. Debe entenderse que también se pueden usar otros disolventes conocidos por el experto en la técnica para determinar las temperaturas de descomposición de semi-vida de los iniciadores descritos en el presente documento, debido que las técnicas de medición de semi-vida resultan bien conocidas por el experto en la técnica. Se pretende que la presente descripción también cubra otros disolventes y procedimientos para determinar las temperaturas de descomposición de semi-vida que se pueden usar para los iniciadores descritos. En una realización no limitante, dichos disolventes que no son de cumeno incluyen disolventes no polares tales como benceno, isodecano o hexadecano, u otros disolventes no polares en los cuales los iniciadores son solubles. Por supuesto, el experto en la técnica conoce otros disolventes para dichos fines, que también se pueden usar para determinar las temperaturas de descomposición de semi-vida.

En una realización no limitante, peróxidos apropiados de temperatura "baja" o "más baja" que se pueden usar incluyen, pero sin limitarse a, ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos (t-octilo) de ácidos alcanoperoxoicos que no están sustituidos en la posición alfa; diésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos (t-octilo) de ácidos alcanodiperoxoicos que no están sustituidos en las posiciones alfa; y ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos (t-octilo) de ácidos aroilperoxoicos y diésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos (t-octilo) de ácidos aroilperoxoicos que presentan sustitución de anillo de tal forma que den como resultado una temperatura de descomposición de semi-vida de peróxido dentro del intervalo descrito; 1-alcoxi-1-t-alquilperoxiciclohexano, en el que el grupo t-alquilo contiene de 4 a 8 átomos de carbono, incluyendo, sin limitación, 1-alcoxi-1-t-amilperoxiciclohexano y 1-alcoxi-1-t-hexilperoxiciclohexano, en los que el grupo alcoxi contiene de 1 a 8 átomos de carbono y el anillo de ciclohexano puede estar sustituido con 1 a 3 grupos alquilo, que cada uno tiene de forma independiente de 1 a 3 átomos de carbono, o cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización no limitante, peróxidos apropiados de temperatura "baja" que se pueden usar incluyen, pero sin limitarse a, peroxiactato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOPA); peroxipropionato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOPP); peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; diperoxiadipato de di(1,1,3,3-tetrametilbutilo) (DTODPA); peroxibenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOPB); diperoxiterefalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; y 1-metoxi-1-t-amilperoxiciclohexano (TAPMC) o cualquiera de sus combinaciones. Los iniciadores de temperatura "baja" o "más baja" anteriores se describen en la patente de EE.UU. N.º. 6.608.150 de Wicher, que se incorpora por completo en el presente documento para todos los fines. Dichos iniciadores de temperatura "baja" se pueden usar a una concentración de 50 ppm a 1200 ppm, y en una realización no limitante alternativa de 100 ppm a 500 ppm.

También es posible que los peróxidos adicionales con un intervalo de temperatura de semi-vida que es de 5 °C a 10 °C menor que la temperatura "baja" o "más baja" anteriormente descrita se puedan usar en la presente invención como peróxidos de "baja" temperatura para la producción de HIPS.

De manera adicional en una realización no limitante, se ha comprobado que un peróxido experimental, conocido como XPS, preparado por Arkema, Philadelphia, PA (antiguamente Atofiina Chemicals, Inc.) y que se piensa queda cubierto por la divulgación de la patente de Wicher 6.608.150, resulta útil como iniciador que se puede usar a temperatura "baja" o "más baja" durante la producción de HIPS.

XPS permite un injertado mejorado, y actúa como un tipo de "emulsionante" de injerto. Parece que XPS facilita la abstracción de un átomo de hidrógeno del poliestireno, como se explica por parte de H. Keskkula en "Factors Influencing Rubber Phase Morphology in Polystyrene", *Plastics and Rubber: Materials and Applications*, 9 de Mayo, pp. 66-70.

El iniciador de XPS usado solo o en combinación con otros peróxidos de alta temperatura mejora las tasas de polimerización y los valores de injertado en la síntesis de HIPS, y permite el uso de temperaturas de operación de más bajas desde 95 °C a menos de 111 °C. Se ha comprobado que XPS puede reducir la cantidad usada de caucho, y el índice de hinchamiento. De este modo, se puede producir HIPS a un coste menor.

Existen muchos iniciadores de temperatura "intermedia" que se encuentran comercialmente disponibles y/o resultan conocidos por el experto en la técnica que se pueden usar en al presente invención junto con después de dichos indicadores de temperatura "baja". Los iniciadores de temperatura "intermedia" tienen una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora que es mayor que la de los iniciadores de temperatura "baja". Según se usa en el presente documento, la expresión iniciadores de temperatura "intermedia" son los que presentan una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas de 111 °C hasta 125 °C.

Existen muchos iniciadores de temperatura "intermedia" que se encuentran disponibles comercialmente y/o resultan conocidos para los expertos en la técnica para tales fines. En una realización no limitante, se pueden usar peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peróxidos de dialquilo, peroxiésteres, peroxiacetales, hidroperóxidos o sus combinaciones a una concentración de 50 ppm a 1200 ppm, y en otras realizaciones no limitantes a una concentración de 100 ppm a 500 ppm. En una realización no limitante, se usó el iniciador bifuncional Luperox® 531 (L-531) que contiene 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano, y se encuentra comercialmente disponible en Arkema, Inc., Philadelphia, PA (antiguamente comercializado por Atofina Petrochemicals, Inc.). L-531 aumenta la tasa de polimerización, y tiene un semi-vida de 1 hora de 116 °C 117 °C, y de este modo la temperatura del reactor es de 115 °C a 120 °C. Resulta obvio para el experto en la técnica que existen muchos otros iniciadores de peróxido que se pueden usar con los iniciadores de peróxido de temperatura "baja" o "más baja" con el fin de mejorar las tasas de conversión.

Se pueden usar los iniciadores de temperatura "alta" en la presente invención junto con o después de los iniciadores de temperatura "intermedia" o "alta". En una realización no limitante, en el caso de iniciadores con semi-vidas más elevadas, se pueden añadir mezclas de iniciadores en forma de cóctel si la temperatura del reactor se encuentra 15 grados por debajo de la semi-vida de los iniciadores de temperatura "alta". Los iniciadores de temperatura "alta" o "más alta" tienen una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora que es mayor que la de los iniciadores de temperatura "baja" o "más baja" y que la de los iniciadores de temperatura "intermedia", si se usan dichos iniciadores. En una realización no limitante, tal como los que se usan en el presente documento, la expresión indicadores de "alta" temperatura son los que presentan una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas desde 125 °C a 140 °C. En otra realización no limitante, los iniciadores de temperatura "alta" también se pueden definir como los que presentan una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas de 111 °C a 140 °C, cuando no se usan o se mencionan de forma específica los iniciadores de temperatura "intermedia".

Existen muchos iniciadores de temperatura "alta" que se encuentran disponibles comercialmente y/o resultan conocidos por los expertos en la técnica para tales fines. En una realización no limitante, se pueden usar peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, peróxidos de dialquilo, peroxiésteres, peroxiacetales, hidroperóxidos o sus combinaciones en una concentración de 50 ppm a 1200 ppm, y en otras realizaciones no limitantes de 100 ppm a 500 ppm. En una realización no limitante, se usó el iniciador bifuncional Luperox® 233 (L-233) que contiene 3,3-di-terc-butil-peroxibutirato, y se encuentra disponible comercialmente en Arkema, Inc., Philadelphia, PA (antiguamente comercializado por Atofina Petrochemicals, Inc.). L-233 aumenta la tasa de polimerización, y tiene una semi-vida de 1 hora de 133 °C, y de este modo en una realización no limitante, la temperatura del reactor es de 130 °C a 135 °C. Resulta obvio para el experto en la técnica que también se pueden usar otros iniciadores de peróxido numerosos con iniciadores de peróxido de temperatura "baja" o "más baja" para mejorar las tasas de conversión.

También se puede usar calor para iniciar el injertado y después la polimerización. La temperatura de reacción escogida se basa en temperaturas de descomposición de semi-vida de una hora del iniciador usado en cada reactor.

A continuación, se comentan otros detalles del sistema y de los procedimientos que se pueden usar junto con la presente invención. La Figura 1 ilustra una representación esquemática no limitante de varios componentes en un sistema 10 de procedimiento de flujo continuo que se puede utilizar para la práctica de la presente invención y para preparar HIPS mejorados. En una realización no limitante, se preparan las composiciones de resina polimérica termoplástica estirénica alimentando al menos un monómero monovinílico, un elastómero tal como caucho polimérico, y un iniciador de temperatura "baja" en uno o más reactores de tipo tubo agitados continuos que se conectan en serie. Una visión de conjunto no limitante del sistema muestra un primer reactor 100 de tipo tubo, agitado y continuo (CSTR) también conocido como reactor de pre-inversión (PIR) y un segundo CSTR 101 también conocido como reactor de pre-polimerización, y uno o más dispositivos de pre-calentamiento 2, 6 que calientan la alimentación de monómero y la alimentación de caucho antes de la introducción de los materiales de alimentación en el interior de los reactores. Tras dejar el último CSTR, los materiales penetran en al menos un reactor R120 de flujo pistón, en el que tiene lugar la mayoría de la polimerización, posteriormente un dispositivo de calentamiento H 140 también conocidos como dispositivo de calentamiento desvolatilizador, un DV 160 desvolatilizador y un condensador 300. El monómero que no ha reaccionado y el diluyente se desvolatilizan en el desvolatilizador DV 160, se recuperan, y se hacen pasar a un condensador en el que se reducen hasta un estado líquido, y se dirigen a un recipiente de almacenamiento tal como un tanque 400 de purga continua. A partir de ahí, se puede reciclar de nuevo al interior del procedimiento de polimerización de poliestireno en cualquier punto deseado tal como 101 y/o 100 en forma de material de alimentación, o se puede usar para otros fines. En una realización no limitante, los materiales de alimentación se calientan en el dispositivo de pre-calentamiento 8 antes de ser introducidos en el interior de los reactores. El HIPS desvolatilizado se retira del desvolatilizador, y se termina en un dispositivo de pellas 180. Uno o más de los diferente componentes anteriores se encuentran conectados por medio de las tuberías de flujo 210, 215, 220, 225, 230, 240, 245, 250, 250A y 250B.

Con respecto a otros detalles que se refieren a la producción de HIPS, en una realización no limitante existen dos o más reactores de tanque de agitación continua conectados en serie. En una realización no limitante, cada reactor presente una o más zonas de reacción con control de temperatura independiente. El recipiente de reacción 100 se opera en condiciones de pre-inversión, en las que la fase continua es una solución de caucho de estireno y la fase discontinua es poliestireno. En una realización no limitante, los materiales de alimentación y al menos un iniciador se agitan a una tasa elevada en el interior del primer reactor y se polimerizan hasta un punto por debajo del punto de inversión. En una realización no limitante, se añade un iniciador de temperatura "baja" que tiene una semi-vida de 1 hora a 105 °C al reactor de pre-inversión 100, y se puede ajustar el tiempo de residencia de los materiales. En una realización no limitante, el tiempo de residencia es de 60 minutos o menos. La mezcla se calienta en el reactor de pre-inversión hasta una temperatura de 95 °C a 111 °C con el fin de iniciar el injertado y la polimerización, con presiones de 66,5 Kpa hasta 101,08 Kpa.

La solución de alimentación de PIR 100 se introduce en el interior del reactor de pre-polimerización 101 a través de la tubería de flujo 210. CSTR 101 tiene una tasa de agitación menor que el reactor 100, y opera con un nivel de porcentaje de sólidos por encima del punto de inversión. Por medio de la mezcla en el reactor de pre-inversión (PIR) 100 se contribuye al atrapamiento de poliestireno en el interior de las moléculas discretas de caucho de manera que cuando la mezcla procedente de PIR se introduce en el interior de CSTR 101, la inversión instantánea de la alimentación da como resultado las partículas de caucho.

Se controlan la viscosidad de las soluciones en la pre-inversión y en segundo reactor 101 de tanque agitado para producir el poliestireno deseado de alto impacto (HIPS). En una realización, se convierte al menos una parte del monómero en un polímero en el reactor de pre-inversión y típicamente hay de 5 % a 9 % en peso de poliestireno formado durante este tiempo, con un total de 12 % a 16 % de sólidos formados incluyendo caucho. El uso del reactor de pre-inversión 100 favorece una mezcla más homogénea del caucho con la mezcla de estireno/poliestireno antes de introducir la mezcla en el interior de los reactores de flujo pisto y pre-polimerización, también denominados en el presente documento como reactores de polimerización.

En una realización no limitante, también se pueden añadir uno o más diluyentes, típicamente en porciones de 10 % o menos, a uno o más reactores antes, junto con o después de haber introducido la alimentación. Se pueden usar los diluyentes en el reactor de pre-inversión, pero no es necesario, y de hecho puede ser indeseable. Dichos diluyentes incluyen, pero sin limitarse a, etil benceno, tolueno, xilenos y ciclohexano, o una combinación de uno o más de los anteriores. También se pueden usar otros diluyentes que resultan conocidos por los expertos en la técnica para tales fines.

En una realización no limitante, se pueden añadir diferentes iniciadores a cada uno de los recipientes de reacción. Se pueden añadir otros aditivos opcionales, tales como lubricantes tales como aceites minerales, plastificantes, agentes de nucleación, tensioactivos, agentes de reticulación y/o agentes de transferencia de cadena, antes, junto con o después de los iniciadores.

En una realización no limitante, se añaden iniciadores de peróxido de temperatura "intermedia" al reactor de pre-polimerización 101. Existe un tiempo de residencia más prolongado en el reactor 101, y en una realización no limitante, los materiales del segundo reactor 101 se calientan desde 2<sup>1/2</sup> horas hasta 3<sup>1/2</sup> horas, a una presión de 39,90 KPa hasta 79,80 KPa. Típicamente, hay de 30 % a 40 % de sólidos formados en el reactor de pre-polimerización 101.

Al menos un reactor R 120 de flujo pistón recibe la producción del reactor de pre-polimerización 101 a través de la tubería de flujo 215. La mayoría de la polimerización tiene lugar en el reactor 120. En una realización no limitante, existe una pluralidad de reactores de flujo pistón que se encuentran conectados en serie, normalmente de 2 a 5 reactores de flujo pistón y, normalmente, el tiempo de residencia de la solución en los reactores de flujo pistón es de 90 minutos a 120 minutos en cada reactor. El porcentaje de sólidos aumenta en cada uno de los reactores de flujo pistón. Se añade un iniciador de peróxido que opera en el intervalo de temperatura "elevada" a uno o más de los reactores de flujo pistón, escogiéndose la temperatura de los reactores de flujo pistón de maneja que corresponda a la temperatura de descomposición de semi-vida del iniciador que se usa.

En una realización no limitante, se conectan 4 reactores de flujo pistón en serie y se aumenta el porcentaje de sólidos en el primer reactor de flujo pistón hasta un valor de 40 % a 50 %, además se aumenta en el segundo reactor de flujo pistón hasta un valor de 50 % a 60 %, de manera adicional se aumenta en el tercer reactor de flujo pistón hasta un valor de 60 % a 70 %, e incluso se aumenta más en el cuarto reactor de flujo pistón hasta un valor de 70 % a 80 %. También se pueden determinar las condiciones particulares de calentamiento en los reactores de flujo pistón por medio de la evaluación del porcentaje de conversión en los reactores, lo que indica la cantidad de productos poliméricos que se han producido.

En una realización no limitante, un posible perfil de temperatura a seguir en la producción de las composiciones poliméricas en cuestión es de 95 °C hasta 111 °C durante 45 a 60 minutos, tal como en un PIR, a una temperatura de 111 °C a 125 °C durante 180 a 240 minutos, tal como en un reactor de pre-polimerización, y a una temperatura de 125 °C a 140 °C durante 120 a 180 minutos en uno o más reactores de polimerización o de flujo pistón. En otra realización no limitante, el estireno se polimeriza durante un tiempo de hasta 10 horas.

La producción del último reactor de flujo pistón es dirigida a través de la tubería de flujo 220 hasta un aparato que tiene un dispositivo de calentamiento H 140 que se encuentra a presión de vacío. En una realización no limitante, el dispositivo de calentamiento es un intercambiador de calor tal como un intercambiador de calor de flujo ascendente y se puede operar a una temperatura suficiente para inducir la polimerización, a una temperatura de 150 °C a 180 °C).  
 5 En otra realización no limitante, se usa un intercambiador de calor de flujo descendente y se puede mantener a una temperatura de 230 °C a 255 °C y se puede situar en un tanque de desvolatilización instantáneo que tiene un tubería 240 de retirada de vapor y se mantiene a una presión dentro del intervalo de 0,27 kPa a 1,33 kPa, y en algunos aparatos de 1,33 kPa a 26,60 KPa. Tras haber sido desvolatilizada al menos parcialmente en el intercambiador de calor 140, la mezcla de producción pasa desde el dispositivo de calentamiento a través de la tubería de flujo 225 y  
 10 es dirigida hasta el desvolatilizador DV 160 que es operado a una presión de 0,13 kPa a 2,66 kPa, y a una temperatura de 240 °C a 260 °C, que produce el vulcanizado del caucho. El desvolatilizador separa el monómero que no ha reaccionado y cualesquiera diluyentes de los materiales polimerizados, y los componentes volátiles son retirados a través de la tubería de vapor 240. Los componentes volatilizadores se condensan en un condensador 300, se almacenan en un tanque 400, y se pueden retornar hasta al menos uno de los reactores de tanque con agitación  
 15 continua en forma de materiales de alimentación reciclados, o se pueden usar en otra aplicación. En una realización no limitante, el tanque de almacenamiento 400 es un tanque de purga continua. La tubería de flujo 230 transporta la mezcla de producción desvolatilizada desde el desvolatilizador 160 hasta la operación de terminación tal como un dispositivo 180 de formación de pellas.

Como ilustración adicional del modo en el que se produce HIPS, en una realización no limitante, se usan los tanques  
 20 CSTR 100 y 101 con capacidad de 37,85 m<sup>3</sup> y se comprime el material de alimentación del interior del reactor de pre-inversión 100 de 90 % de peso de monómero de estireno, 7 % de peso de caucho y 3 % de peso de aceite mineral. Se añade un iniciador de temperatura "baja" al reactor 100 en la concentración deseada. En otra realización no limitante, se pueden añadir uno o más iniciadores de temperatura "más alta" en el reactor de pre-inversión, pero en una realización no limitante adicional se añaden iniciadores de temperatura "más alta" en los reactores  
 25 posteriores. En una realización no limitante, el flujo saliente de este reactor, que penetra en el reactor de pre-polimerización 101 comprende 7 % en peso de poliestireno, 83 % en peso de estireno, 7 % en peso de caucho y 3 % en peso de aceite mineral. Se añade un iniciador de temperatura "más alta" al reactor 101, en la concentración deseada que, en una realización no limitante, es un iniciador de temperatura "intermedia". También se puede añadir 7 % ó 8 % en peso de diluyente al interior del reactor de pre-polimerización 101. En una realización no limitante, el  
 30 flujo saliente de este reactor, que penetra en el primer reactor 120 de flujo pistón, con capacidad de 6,62 m<sup>3</sup>, comprende de 15 % a 45 % de poliestireno, 60 % de estireno, 7 % de caucho, y 3 % de aceite mineral. Se añade un iniciador de temperatura aún "más alta" a uno o más de los reactores de flujo pistón, en la concentración deseada. El flujo de salida del último reactor 120 de flujo pistón comprende 60 % de poliestireno, 30 % de estireno, 7 % de caucho y 3 % de aceite mineral. El caucho sin reaccionar precipita y se convierte en parte de la fase de caucho,  
 35 tanto si está injertado como si no lo está. El aceite mineral no reacciona, sino que actúa como plastificante.

Si se usan el estireno reciclado y/o el diluyente, se puede ajustar el porcentaje de estireno y/o diluyente en el material de alimentación en base a la composición de los materiales reciclados del desvolatilizador DV 160. De este modo, en una realización no limitante, el material de alimentación del reactor de pre-polimerización 101 está formado por 82 % a 83 % de estireno, 7 % de caucho, 7 % a 8 % de diluyente y 3 % de aceite mineral.

40 Detalles adicionales relativos a los procedimientos de preparación de HIPS y resinas de HIPS mejoradas se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. Nos. 4.777.210 de Sosa y col.; 4.861.827 de Sosa y col.; 5.540.813 de Sosa y col.; 6.486.271 de Sosa y col.; 6.363.066 de Sosa; 6.703.460 de Blackmon y col.; 6.822.046 de Li y col.; y la solicitud de EE.UU. Nº. 10/723.656 de Sosa y col.

Los siguientes ejemplos ilustran más el mejor modo contemplado por los inventores para llevar a la práctica la invención y se entienden únicamente a modo de ilustración, y no como limitantes.

#### Procedimiento

Los inventores han explorado modos en los cuales se reduce el coste de producción de HIPS, aumentan las tasas de polimerización y las eficacias de injertado. De manera más específica, los inventores han explorado la posibilidad de usar iniciadores con temperaturas de descomposición de semi-vida dentro de intervalos de temperatura de  
 50 reactor de pre-inversión (de -95 °C a 111 °C) para aumentar el flujo de radicales en el PIR usado en el procedimiento de HIPS.

L233 (etil-3,3-di-(t-butilperoxi)-butirato) es un aditivo que se usa frecuentemente en las formulaciones de poliestireno para aumentar la tasa de polimerización, y ajustar el flujo en masa fundida y el peso molecular. L233 es un iniciador bifuncional y tiene una semi-vida de 1 hora igual a 134 °C, y se usó como control.

#### Experimentos por lotes con XPS

Arkema (Philadelphia, PA, antiguamente conocida como Atofina Peroxides) ha producido un iniciador de desarrollo de baja temperatura, conocido como XPS, que procede de alcoxi ciclohexano. Originalmente, este iniciador se diseñó para acortar el ciclo de polimerización con el fin de producir perlas de poliestireno para el procedimiento de

suspensión de poliestireno expansible, y se piensa que se describe en la patente de EE.UU. 6.608.150 de Wicher. No se sabe la estructura exacta de XPS. Se estudió XPS para determinar el efecto de la producción de caucho que contiene polímeros de monovinilo tales como estireno, y se sometió a ensayo para su uso en el procedimiento de HIPS.

- 5 XPS tiene un temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora de 104 °C a 106 °C, que es menor que la de otros iniciadores usados de manera corriente, y que permitiría el uso de iniciadores de temperatura "baja" ( $t_{1/2}$  = de 95 ° C a 111 °C), con iniciadores de temperatura "intermedia" ( $t_{1/2}$  = de 111 °C a 125 °C) y con iniciadores de temperatura "alta" ( $t_{1/2}$  = de 125 ° C a 140 °C), para ajustar los perfiles de reacción en las unidades de polimerización continuas. Se usó una combinación de iniciador de "baja " temperatura ( $t_{1/2}$  = 105 ° C), con un iniciador de temperatura intermedia ( $t_{1/2}$  = 115 ° C) y un iniciador de temperatura "alta" ( $t_{1/2}$  = 132 ° C) para ajustar los perfiles de las unidades de polimerización continuas. La Tabla 1 muestra las propiedades de los iniciadores de peróxidos L-233, -531 y XPS.

Tabla 1

Propiedades de los peróxidos			
Producto	% de ensayo	% de oxígeno activo	semi-vida de 1 h °C ( $t_{1/2}$ )
L-233	75	8,3	134
L-531	80	9,8	116
XPS	92	7,0	105

15 **Ejemplo 1** no de acuerdo con la invención

Para el presente estudio, se comparó la reactividad del iniciador de XPS con L-233. Se emplearon lotes de HIPS que usaron una alimentación de Dieno de Bayer de 6 %. Se sometieron a ensayo tres niveles de iniciador de XPS (100 ppm, 200 ppm y 300 ppm), junto con un control de 170 ppm de L-233. Se usó un perfil de operación de lote estándar de 2 horas a 110 °C, 1 hora a 130 °C y 1 hora a 150 °C, para todos los ensayos. Se recogieron las muestras al final de cada rampa para el análisis de la tasa, junto con una muestra final desvolatilizada para las propiedades de HIPS y los análisis de determinación de las tasas. Se usó un calorímetro de barrido diferencial (DSC) para confirmar las tasas de polimerización. La Tabla 2 muestra los datos de tasa recogidos e partir de los lotes.

Tabla 2

Comparación de los datos de tasa					
Temp. °C	Tiempo (min)	170 ppm L-233	100 ppm XPS	200 ppm XPS	300 ppm XPS
110	60	6,44	8,66	13,67	21,1
120	120	10,21	17,99	26,89	34,83
130	180	26,25	34,4	43,88	49,24
150	210	52	50	80	62

- 25 Los datos de la Tabla 2 muestran que XPS tiene más de 1,5 a dos veces la tasa de polimerización del control, L-233, a niveles de 200 ppm en las dos primeras rampas del perfil de lote. A 300 ppm, la primera rampa del perfil muestra que XPS tiene más del triple de la tasa de polimerización, en comparación con L-233. Incluso a una baja concentración de 100 ppm de XPS, existe todavía una tasa mejorada con respecto al control L-233 operado a bajas temperaturas. Estos resultados indican que son posibles tasas elevadas de polimerización cuando se usan determinados iniciadores de temperatura "baja" o "más baja" durante la etapa de pre-inversión.

La Figura 2 se refiere a los datos de la Tabla 2 y muestra un diagrama de la comparaciones de la tasa en forma de % de sólidos, y muestra la cantidad de polímero formada, en función del tiempo en minutos. El HIPS producido con XPS tiene un porcentaje elevado de sólidos en comparación con el HIPS producido con el control L-233.

- 35 A pesar de las tasas de polimerización mayores observadas y del % de sólidos, también se pueden considerar los efectos del iniciador sobre las propiedades de la fase de caucho.

**Ejemplo 2**

Basándose en los resultados iniciales anteriores, se llevaron a cabo otros estudios para confirmar la tasa de mejora del procedimiento por lotes, y con el fin de determinar las eficacias de injertado de ensayo y las propiedades de HIPS. Se sometieron a ensayo varias concentraciones del iniciador de XPS, junto con la formulación de L-233, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

5

Tabla 3

Comparación de las propiedades de HIPS								
Nombre de la muestra	% de geles	Índice de hinchamiento	Conversión final	% de caucho	Gel/caucho	% de injertado	RPS D [0,1]	RPS D [0,5]
Comparativo 170 ppm L-233	23,54	17,48	52	11,54	2,04	104,04	0,79	1,81
de acuerdo con la invención 100 ppm L-233 + 70 ppm de XPS	19,75	17,47	57	10,53	1,88	87,65	0,86	1,76
Comparativo 100 ppm de XPS	23,85	14,15	50	12,00	1,99	98,75	0,74	1,51
Comparativo 160 ppm de XPS	23,54	17,48	50	11,54	2,04	104,04	0,79	1,61
Comparativo 180 ppm de XPS	33,23	11,16	50	10,00	3,32	232,30	0,99	1,97
Comparativo 200 ppm de XPS	23,26	14,41	80	7,50	3,10	210,18	0,86	1,81
Comparativo 220 ppm de XPS	28,60	11,09	63	9,52	3,00	200,26	0,72	1,51
Comparativo 240 ppm de XPS	31,40	11,44	68	8,82	3,56	255,86	0,77	1,77
Comparativo 300 ppm de XPS	34,35	13,60	62	9,68	3,55	254,94	0,80	1,76

La Tabla 3 compara las propiedades de HIPS de materiales producidos usando iniciadores XPS y L-233 en un reactor de pre-inversión. Los ensayos adicionales verificaron las tasas mayores de polimerización.

- 10 Como se muestra en la Tabla 3, las químicas de caucho son generalmente similares para los iniciadores. Estos resultados indican que las propiedades "normales" de la fase de caucho se pueden conseguir con tasas de polimerización elevadas, con determinados iniciadores de temperatura "baja". Al nivel de 100 ppm, XPS mostró propiedades de HIPS que fueron comparables con las del control, pero de manera más importante mostraron por un lado propiedades mejoradas de gel/caucho y por otro una eficacia de injertado a niveles elevados, con un índice de hinchamiento menor que el del control. También a concentraciones elevadas de XPS, se mejoraron las propiedades de HIPS.
- 15

Es bien sabido que las propiedades de impacto de HIPS se determinan por medio de las propiedades del volumen de la fase de caucho (RPV); de este modo, la mejora en la proporción de gel con respecto a caucho (G/R) es altamente deseable. Los estudios también demuestran que se puede rebajar el índice de hinchamiento mediante el uso de XPS, al tiempo que todavía se mejora la proporción de gel con respecto a caucho.

5 La Tabla 3 muestra una mejora en los valores de injertado a medida que aumenta el nivel de XPS. Estos también se ve reflejado en la Figura 3, que es un diagrama de % de injertado y de la proporción de gel/caucho frente a la concentración en ppm. La línea superior de la Figura 3 refleja la proporción de gel/caucho y muestra un aumento con una mayor concentración de iniciador. De manera similar, la línea inferior de la Figura 3 refleja el % de injertado, y muestra una mejora en el injertado a medida que aumenta el nivel de XPS.

10 La Tabla 3 muestra que XPS aumenta la "eficacia del caucho" del procedimiento, ya que se necesita menos caucho para producir un conjunto de propiedades deseadas en el material de HIPS.

15 La Tabla 3 además muestra la conversión final de las muestras preparadas con el iniciador de XIPS y una combinación de L-233 y XPS. La Tabla 3 muestra que HIPS preparado con XPS presenta una tasa conversión final más elevada que la de L-233. La Figura 4 está relacionada con la Tabla 3 y es un diagrama de % de sólidos frente a la concentración en ppm, para una solución de alimentación que contiene 6 % de caucho. Las mediciones se realizaron sobre alícuotas tomadas a 60 y 120 minutos, y el análisis se llevó a cabo por medio de evaporación del monómero que no había reaccionado. Tanto la Tabla 3 como la Figura 4 muestran que XPS provoca un aumento de la conversión de poliestireno.

20 El tamaño de partícula de caucho mediano en volumen (RPS) también se muestra en la Tabla 3, y se mide por medio de un Analizador de Malvern en etil metil cetona. RPS se expresa como volumen mediano en micras, y D[0,5] muestra el tamaño medio de 50 % de las partículas, mientras que D[0,1] muestra el tamaño medio de 10 % de las partículas. Los tamaños de partícula de HIPS preparado con XPS son comparables a los del iniciador de control L-233, lo que se ha encontrado que resulta comercialmente aceptable. El tamaño de partícula es importante para proporcionar el brillo óptimo y la resistencia frente al impacto.

25 De este modo, se muestra que el uso de iniciadores particulares de temperatura "baja" junto con iniciadores de peróxidos convencionales de temperatura elevada en la producción de HIPS permite tasas de producción más rápidas al tiempo que mejora el volumen de la fase de caucho y el injertado, y disminuye la cantidad de caucho necesario para producir HIPS. El tiempo y el coste de la producción de HIPS también se reducen, aumentando de este modo el rendimiento y la rentabilidad.

30 El HIPS de la presente invención se puede usar en una variedad de aplicaciones e incluyen, pero sin limitarse a, copas, platos, envases para alimentos, artículos moldeados por inyección, moldeados por extrusión, o láminas de artículos moldeados, aplicaciones de envasado, muñecas, revestimientos para frigorífico, muebles, electrodomésticos, dispositivos domésticos, aparatos eléctricos y similares. Los polímeros de la presente invención también se pueden usar para preparar láminas, películas y películas orientadas biaxialmente, así como también una  
35 variedad de otros productos, algunos de los cuales presentan usos de una vez.

En la memoria descriptiva anterior, se ha descrito la invención con referencia a sus realizaciones específicas, y se ha demostrado como eficaz a la hora de proporcionar procedimientos para la preparación de polímeros que usan iniciadores de peróxidos multi-funcionales. No obstante, resulta evidente que se pueden llevar a cabo varias modificaciones y cambios de la misma sin que ello suponga apartarse del alcance de la invención tal y como se  
40 explica en las reivindicaciones adjuntas. Por consiguiente, la memoria descriptiva debe ser referida en sentido ilustrativo en lugar de en sentido restrictivo. Por ejemplo, se anticipan combinaciones específicas o cantidades de monómeros vinil aromáticos, polímeros de dieno, iniciadores de peróxido, y otros componentes que se engloban dentro de los parámetros reivindicados, pero que no se identifican de manera específica en un sistema polimérico particular, y se espera que se encuentren dentro del alcance de la presente invención. De igual forma, los citados  
45 ejemplos de iniciadores que se pueden usar como iniciadores de temperatura "baja", "intermedia" y "elevada" son ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de los iniciadores útiles para diferentes etapas del presente procedimiento. Además, se espera que los procedimientos de la invención funcionen en otras condiciones, en particular, temperatura, presión y concentraciones, que las que se muestran a modo de ejemplo en el presente documento.

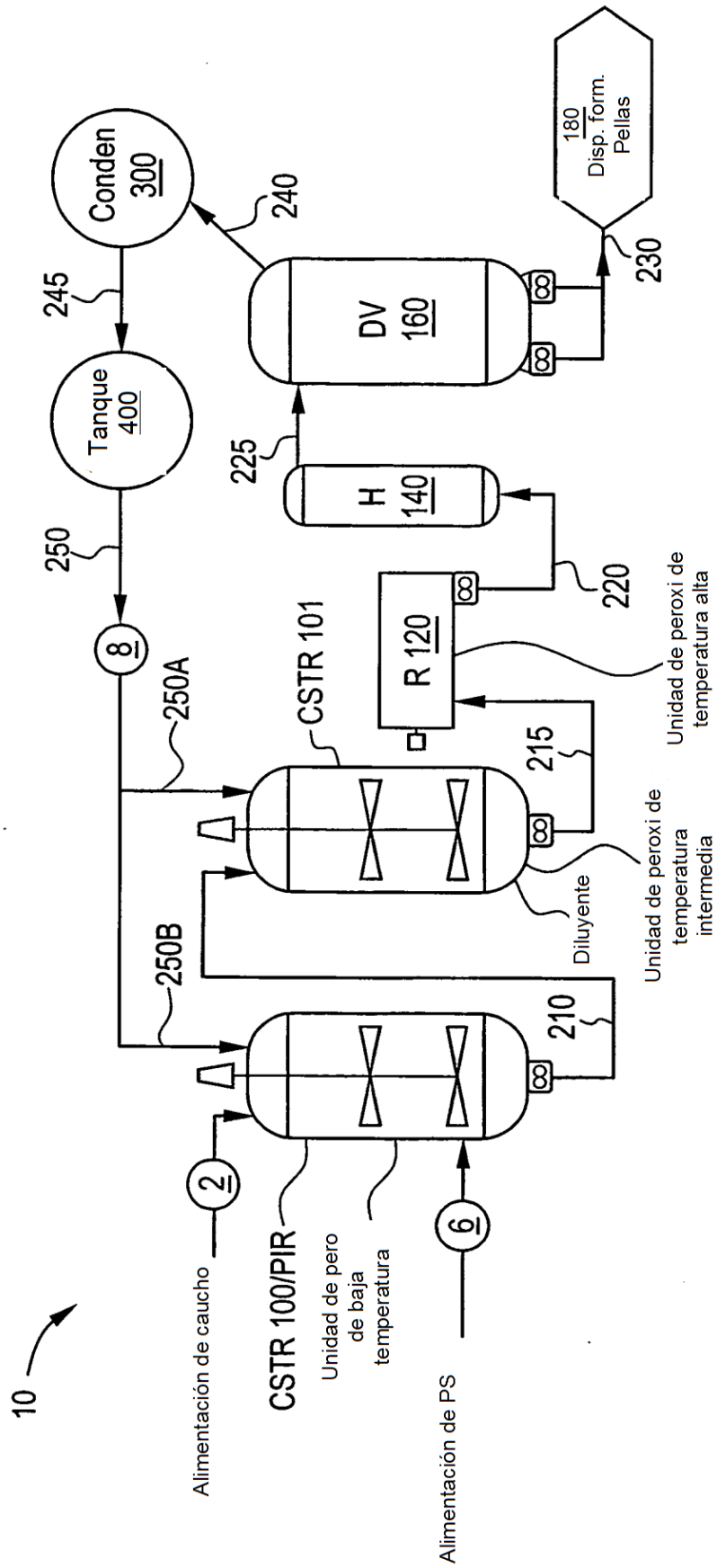
50

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de poliestireno de alto impacto (HIPS) con estireno, un elastómero, tal como caucho, al menos un iniciador de peróxido de temperatura "más baja" y uno o más iniciadores de peróxido de temperatura "más alta" que tiene una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora que es más elevada que la del iniciador de peróxido de temperatura "más baja", en el que el iniciador de temperatura "más baja" se añade durante la pre-inversión con estireno y caucho y tiene una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas de 95 °C a menos de 111 °C y en el que, el iniciador de peróxido de temperatura "más baja" se escoge entre ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos alcanoperoxoicos que no están sustituidos en la posición alfa y ésteres 1,1,3,3-tetrametilbutílicos de ácidos aroilperoxoicos que presentan sustitución de anillo de cualquier forma de manera que el resultado sea una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora dentro del intervalo de baja temperatura; 1-alcoxi-1-t-alquilperoxiciclohexanos en los que el grupo t-alquilperoxi contiene 4-8 carbonos, el grupo alcoxi contiene 2-5 carbonos, y el ciclohexano puede estar sustituido con hasta 3 grupos alquilo que presentan de manera independiente 1-3 átomos de carbono cada uno; o cualquier combinación de los iniciadores anteriores.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de peróxido de temperatura "más baja" está seleccionado entre peroxiacetato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOPA); peroxipropionato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOPP); peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; disperoxiadipato de di-(1,1,3,3-tetrametilbutilo) (DTODPA); peroxibenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOPB); diperoxitereftalato de di-1,1,3,3-tetrametilbutilo; y 1-metoxi-1-t-amilperoxiciclohexano (TAPMC) o cualquiera de sus combinaciones.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que los iniciadores de temperatura "alta" o "más alta" son los que presentan una temperatura de descomposición de semi-vida de 1 hora a una o más temperaturas de 111 °C a 140 °C.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los iniciadores de temperatura "alta" o "más alta" están seleccionados entre peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, dialquilperóxidos, peroxiésteres, peroxiacetales, hidroperóxidos o sus combinaciones a una concentración de 50 a 1200 ppm.

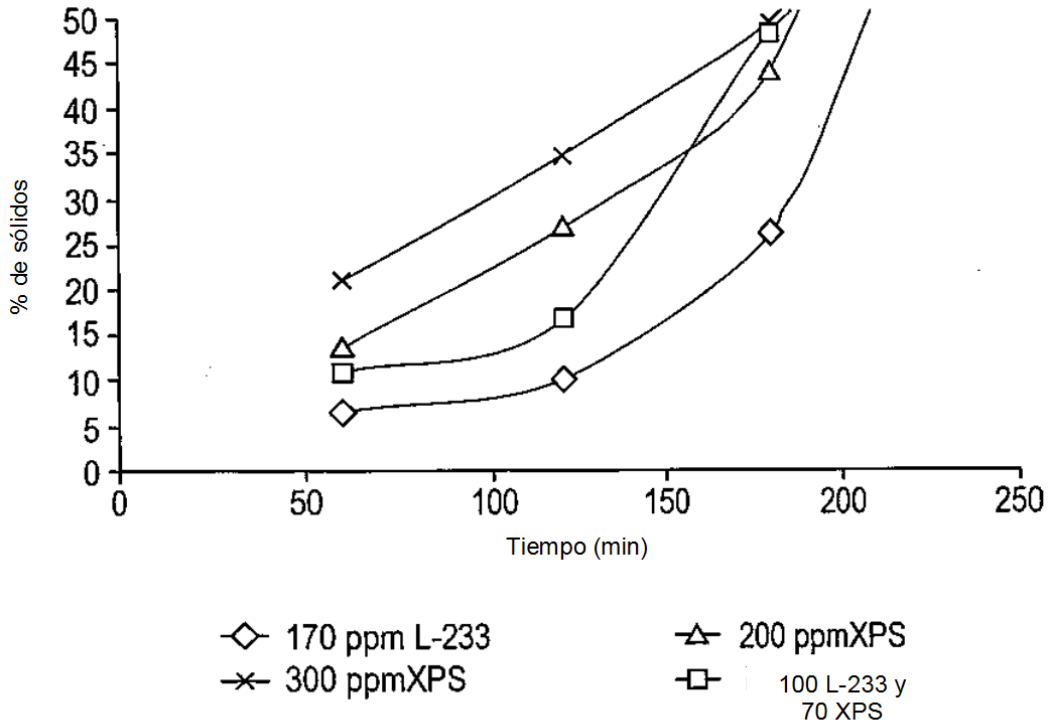


FIG. 1



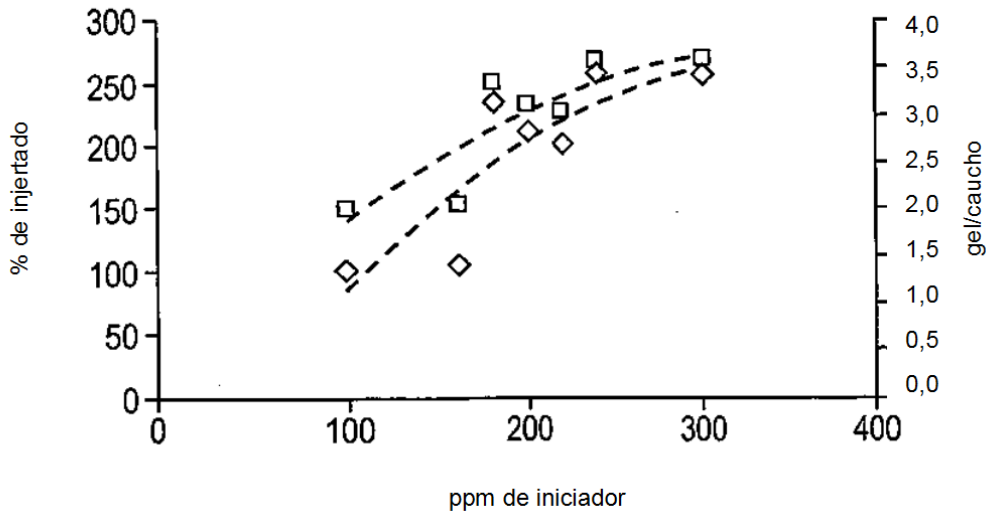
**FIG. 2**

% de sólidos vs. Tiempo para los diferentes iniciadores



**FIG. 3**

Representación de % de injertado y proporción de gel/caucho vs ppm de iniciador en la solución de alimentación que contiene 6 % de caucho



# FIG. 4

Representación de % de sólidos vs ppm de XPS en la alimentación a 60 y 120 minutos

