

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 907**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 255/04 (2006.01)

C08F 255/06 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2005 PCT/EP2005/013081**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2006 WO06063719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2005 E 05815836 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 1824894**

54 Título: **Un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en un elastómero**

30 Prioridad:

16.12.2004 IT MI20042401

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

02.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHIEZZI, LEONARDO;
MONTI, LUCA y
LONGO, ALDO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 592 907 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

Un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en un elastómero

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en un elastómero.

5 Más en detalle, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de composiciones que comprenden una matriz rígida constituida por polímeros o copolímeros vinilaromáticos, y por una fase elastomérica o de goma, dispersada en la matriz en forma de partículas con una distribución estrictamente bimodal.

10 Aún más en detalle, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de poliestireno de alto impacto (HIPS) que contiene una fase elastomérica dispersada en la matriz en forma de partículas con una distribución estrictamente bimodal.

15 El término "distribución estrictamente bimodal", como se usa en la descripción anterior y en las reivindicaciones, pretende indicar un conjunto de partículas de elastómero, dispersadas aleatoriamente en una matriz polimérica rígida, en la que dichas partículas son subdivisibles en una primera clase de partículas (modo predominante) con una dimensión promedio en volumen de 0,15 a 0,50 μm y en una segunda clase de partículas (modo minoritario) con una dimensión promedio en volumen de 1 a 8 μm , y con una ausencia total de partículas con dimensiones intermedias entre las dos clases previas. El diámetro promedio volumétrico (D_v) o $[D(4,3)]$ de las partículas, es el diámetro promedio apropiado para usar cuando se quiere tener en consideración la contribución de cada partícula al volumen fraccional de la fase dispersada (FASE GEL). Es equivalente a la relación entre los momentos estadísticos, respectivamente de 4º grado $[\sum N_i(D_i)^4]$ y de 3º grado $[\sum N_i(D_i)^3]$ en la distribución estadística de los diámetros de las partículas y se expresa con la siguiente fórmula general:

$$20 \quad D_v = D(4,3) = \frac{\sum N_i(D_i)^4}{\sum N_i(D_i)^3}$$

donde N_i y D_i representan el número N_i de partículas que tienen el diámetro D_i (R.D. Cadle "Particle Size Analyses" Nueva York (1965) páginas 27-50) y puede determinarse con facilidad experimentalmente:

- 25 - por medio de microscopía electrónica (T.E.M.) sobre capas finas de polímero, por ejemplo HIPS, con tetróxido de osmio como un medio de contraste, seguido de la adquisición de los diámetros aparentes de las partículas, su elaboración y la aplicación de una corrección estereológica para el espesor de la capa fina;
- 30 - por medio de granulometría láser (L.G.), con metiletilcetona como el medio para la suspensión, sobre las muestras en gránulos después de recalentarlas a 280°C en nitrógeno durante un tiempo suficiente para reticular exhaustivamente las partículas de goma, minimizando los fenómenos de hinchamiento, mientras están en una suspensión en metiletilcetona.

Para un uso más fácil del método, en el proceso objeto de la presente invención los intervalos definidos para las dimensiones de las partículas y las mediciones experimentales se refieren al método de granulometría láser (L.G.), considerando que:

$$D(4,3) \text{ [T.E.M.]} = k \cdot D(4,3) \text{ [L.G.]} + h$$

35 donde k y h son parámetros que pueden obtenerse por calibración con un cierto número de muestras y, en el presente caso, tienen respectivamente el valor de 0,76 y 0 respecto al instrumento MS MASTERSIZER MICROPLUS de la empresa MALVERN.

40 Se sabe que las características químico-físicas y las propiedades mecánicas de los polímeros vinilaromáticos reforzados con goma, en particular el poliestireno de alto impacto, dependen de múltiples factores, entre los cuales están las dimensiones de las partículas de goma reticuladas injertadas en la matriz polimérica.

45 Se sabe también que ciertas propiedades, tales como resistencia al impacto y brillo superficial, en particular en el HIPS, se ven influidas en dos direcciones opuestas por la dimensión promedio y por la distribución de los diámetros de las partículas de goma, para una concentración de goma dada. Precisamente, las partículas "grandes" aumentan la resistencia al impacto del material a expensas del brillo, mientras que las partículas "pequeñas" reducen su tenacidad pero hacen al material muy brillante.

50 Se han propuesto diversos métodos en la bibliografía para obtener (co)polímeros vinilaromáticos reforzados con goma que tienen un buen brillo superficial junto con, al mismo tiempo, una buena resistencia al impacto, por ejemplo poliestirenos reforzados con goma. Por ejemplo, uno de dichos métodos supone la adición, en la matriz polimérica, de un número limitado de partículas "grandes" a una mayoría de partículas "pequeñas" ya presentes. Los productos obtenidos de esta manera se definen genéricamente como polímeros vinilaromáticos de alto impacto con distribución bimodal de las dimensiones de las partículas de goma.

En el caso del HIPS, dicha combinación conduce a la obtención de un producto con una sinergia positiva en cuanto a resistencia al impacto junto con un excelente brillo superficial.

Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 4.153.645 describe un HIPS con un equilibrio mejorado de propiedades obtenido mecánicamente mezclando (combinando en estado fundido) un 50-85% en peso de un poliestireno de alto impacto que contiene partículas de goma finas (con un diámetro promedio de aproximadamente 0,2-0,9 μm) con un 15-50% en peso de un poliestireno de alto impacto que contiene partículas de goma más grandes (diámetro promedio de aproximadamente 2-5 μm). De acuerdo con dicha patente, el producto final obtenido, combinando los dos HIPS, muestra valores de resistencia al impacto o resistencia a la flexión mayores que los que serían de esperar aplicando la regla de las mezclas, sin mostrar ningún deterioro de las otras propiedades físicas.

Usando el mismo tipo de proceso (combinación en estado fundido), la Patente de Estados Unidos 4.493.922 describe un HIPS con morfología bimodal constituido por un 60-95% en peso de partículas de "cápsula", que tienen un diámetro de 0,2 a 0,6 μm , y por un 40-5% en peso por partículas con morfología de "celda" y/o "espiral", que tienen un diámetro de 2 a 8 μm .

Las Patentes de Estados Unidos 4.221.883, 4.334.039, 4.254.236; EP(D)M 15.752 y 96.447 y las solicitudes internacionales de patente WO98/52985 y WO/09080 describen el proceso denominado de "polimerización con alimentación dividida" para producir HIPS con morfología bimodal que permite mejorar el equilibrio impacto-brillo. De acuerdo con dicho tipo de proceso, en dos tercios de un reactor de prepolimerización se produce el modo predominante con partículas pequeñas, alimentando una disolución de una goma polibutadiénica de baja viscosidad en estireno o una disolución en estireno de un copolímero de bloques con la composición apropiada. En el tercio restante del reactor se alimenta una segunda disolución en estireno de goma polibutadiénica de alta viscosidad. El polibutadieno de alta viscosidad en contacto con el prepolímero formado previamente experimenta una rápida inversión de fases, formando partículas grandes, apenas injertadas y nada fáciles de modular en sus dimensiones.

En la Patente de Estados Unidos 5.240.993 se describe un método ("polimerización en paralelo") para la preparación de polímeros vinilaromáticos de alto impacto, caracterizado por una distribución bimodal de la fase de goma, de acuerdo con un proceso en masa continua donde se usan dos reactores de flujo pistón en paralelo. En uno de los dos reactores se prepara un primer prepolímero que contiene una fase de goma con partículas pequeñas, mientras que en el otro reactor se prepara un segundo prepolímero que contiene una fase de goma con partículas grandes. A la salida de los dos reactores se mezclan las corrientes poliméricas y la polimerización se completa en un tercer reactor, siempre de tipo pistón, denominado reactor de terminación.

Se describe una versión simplificada del proceso de "polimerización en paralelo" en la solicitud internacional de patente WO 97/39040, de acuerdo con la cual las partículas grandes se producen en la primera mitad de un reactor de prepolimerización, alimentando una disolución apropiada de goma de alta viscosidad en un monómero vinilaromático en condiciones tales que garanticen una buena eficiencia de injerto y un control dimensional preciso. En la segunda mitad de dicho reactor, se mezcla el prepolímero de partículas grandes, en las proporciones apropiadas, con un segundo prepolímero de partículas finas, producido previamente en un reactor situado en serie con el primero.

Las desventajas de los procesos descritos anteriormente son principalmente aquellas de requerir:

- en el caso de "combinación en estado fundido", el uso de una fase de composición con la consecuencia de un aumento en los costes de producción o la preparación de componentes HIPS difíciles de comercializar tal cuales;
- en el caso de "polimerización en paralelo" o de "polimerización con alimentación dividida", el desarrollo y construcción de plantas industriales configuradas de una manera mucho más compleja (reactores de prepolimerización en paralelo, alimentaciones retardadas de disoluciones de goma, reactor completo con diafragma de división) y equipado con sistemas de control mucho más sofisticados que los de las plantas convencionales con reactores de polimerización en serie, usados para la producción de HIPS convencional;
- en ambos casos, la producción de la fase de goma con partículas "pequeñas" requiere el uso obligatorio de bloques de copolímero de estireno-butadieno y/o polibutadienos de estructura radial (baja viscosidad) que son conocidos por su elevado coste comercial.

Aparte de los sistemas que prevén la preparación de copolímeros vinilaromáticos con distribución bimodal de las partículas de goma de refuerzo por medio de mezclado de los productos pre-formados, se han propuesto diversos métodos "químicos" alternativos que permiten obtener dichas morfologías particulares operando sobre la formulaciones de la mezcla de reacción y permiten el uso de activos de producción convencionales usados para el HIPS tradicional. Por ejemplo, la patente europea EP 418.042 describe un método para producir polímeros vinilaromáticos reforzados con goma en los que las partículas tienen una distribución "generalmente bimodal" o una distribución más ancha, e incluyen, aparte del modo fino predominante (0,1-0,8 μm) y el modo grueso minoritario (2-6 μm), también una tercera clase de partículas con dimensiones intermedias (0,8-2,0 μm). Dicha distribución se obtiene con un polibutadieno de contenido medio de cis, caracterizado por una distribución bimodal de los pesos moleculares y comercializado con el nombre ASAPRENE 760 A.

Análogamente, la patente europea EP 731.016, describe cómo obtener HIPS de morfología bimodal usando un montaje convencional de reactores con una fase de elastómero (disuelta en estireno) constituida por un polibutadieno de contenido medio de cis, de baja viscosidad, y por un polibutadieno de contenido alto de cis, de alta

viscosidad.

La patente europea 726.280 describe cómo obtener HIPS de morfología bimodal, introduciendo concentraciones especiales de radicales nitroxilo estables en la polimerización de HIPS con un montaje de reactores convencional. Análogamente, la solicitud de patente WO 03/033559 describe pseudo-HIPS de morfología bimodal obtenido introduciendo concentraciones especiales de materiales nanocompuestos funcionalizados en la polimerización del HIPS con un montaje convencional de reactores. La función del material nanocompuesto es la de transformar una parte de las partículas de goma grandes en partículas de goma pequeñas.

Se hace referencia también al documento WO 2004/072172 que describe un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en elastómero y el documento US 6.262.179 que describe un proceso caracterizado por producir resinas vinilaromáticas de alto impacto dotadas de multimodalidad.

Sin embargo, en todas estas patentes, los métodos propuestos tienen, al menos, la desventaja de no suministrar ninguna distribución "estrictamente bimodal" de las partículas de goma. Suministran únicamente distribuciones "generalmente bimodales" o simplemente "anchas" que tampoco permiten controlar la razón entre los modos "predominante" y "minoritario".

Finalmente, en la patente europea EP 620.236 se propone un método para obtener un HIPS con distribución "bimodal". De acuerdo con dicho método, se disuelve una pequeña cantidad de HIPS con partículas grandes en estireno, junto con la goma polibutadiénica o con el copolímero de bloques de estireno-butadieno necesario para producir el modo predominante de partículas pequeñas. La disolución obtenida de esta manera se polimeriza entonces con un montaje de reactor convencional. A lo largo de toda la polimerización, las partículas de goma reticuladas de HIPS preformado no se someten a retro-inversión, sino que mantienen su estructura y dimensiones sin cambiar, mientras que la goma polibutadiénica o el copolímero de estireno-butadieno produce partículas finas con la estructura y dimensiones correspondientes. El límite fundamental de la solución técnica propuesta por dicha patente está representado por el porcentaje máximo de HIPS preformado que puede disolverse en estireno junto con la goma (menos del 5%).

Además, debe observarse que, de acuerdo con los modos más convencionales del estado de la técnica, la polimerización del monómero vinilaromático y una mezcla formada por polibutadieno y una goma de bloques de poliestireno-polibutadieno, con un montaje de reactores tradicional, la estructura del (co)polímero de alto impacto correspondiente no es estrictamente bimodal, ni siquiera aumentando la razón η [PB] / η [S-B] de 6 a 25, donde η indica la viscosidad en una disolución al 5% en monómero de estireno a 25°C.

El solicitante ha encontrado ahora un proceso para la preparación de una manera controlada de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en elastómero, a través de un sistema catalítico que comprende un iniciador por radicales estable, que permite obtener un producto final en el que la distribución de los diámetros de las partículas de la fase elastomérica dispersada es "estrictamente bimodal" y no depende, necesariamente, del tipo de elastómero usado, que podría ser también polibutadieno. Además, si se usa disolvente en la fase de polimerización, no es necesario separar el producto final sin reaccionar (disolvente + monómero) recuperado, después de las fases de desvolatilización o separación, en sus constituyentes individuales, pero puede usarse y reciclarse tal cual, previendo, como mucho, una eliminación de un posible monómero polar, si estuviera presente, como por ejemplo derivados del ácido acrílico o metacrílico, para favorecer la disolución del elastómero.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto, injertados en elastómero, que comprenden una matriz rígida constituida por polímeros o copolímeros vinilaromáticos y por una fase elastomérica dispersada en la matriz en forma de partículas con una distribución de diámetro estrictamente bimodal, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, que comprende:

- i) funcionalizar una primera parte (X_1) de elastómero con un sistema catalítico de funcionalización/polimerización constituido por un iniciador por radicales libres (G), con funcionalidad F, capaz de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero, y un iniciador por radicales libres estable, que comprende el grupo =N-O y el grupo =N-O-R' (I), con razones molares (I) / G·F de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2, siendo F igual al número de grupos funcionales por molécula de iniciador que, mediante descomposición, producen dos radicales libres, siendo R' un radical (iso)alquilo C_1 - C_6 o un radical aril alquilo C_7 - C_{20} que posiblemente contiene heteroátomos como N, O, S. R' es preferiblemente un 2-feniletilo o un 2-metil-2-cianopropilo.
- ii) mezclar el elastómero funcionalizado con una segunda parte (X_2) de elastómero durante un tiempo suficiente para obtener una composición homogénea;
- iii) añadir la composición elastomérica homogénea a una fase líquida compuesta esencialmente de una mezcla de monómero vinilaromático/disolvente de polimerización con una razón en peso de 60/40 a 90/10, con una razón en peso X_1+X_2 /monómero vinilaromático mayor que o igual a 8/92, generalmente de 8/92 a 22/78;
- iv) polimerizar el monómero vinilaromático, posiblemente en presencia de uno o más comonómeros, con una temperatura mayor que o igual a 120°C;

- v) recuperar el polímero vinilaromático obtenido al final de la polimerización; y
- vi) posiblemente reciclar la mezcla disolvente/monómero, procedente de la fase de recuperación, en la etapa (i), después de la separación de los posibles monómeros polares.

5 Puede usarse cualquier método de funcionalización del elastómero en el proceso objeto de la presente invención. Generalmente, se prefiere funcionalizar el elastómero en su estado fundido o en un disolvente. En el primer caso, el elastómero y el sistema catalítico se cargan en una extrusora, o un dispositivo similar de tipo Brabender, se llevan a la temperatura y se mantienen en dicha condición durante un tiempo suficiente para obtener la funcionalización del elastómero. Después del enfriamiento y la consolidación, el elastómero funcionalizado puede conservarse también durante algunos días antes de procesarlo de acuerdo con la presente invención.

10 En el segundo caso, el elastómero y el sistema catalítico se disuelven en un disolvente seleccionado especialmente, por ejemplo el mismo disolvente que el usado durante la polimerización, y la funcionalización ocurre a una temperatura por debajo de 110°C, preferiblemente de 80 a 110°C. Posteriormente, la disolución funcionalizada obtenida de esta manera se transfiere a las siguientes fases de polimerización.

15 El disolvente, cuando es diferente de el de polimerización, es inerte para los componentes del sistema catalítico y tiene una temperatura de ebullición mayor que la temperatura de funcionalización.

Al final de la funcionalización, la parte funcionalizada se mezcla con la parte no funcionalizada restante. Dicha operación de mezclado preferiblemente ocurre en un disolvente, manteniendo las dos partes en contacto durante el tiempo esencialmente necesario para obtener una composición homogénea. Al final, es preferible alimentar la composición homogénea obtenida de esta manera directamente a la polimerización, sin almacenamiento intermedio.

20 El mezclado de las partes ocurre en un disolvente. Este último puede ser el mismo disolvente que el usado en la fase de funcionalización y/o de polimerización.

En el caso de funcionalización y mezclado en presencia del mismo disolvente de polimerización, es posible llevar a cabo el proceso objeto de la presente invención de acuerdo con un método alternativo.

25 Es por tanto otro objeto de la presente invención un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en elastómero que comprenden una matriz rígida constituida por polímeros o copolímeros vinilaromáticos y una fase elastomérica dispersada en la matriz en forma de partículas con una distribución de diámetro estrictamente bimodal, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, que comprende:

30 a) disolver una primera parte del elastómero (X_1) en una fase líquida compuesta de una mezcla de monómero vinilaromático/disolvente de polimerización con una razón en peso de 60/40 a 100/0, preferiblemente de 60/40 a 90/10, con una razón de elastómero/monómero vinilaromático mayor que o igual a 8/92, generalmente de 8/92 a 22/78;

35 b) añadir a la disolución un sistema catalítico de funcionalización/polimerización constituido por un iniciador por radicales libres (G), con funcionalidad F, capaz de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero y un iniciador por radicales libres estable, que comprende el grupo =N-O y el grupo =N-O-R' (I), con razones molares (I) / G•F de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2, siendo F igual al número de grupos funcionales por molécula de iniciador que, mediante descomposición, produce dos radicales libres, siendo R' un radical (iso)alquilo C_1-C_6 o un radical aril alquilo C_7-C_{20} que posiblemente contiene heteroátomos como N, O, S. R' es preferiblemente un 2-feniletilo o un 2-metil-2-cianopropilo;

40 c) calentar, mientras se agita, la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura de 80 a 110°C, durante un tiempo suficiente para obtener la funcionalización del elastómero;

d) alimentar la mezcla, que contiene el elastómero funcionalizado en disolución, la segunda parte del elastómero (X_2), y posiblemente un disolvente y/o un monómero y/o comonómero vinilaromático, homogeneizar la mezcla resultante y polimerizarla a una temperatura mayor que o igual a 120°C, preferiblemente de 120 a 200°C;

e) recuperar el polímero vinilaromático obtenido al final de la polimerización; y

45 f) posiblemente recuperar la mezcla disolvente/monómero, procedente de la fase de recuperación, a la etapa (a), después de la separación de los posibles comonómeros polares.

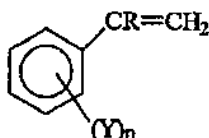
50 De acuerdo con el proceso de la presente invención, es posible producir un (co)polímero vinilaromático reforzado con elastómero con una distribución estrictamente bimodal, donde es posible controlar la razón entre las partículas pequeñas y grandes simplemente controlando la razón en peso entre la primera parte, X_1 , y la segunda parte, X_2 , del elastómero, antes y después de la fase de funcionalización/disolución del elastómero. Las razones en peso X_1/X_2 preferidas son de 99/1 a 40/60.

De acuerdo con la presente invención, el proceso de preparación del polímero vinilaromático puede realizarse en masa, en presencia de un disolvente, en un proceso de tipo discontinuo, semicontinuo o continuo. El proceso

preferido de acuerdo con la presente invención es el proceso continuo descrito, por ejemplo, en la patente europea EP 400.479.

5 Alternativamente, el proceso objeto de la presente invención puede realizarse de una manera totalmente equivalente con un proceso discontinuo en suspensión en masa usando autoclaves agitados de tipo reactor discontinuo. En tales circunstancias, después de disolver y homogeneizar las fracciones elastoméricas X_1 y X_2 , la masa se calienta, se polimeriza hasta que ocurre una inversión de fases y, posteriormente, se transfiere a autoclaves que contienen agua, donde continúa la polimerización "en suspensión" de acuerdo con métodos convencional.

10 Con el término "(co)polímero vinilaromático", como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, se entiende esencialmente un (co)polímero obtenido a partir de la (co)polimerización de al menos un monómero correspondiente a la siguiente fórmula general (II):



donde R es hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero de 1 a 5 e Y es un halógeno, como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Algunos ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general identificada anteriormente son: estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromo-estireno, metoxi estireno, acetoxi estireno, etc. Los monómeros vinilaromáticos preferidos son estireno y/o α -metilestireno.

20 Los monómeros vinilaromáticos de fórmula general (I) pueden usarse por sí mismos o en una mezcla de hasta 50% en peso con otros monómeros copolimerizables. Algunos ejemplos de dichos monómeros son: el ácido (met)acrílico, los ésteres alquílicos C_1 - C_4 del ácido (met)acrílico tales como metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico tales como acrilamida, meta acrilamida, acrilonitrilo, meta acrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metil metacrilato.

25 Puede usarse cualquier elastómero utilizable como un producto de refuerzo en un (co)polímero vinilaromático en el proceso objeto de la presente invención. Sin embargo, el producto preferido, por sus ventajas económicas, es el homopolímero de polibutadieno con un peso molecular promedio numérico (M_n) de 50.000 a 350.000 y un peso molecular promedio ponderal (P_m) de 100.000 a 500.000. Alternativamente, también es posible usar los elastómeros de etil-propileno (EPR) o el EPDM (Monómero de Etileno-Propileno-Dieno).

30 Otros elastómeros que pueden usarse en una mezcla con polibutadieno pueden elegirse entre los homopolímeros y los copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen 40-100% en peso de monómero de 1,2-alcadieno, por ejemplo butadieno, isopreno o pentadieno, y 0-60% en peso de uno o más monómeros que son monómeros monoetilénicamente insaturados elegidos entre estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, metilacrilato y etilacrilato.

35 Algunos ejemplos de 1,3-alcadienos son los copolímeros de bloques de estireno-butadieno, tales como los elastómeros lineales de dos bloques del tipo S-B, donde S representa un bloque poliestirénico de peso molecular promedio ponderal P_m de 5.00 a 80.000, mientras que B representa un bloque polibutadiénico con peso molecular promedio ponderal de 2.000 a 250.000. En dichos elastómeros, la cantidad de bloque S varía de 10 a 50% en peso respecto al total del copolímero S-B. El producto preferido es el polímero de bloques de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno en peso de 40% y una viscosidad, medida a 23°C en una disolución al 5% en peso de estireno, de 35 a 50 CPS.

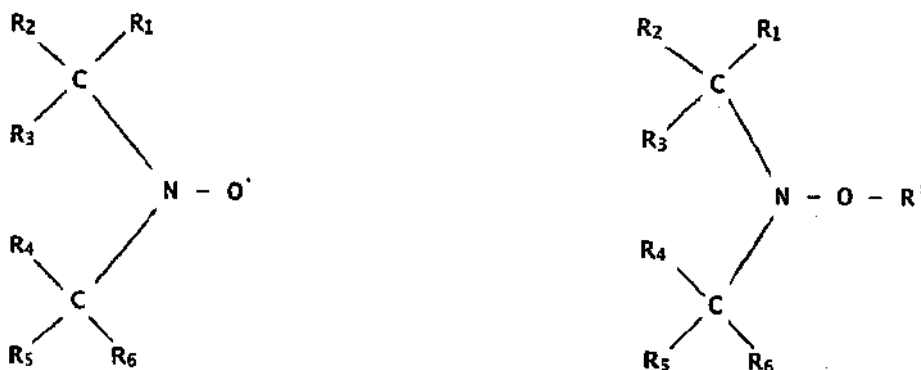
40 Otros ejemplos de elastómeros que pueden usarse en el proceso objeto de la presente invención son aquellos mencionados en la patente europea 606.931. Cualquiera que sea el elastómero usado, se usa con una concentración final de 5 a 16% respecto a la suma del elastómero + monómero vinilaromático + disolvente.

45 Los elastómeros descritos anteriormente pueden disolverse en una fase líquida que comprende el monómero vinilaromático y un disolvente de polimerización. El disolvente preferido, de acuerdo con la presente invención, es etilbenceno, aunque pueden usarse otros disolventes aromáticos, tales como tolueno o los xilenos, o los disolventes alifáticos, tales como hexano o ciclohexano.

50 El sistema catalítico de funcionalización y polimerización se usa en cantidades de 0,1 a 2,5% en peso, respecto al elastómero total. El sistema catalítico está constituido por un iniciador por radicales libres y por un iniciador por radicales libres estable, con las razones citadas anteriormente. Sorprendentemente, en el caso de la funcionalización de elastómeros como se describe en la etapa (c), no hay ninguna formación sustancial de polímero que, si se formara, no superaría el 2% en peso, y no se registra reticulación del elastómero.

Los iniciadores por radicales libres capaces de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero se eligen entre los derivados azo, tales como el 4,4'-bis-(di-isobutironitrilo), ácido 4,4'-bis(4-cianopentanoico), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), etc., o entre los peróxidos, los hidroperóxidos, los percarbonatos, los perésteres y las persales, por ejemplo los persulfatos tales como el persulfato de potasio o de amonio. En general, los iniciadores por radicales libres preferidos son los peróxidos elegidos entre t-butil isopropil monoperoxycarbonato, t-butil 2-etil esil monoperoxycarbonato, dicumil peróxido, di-t-butil peróxido, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, t-butilperoxiacetato, cumil t-butilperóxido, t-butil peroxibenzoato y t-butil peroxi-2-etilhexanoato.

El iniciador por radicales libres estable caracterizado por el grupo =N-O y por el grupo =N-O-R' se elige entre aquellos de fórmula general (III):



donde los grupos R_1 , R_2 , R_5 , R_6 iguales o diferentes entre sí, son radicales alquílicos lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, o radicales alquilaromáticos en los que el grupo alquílico contiene de 1 a 4 átomos de carbono mientras que los grupos R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, son iguales a R_1 , R_2 , R_5 y R_6 o R_3 -CNC- R_4 es parte de una estructura cíclica, por ejemplo con 4 o 5 átomos de carbono, posiblemente combinada con un anillo aromático o con un anillo saturado que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, en el que al menos un átomo de hidrógeno de la estructura cíclica puede sustituirse por un grupo hidroxílico.

Los iniciadores de fórmula general (III) y su preparación se describen en la Patente de Estados Unidos 4.581.429.

Algunos iniciadores de fórmula general (III) particularmente preferidos que pueden usarse en el proceso objeto de la presente invención son 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi, conocido con el nombre comercial PROXYL, el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, conocido con el nombre comercial TEMPO, el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, conocido con el nombre comercial 4OH-TEMPO, y el 1,1,3,3-tetraetilisoindolin-2-hiloxilo, (TEDIO). Otros ejemplos de iniciadores estables que pueden usarse en el proceso objeto de la presente invención y que corresponden a la fórmula general (III) se describen en la Patente de Estados Unidos 4.581.429 mencionada anteriormente.

La polimerización ocurre en presencia de posibles aditivos, por ejemplo agentes de transferencia de cadena, agentes antioxidación, agentes de suspensión, agentes de estabilización, y otros más, conocidos por los expertos en el presente sector. Puede encontrarse información detallada en (1) C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers Ltd. Londres, (1977), páginas 66-105; (2) A. Echte, "Rubber Toughened Plastics", Advances in Chemistry Series n° 222, (1989), páginas 15-64 (Riew K.C. Ed.); (3) A.E. Platt, "Comprehensive Polymer in Science", Pergamon Press, (1989), vol. 6, páginas 437-450; (4) J.L. Hanfeld, B.D. Dalke, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 2ª edición, Wiley Interscience, (1989), vol. 16, páginas 1-71.

Al final de la polimerización, el polímero se separa del posible disolvente, y de los monómeros sin reaccionar que podría haber en razones utilizables sin separación entre sí, con la excepción de los posibles copolímeros polares.

Para entender mejor la presente invención y ponerla en práctica, se hace referencia ahora a algunos ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, a temperatura ambiente, se introducen 2,63 kg de etilbenceno, 5,06 kg de monómero de estireno (SM) y 2,17 kg de polibutadieno INTENE 50 (viscosidad en una disolución de 5% de monómero de estireno = 150 CPS). El número de revoluciones del agitador se lleva a 80 rpm. La temperatura del sistema se eleva a 80°C en una hora y se mantiene constante durante cuatro horas más. Posteriormente, se añaden 28,7 g de benzoilperóxido (BPO) y 20 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se eleva a 105°C en tres horas y se mantiene constante durante dos horas más. Se añaden 24,1 kg de monómero de estireno a la mezcla de reacción que después se calienta a 125°C en 30 minutos. La temperatura se mantiene a este valor durante seis horas.

Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a un autoclave de 100 litros, equipado con un agitador Pfaudler, que contiene 31,5 kg de agua desmineralizada (a una temperatura de 103°C), 40,5 g de ETHAPOL1000, 93 g de naftalensulfonato sódico y 33 g de cloruro sódico. Una vez terminada la transferencia de la disolución de polimerización, se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y las revoluciones del agitador se aumentan a 270 rpm. La temperatura de la mezcla se eleva a 120°C en 45 minutos y se mantiene constante durante una hora, después se eleva a 140°C en 30 minutos y se mantiene constante durante 2 horas y finalmente se eleva a 155°C en 45 minutos y se mantiene constante durante tres horas. Cuando han transcurrido las tres horas, sigue un enfriamiento a 115°C en 40 minutos y la mezcla de agua y material orgánico se separa (5 litros/hora, reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145° en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas mientras se continúa separando 5 litros de la mezcla de agua/material orgánico cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). Posteriormente, sigue un enfriamiento a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero obtenido de esta manera se filtra y se seca a 80°C durante 5 horas.

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica monomodal con partículas de 0,77 µm (Figura 1).

15 EJEMPLO 2

En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, a temperatura ambiente, se introducen 2,63 kg de etilbenceno, 6,06 kg de monómero de estireno y 1,52 kg de polibutadieno INTENE 50 (viscosidad en una disolución de 5% de monómero de estireno = 150 CPS). El número de revoluciones del agitador se lleva a 80 rpm. La temperatura del sistema se eleva a 80°C en una hora y se mantiene constante durante cuatro horas más. Posteriormente, se añaden 20,1 g de peróxido de benzoílo (BPO) y 14 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se eleva a 105°C en tres horas y se mantiene constante durante dos horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría a 40°C en una hora y se añaden 24,1 kg de monómero de estireno y 0,65 kg de INTENE 50 a la mezcla de reacción. La temperatura del baño de reacción se aumenta de vuelta a 80°C en 30 minutos y se mantienen 80°C durante tres horas. Cuando termina la disolución de la segunda parte del elastómero, la temperatura se eleva a 125°C en 30 minutos. La temperatura se mantiene a dicho valor durante cinco horas y media. Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a un autoclave de 100 litros, equipado con un agitador Pfaudler, que contiene 31,5 kg de agua desmineralizada (a una temperatura de 103°C), 40,5 g de ETHAPOL 1000, 93 g de Naphtalen sódico sulfonatado y 33 g de cloruro sódico. Una vez terminada la transferencia de la mezcla de reacción, se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y las revoluciones del agitador se elevan a 270 rpm. La temperatura de la mezcla se eleva a 120°C en 45 minutos y se mantiene constante durante una hora, posteriormente se eleva a 140°C en 30 minutos y se mantiene constante durante dos horas y finalmente se eleva a 155°C en 45 minutos y se mantiene constante durante tres horas. Cuando han transcurrido las tres horas, sigue un enfriamiento a 115°C en 40 minutos y la mezcla agua/material orgánico se separa (5 litros/hora reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145°C en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas mientras se continúa separando 5 litros de agua/material orgánico mezcla cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). Posteriormente, la mezcla se enfría a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero obtenido de esta manera se filtra y se seca a 80°C durante 5 horas.

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica bimodal con 62% de partículas grandes de 2,3 µm y 38% de partículas pequeñas de 0,37 µm (Figura 2).

40 EJEMPLO 3

En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, a temperatura ambiente, se introducen 2,63 kg de etilbenceno, 6,02 kg de monómero de estireno y 2,13 kg de polibutadieno INTENE 40 (viscosidad en una disolución de 5% en SM = 95 CPS). El número de revoluciones del agitador se lleva a 80 rpm. La temperatura del sistema se eleva a 80°C en una hora y se mantiene constante durante cuatro horas más. Posteriormente, se añaden 28,8 g de peróxido de benzoílo (BPO) y 22,6 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se eleva a 105°C en tres horas y se mantiene constante durante dos horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría a 40°C en una hora y se añaden 23,6 kg de monómero de estireno y 0,64 kg de INTENE 40 a la mezcla de reacción. El lote de reacción se eleva de nuevo a una temperatura de 80°C en 30 minutos y se mantienen 80°C durante tres horas. Cuando termina la disolución de la segunda parte del elastómero, la temperatura se eleva a 125°C en 30 minutos. La temperatura se mantiene a dicho valor durante cinco horas y media. Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a un autoclave de 100 litros, equipado con un agitador Pfaudler, que contiene 31,5 kg de agua desmineralizada (a una temperatura de 103°C) 40,5 g de ETHAPOL 1000, 93 g de Naphtalen sódico sulfonatado y 33 g de cloruro sódico. Una vez terminada la transferencia de la mezcla de reacción, se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y las revoluciones del agitador se elevan a 270 rpm. La temperatura de la mezcla se eleva a 120°C en 45 minutos y se mantiene constante durante una hora; posteriormente se eleva a 140°C en 30 minutos y se mantiene constante durante 2 horas, y finalmente se eleva a 155°C y se mantiene constante durante tres horas. Cuando han transcurrido las tres horas, sigue un enfriamiento a 115°C en 40 minutos y la mezcla agua/material orgánico se separa (5 litros/hora reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145°C en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas mientras se continúa separando 5 litros de agua/material orgánico mezcla cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). Posteriormente, sigue un enfriamiento a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero

obtenido de esta manera se filtra y se seca a 80°C durante 5 horas.

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica bimodal con 20% de partículas grandes de 2,1 µm y 80% de partículas pequeñas de 0,3 µm (Figura 3).

EJEMPLO 4

5 En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, a temperatura ambiente, se introducen 2,61 kg de etilbenceno, 6,09 kg de monómero de estireno y 2,15 kg de polibutadieno INTENE 40 (viscosidad en una disolución de 5% en SM = 95 CPS). El número de revoluciones del agitador se lleva a 80 rpm. La temperatura del sistema se eleva a 80°C en una hora y se mantiene constante durante cuatro horas más. Posteriormente, se añaden 28,5 g de peróxido de benzoílo (BPO) y 22,8 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se eleva a 105°C en tres horas y se mantiene constante durante dos horas más. 10 Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría a 40°C en una hora y se añaden 23,9 kg de monómero de estireno y 0,21 kg de INTENE 60 (viscosidad en disolución de 5% en SM = 250 CPS) a la mezcla de reacción. El lote de reacción se eleva de nuevo a una temperatura de 80°C en 30 minutos y se mantienen 80°C durante tres horas. Cuando termina la disolución de la segunda parte del elastómero, la temperatura se eleva a 125°C en 30 minutos. 15 La temperatura se mantiene a dicho valor durante cinco horas y media. Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a un autoclave de 100 litros, equipado con un agitador Pfaudler, que contiene 31,5 kg de agua desmineralizada (a una temperatura de 103°C), 40,5 g de ETHAPOL 1000, 93 g de Naphtalen sódico sulfonatado y 33 g de cloruro sódico. Una vez terminada la transferencia de la mezcla de reacción, se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y las revoluciones del agitador se elevan a 270 rpm. La temperatura de la mezcla se eleva a 120°C en 20 45 minutos y se mantiene constante durante una hora. Posteriormente se eleva a 140°C en 30 minutos y se mantiene constante durante 2 horas y finalmente se eleva a 155°C en 45 minutos y se mantiene constante durante tres horas. Cuando han transcurrido las tres horas, sigue un enfriamiento a 115°C en 40 minutos y la mezcla agua/material orgánico se separa (5 litros/hora reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145°C en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas mientras se continúa separando 5 litros de agua/material orgánico mezcla cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). 25 Posteriormente, sigue un enfriamiento a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero obtenido de esta manera se filtra y se seca a 80°C durante 5 horas.

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica bimodal con 20% de partículas grandes de 2,1 µm y 80% de partículas pequeñas de 0,3 µm (Figura 4).

30 EJEMPLO 5

En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, a temperatura ambiente, se introducen 2,63 kg de etilbenceno, 6,02 kg de monómero de estireno y 2,13 kg de polibutadieno INTENE 40 (viscosidad en una disolución de 5% en SM = 95 CPS). El número de revoluciones del agitador se lleva a 80 rpm. La temperatura del sistema se eleva a 80°C en una hora y se mantiene constante durante cuatro horas más. Posteriormente, se añaden 28,8 g de peróxido de benzoílo (BPO) y 22,6 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se eleva a 105°C en tres horas y se mantiene constante durante dos horas más. 35 Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría a 40°C en una hora y se añaden 23,6 kg de monómero de estireno y 0,64 kg de INTENE 40 a la mezcla de reacción. El lote de reacción se eleva de nuevo a una temperatura de 80°C en 30 minutos y se mantienen 80°C durante tres horas. Cuando termina la disolución de la segunda parte del elastómero, la temperatura se eleva a 125°C en 30 minutos. La temperatura se mantiene a dicho valor durante cinco horas y media. Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a un autoclave de 100 litros, equipado con un agitador Pfaudler, que contiene 31,5 kg de agua desmineralizada (a una temperatura de 103°C) 40,5 g de ETHAPOL 1000, 93 g de Naphtalen sódico sulfonatado y 33 g de cloruro sódico. Una vez terminada la transferencia de la mezcla de reacción, se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y las revoluciones del agitador se elevan a 270 rpm. 45 La temperatura de la mezcla se eleva a 120°C en 45 minutos y se mantiene constante durante una hora; posteriormente se eleva a 140°C en 30 minutos y se mantiene constante durante 2 horas, y finalmente se eleva a 155°C y se mantiene constante durante tres horas. Cuando han transcurrido las tres horas, sigue un enfriamiento a 115°C en 40 minutos y la mezcla agua/material orgánico se separa (5 litros/hora reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145°C en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas 50 mientras se continúa separando 5 litros de agua/material orgánico mezcla cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). Posteriormente, sigue un enfriamiento a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero obtenido de esta manera se filtra y se seca a 80°C durante 5 horas.

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica bimodal con 57% de partículas grandes de 3,1 µm y 43% de partículas pequeñas de 0,36 µm (Figura 5).

55 EJEMPLO 6

En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, a temperatura ambiente, se introducen 2,61 kg de etilbenceno, 6,09 kg de monómero de estireno y 2,15 kg de polibutadieno INTENE 40 (viscosidad en una disolución de 5% en SM = 95 CPS). El número de

5 revoluciones del agitador se lleva a 80 rpm. La temperatura del sistema se eleva a 80°C en una hora y se mantiene constante durante cuatro horas más. Posteriormente, se añaden 28,5 g de peróxido de benzoílo (BPO) y 22,8 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se eleva a 105°C en tres horas y se mantiene constante durante dos horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría a 40°C en una hora y se añaden 23,9 kg de monómero de estireno y 0,21 kg de INTENE 60 (viscosidad en disolución de 5% en SM = 250 CPS) a la mezcla de reacción. El lote de reacción se eleva de nuevo a una temperatura de 80°C en 30 minutos y se mantienen 80°C durante tres horas. Cuando termina la disolución de la segunda parte del elastómero, la temperatura se eleva a 125°C en 30 minutos. La temperatura se mantiene a dicho valor durante cinco horas y media. Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a un autoclave de 100 litros, equipado con un agitador Pfaudler, que contiene 31,5 kg de agua desmineralizada (a una temperatura de 103°C) 40,5 g de ETHAPOL 1000, 93 g de Naphtalen sódico sulfonatado y 33 g de cloruro sódico. Una vez terminada la transferencia de la mezcla de reacción, se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y las revoluciones del agitador se elevan a 270 rpm. La temperatura de la mezcla se eleva a 120°C en 45 minutos y se mantiene constante durante una hora. Posteriormente, se eleva a 140°C en 30 minutos y se mantiene constante durante 2 horas y finalmente se eleva a 155°C en 45 minutos y se mantiene constante durante tres horas. Cuando han transcurrido las tres horas, sigue un enfriamiento a 115°C en 40 minutos y la mezcla agua/material orgánico se separa (5 litros/hora reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145°C en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas mientras se continúa separando 5 litros de agua/material orgánico mezcla cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). Posteriormente, sigue un enfriamiento a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero obtenido de esta manera se filtra y se seca a 80°C durante 5 horas.

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica bimodal con 38% de partículas grandes de 3,6 µm y 62% de partículas pequeñas de 0,36 µm (Figura 6).

25 A continuación siguen unos ensayo comparativos que demuestran que el uso de mezclas basadas en polibutadieno y en un polímero de bloques de estireno-butadieno no conduce a la obtención de partículas elastoméricas con una distribución de diámetro estrictamente bimodal.

Ensayo 1

30 En un reactor discontinuo de 60 litros de tipo autoclave, equipado con un controlador de temperatura y un sistema agitador de anclaje, se prepara una disolución usando 4,2 kg estireno butadieno 40/60 BUNA BL 6533 TC (BAYER) (viscosidad en una disolución de 5% en SM = 40 CPS), 0,90 kg de aceite de vaselina PRIMOL 352 (ESSO) y 30 g del agente antioxidante ANOX PP 18 en 24,9 g de monómero de estireno, agitando durante 5 horas a 85°C. Después, se añaden 24 g del agente de transferencia TDM y se realiza la pre-polimerización con injerto e inversión de fases, calentando y agitando la disolución obtenida de esta manera durante 5 horas y 30 minutos a 120°C. Durante la pre-polimerización se añaden dos dosis de 3 g de TDM después de 3 horas y después de 5 horas desde el comienzo del calentamiento a 120°C. Finalmente, el pre-polímero se transfiere a un segundo autoclave de 100 litros equipado con un agitador Pfaudler y este se suspende en una fase acuosa (razón agua/material orgánico = 1/1) que contiene NaCl (0,11% en peso), naftalensulfonato sódico (0,31% en peso) y ETHAPOL 1000 (0,13% en peso). Se añaden 30 g de peróxido de di-terc-butilo y la polimerización se realiza hasta la conversión total del monómero y la reticulación total de la fase de elastómero, calentando mientras se agita durante una hora a 120°C, durante 2 horas a 140°C, durante 3 horas a 155°C. Cuando han transcurrido las tres horas sigue un enfriamiento a 115° en 40 minutos y la mezcla de agua y material orgánico se separa (5 litros/hora, reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada) calentando el autoclave a 145°C en tres horas. Se mantiene dicha temperatura durante ocho horas mientras se continúa separando 5 litros de mezcla agua/material orgánico cada hora (reintegrando con 5 litros de agua desmineralizada). Posteriormente, sigue un enfriamiento a 40°C y se descarga el autoclave. El polímero en forma de perlas se lava, se seca a 80°C durante 5 horas y se granula en una extrusora.

45 El análisis granulométrico por láser muestra una fase elastomérica monomodal con partículas de $D(4,3) = 0,38 \mu\text{m}$ (Figura 7).

Ensayo 2

50 Se repite el Ensayo 1, siendo la única diferencia que en lugar de usar solo el copolímero BUNA 6533 TC se usa una mezcla, constituida por 3,6 kg de copolímero BUNA BL 6533 TC y por 0,6 kg de polibutadieno INTENE 60 AF (viscosidad en disolución de 5% en SM = 250 CPS).

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica monomodal con partículas de $D(4,3) = 0,43 \mu\text{m}$ (Figura 8).

Ensayo 3

55 Se repite el Ensayo 1 siendo la única diferencia que en lugar de usar solo el copolímero BUNA BL 6533 TC se usa una mezcla constituida por 2,9 kg de copolímero BUNA BL 6533 TC y por 1,3 kg de polibutadieno INTENE 60 AF (viscosidad en 5% disolución de SM = 250 CPS).

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica monomodal con partículas de $D(4,3)$

= 0,61 μm (Figura 9).

Ensayo 4

5 Se repite el Ensayo 2 siendo la única diferencia que en lugar del copolímero BUNA BL 6533 TC se usa un copolímero con la misma composición (NS 318 S Nippon Zeon), pero con una viscosidad en disolución aún menor (viscosidad en disolución de 5% en SM = 10 CPS).

El análisis granulométrico por láser del polímero muestra una fase elastomérica monomodal con partículas de $D(4,3)$ = 0,43 μm (Figura 10).

Ensayo 5

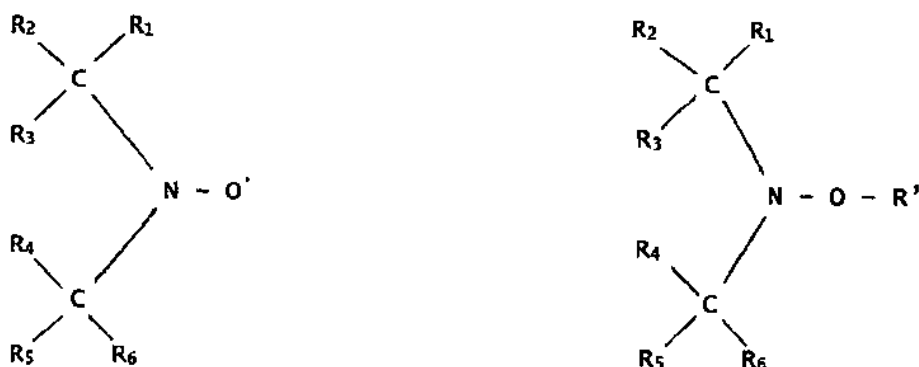
10 Se repite el Ensayo 3 siendo la única diferencia que en lugar del copolímero BUNA BL 6533 TC se usa un copolímero con la misma composición (NS 318 S Nippon Zeon), pero con una viscosidad en disolución aún menor (viscosidad en disolución de 5% en SM = 10 CPS).

El análisis granulométrico por láser muestra una fase elastomérica monomodal con partículas de $D(4,3)$ = 0,65 μm (Figura 11).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en elastómero, que comprenden una matriz rígida formada por polímeros o copolímeros vinilaromáticos y una fase elastomérica dispersada en la matriz en forma de partículas, con una distribución de diámetro promedio en volumen estrictamente bimodal en una primera clase de partículas de 0,15 a 0,5 μm , y en una segunda clase de partículas de 1 a 8 μm , que comprende:
- (i) funcionalizar una primera parte (X_1) del elastómero con un sistema catalítico de funcionalización/polimerización formado por un iniciador por radicales libres (G), con funcionalidad F, capaz de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero y un iniciador por radicales libres estable, que comprende el grupo =N-O y el grupo =N-O-R' (I), con razones molares (I) / G•F de 1 a 3, siendo F igual al número de grupos funcionales por molécula de iniciador que, por descomposición, produce dos radicales libres, siendo R' un radical (iso)alquilo C_1 - C_6 o un radical aril alquilo C_7 - C_{20} , que posiblemente contiene heteroátomos;
 - (ii) mezclar el elastómero funcionalizado con una segunda parte (X_2) del elastómero para obtener una composición homogénea;
 - (iii) añadir la composición homogénea elastomérica en una fase líquida constituida esencialmente por una mezcla de monómero vinilaromático/disolvente de polimerización con una razón en peso de 60/40 a 100/0, con una razón X_1+X_2 /monómero vinilaromático mayor que o igual a 8/92;
 - (iv) polimerizar el monómero vinilaromático, posiblemente en presencia de uno o más comonómeros, a una temperatura mayor que o igual a 120°C;
 - (v) recuperar el polímero vinilaromático obtenido al final de la polimerización; y
 - (vi) posiblemente reciclar la mezcla disolvente/monómero procedente de la fase de recuperación, en la etapa (i), después de la separación de los posibles comonómeros polares.
2. El proceso, según la reivindicación 1, en el que la funcionalización del elastómero se realiza en el estado fundido.
3. El proceso, según la reivindicación 1, en el que la funcionalización del elastómero se realiza en un disolvente.
4. El proceso, según la reivindicación 1 o 3, en el que el disolvente es el mismo que el usado durante la polimerización y la funcionalización se lleva a cabo a una temperatura menor que 110°C.
5. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mezclado del elastómero funcionalizado X_1 con el elastómero no funcionalizado X_2 se realiza en un disolvente.
6. El proceso, según la reivindicación 1 o 5, en el que el disolvente es el mismo que el usado durante la polimerización.
7. El proceso para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos de alto impacto injertados en elastómero, que comprenden una matriz rígida constituida por polímeros o copolímeros vinilaromáticos y una fase elastomérica dispersada en la matriz en forma de partículas con una distribución de diámetro estrictamente bimodal, según las reivindicaciones 1 y 3-6, que comprende:
- a) disolver una primera parte (X_1) del elastómero en una fase líquida constituida por una mezcla de monómero vinilaromático/disolvente de polimerización con una razón en peso de 60/40 a 100/0, con una razón de elastómero/monómero vinilaromático mayor que o igual a 8/92;
 - b) añadir a la disolución un sistema catalítico de funcionalización y polimerización constituido por un iniciador por radicales libres (G), con funcionalidad F, capaz de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero y un iniciador por radicales libres estable que incluye el grupo =N-O o el grupo ==N-O-R' (I), con razones molares (I) / G•F de 1 a 3, siendo F igual al número de grupos funcionales por molécula de iniciador que, por descomposición, produce dos radicales libres, siendo R' un radical (iso)alquilo C_1 - C_6 o un radical aril alquilo C_7 - C_{20} , que posiblemente contiene heteroátomos;
 - c) calentar, mientras se agita, la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura de 80 a 110°C, durante un tiempo suficiente para obtener la funcionalización completa del elastómero;
 - d) alimentar a la mezcla, que contiene el elastómero funcionalizado en disolución, la segunda parte (X_2) del elastómero, y posiblemente un disolvente y o monómero vinilaromático, homogeneizar la mezcla resultante y polimerizarla a una temperatura mayor que o igual a 120°C, preferiblemente de 120 a 200°C;
 - e) recuperar el polímero vinilaromático obtenido al final de la polimerización; y

- f) posiblemente reciclar la mezcla disolvente/monómero procedente de la fase de recuperación, en la etapa (a), después de la separación de los posibles (co)monómeros polares, en el caso de polimerización en un disolvente.
8. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las razones en peso entre la primera parte X_1 y la segunda parte X_2 del elastómero varían de 99/1 a 40/60.
9. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elastómero es el homopolímero de polibutadieno con un peso molecular promedio numérico (M_n) de 50.000 a 350.000 y un peso molecular promedio ponderal (M_w) de 100.000 a 500.000.
10. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el elastómero se elige entre las gomas de etil propileno (EPR) o EPDM.
11. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema catalítico de polimerización se añade en cantidades de 0,1 a 2,5% en peso respecto al total del elastómero.
12. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador por radicales libres capaz de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero se elige entre los derivados azo, los peróxidos, los hidroperóxidos, los percarbonatos, los perésteres y las persales.
13. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador por radicales libres estable se elige entre aquellos de fórmula general (III):



- donde los grupos R_1 , R_2 , R_5 y R_6 , iguales o diferentes entre sí, son radicales libres alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono o radicales alquilo aromáticos en los que el grupo alquílico contiene de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que los grupos R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, son iguales a R_1 , R_2 , R_5 y R_6 o $R_3-CNC-R_4$ es parte de una estructura cíclica, posiblemente fusionada con un anillo aromático o con un anillo saturado que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, en la que al menos un átomo de hidrógeno de la estructura cíclica puede estar sustituido con un grupo hidroxilo.
14. El proceso, según la reivindicación 13, en el que el iniciador por radicales libres estable se elige entre el 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi, el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperdiniloxi y el 1,1,3,3-tetraetilisoindolin-2-hiloxi.

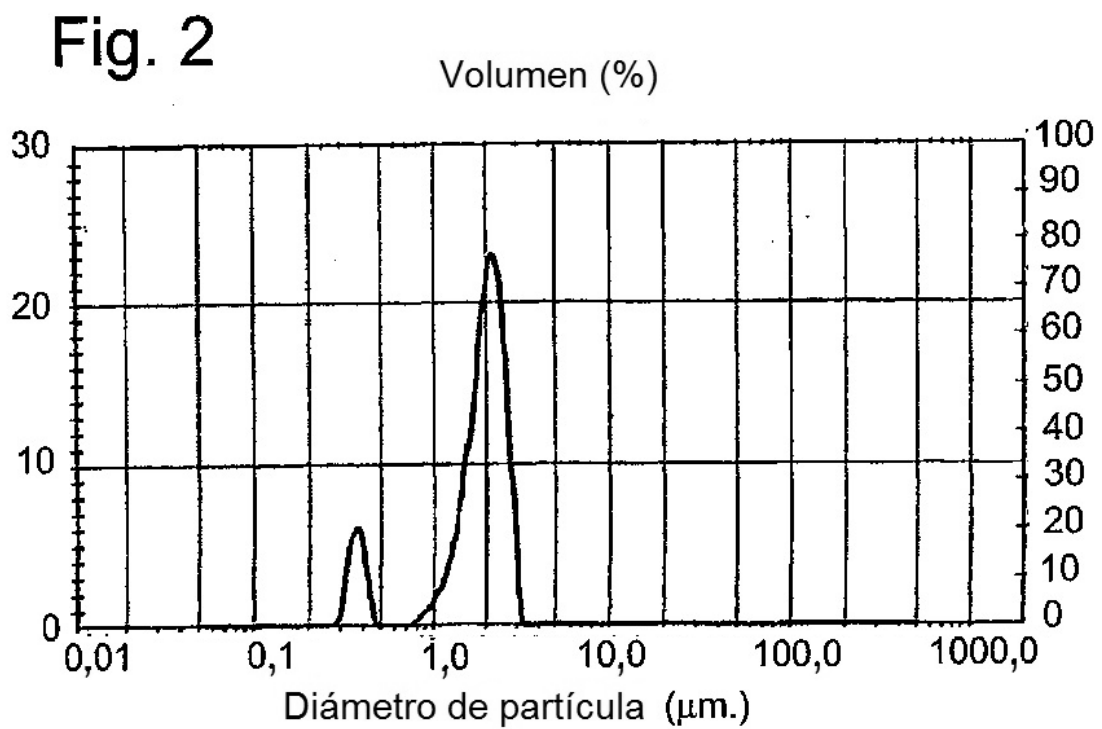
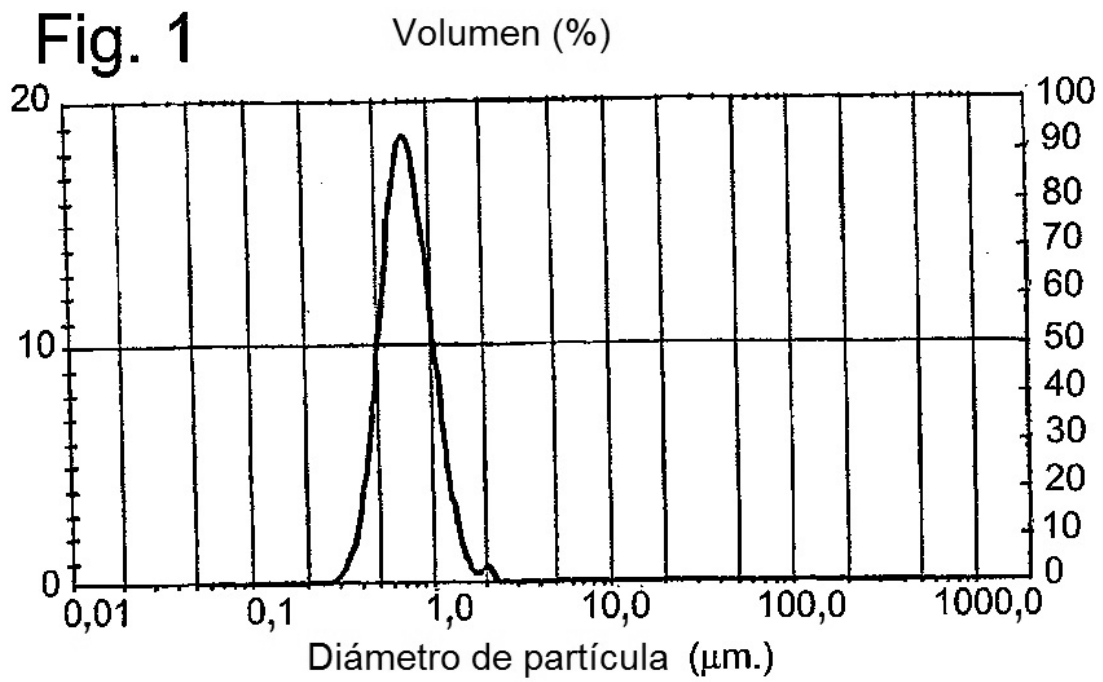


Fig. 3

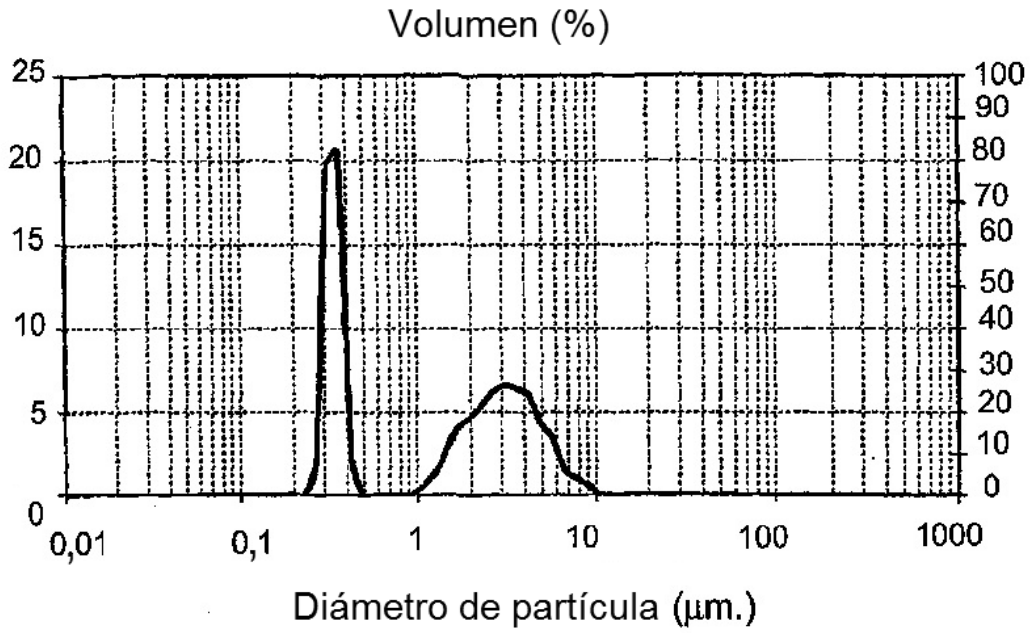


Fig. 4

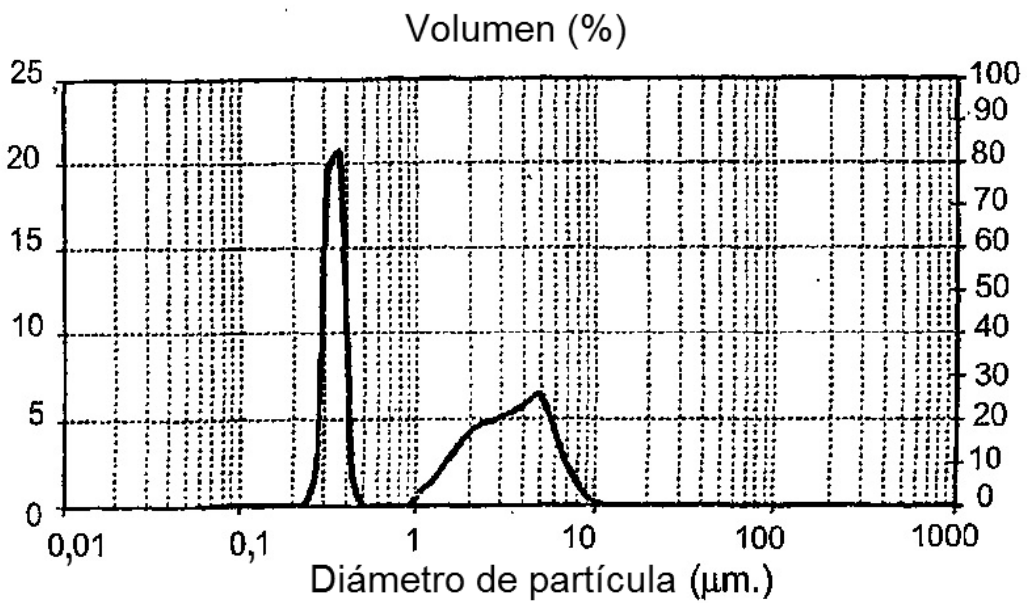


Fig. 5

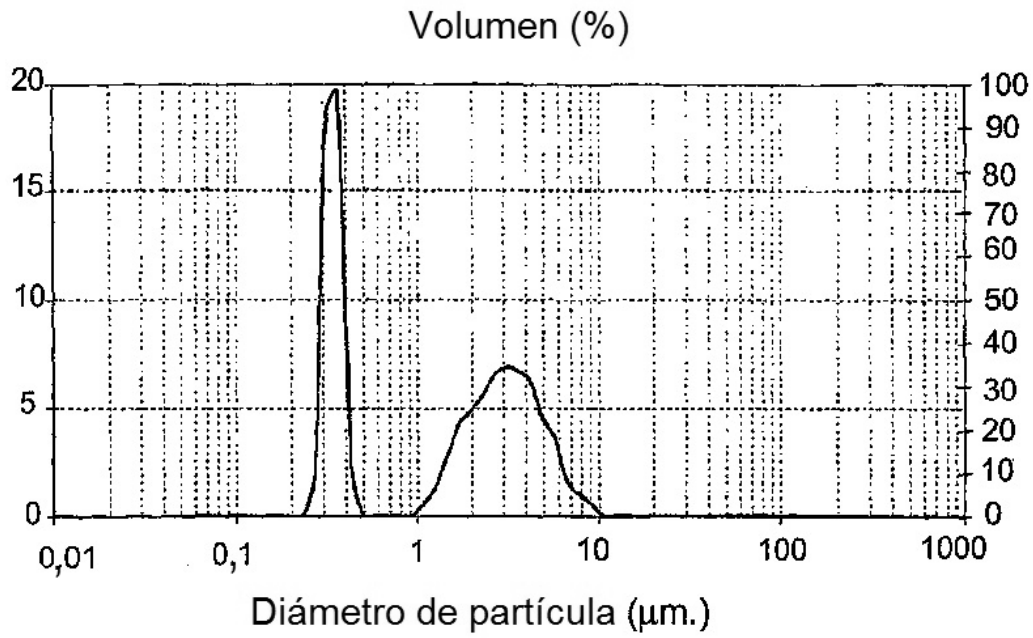


Fig. 6

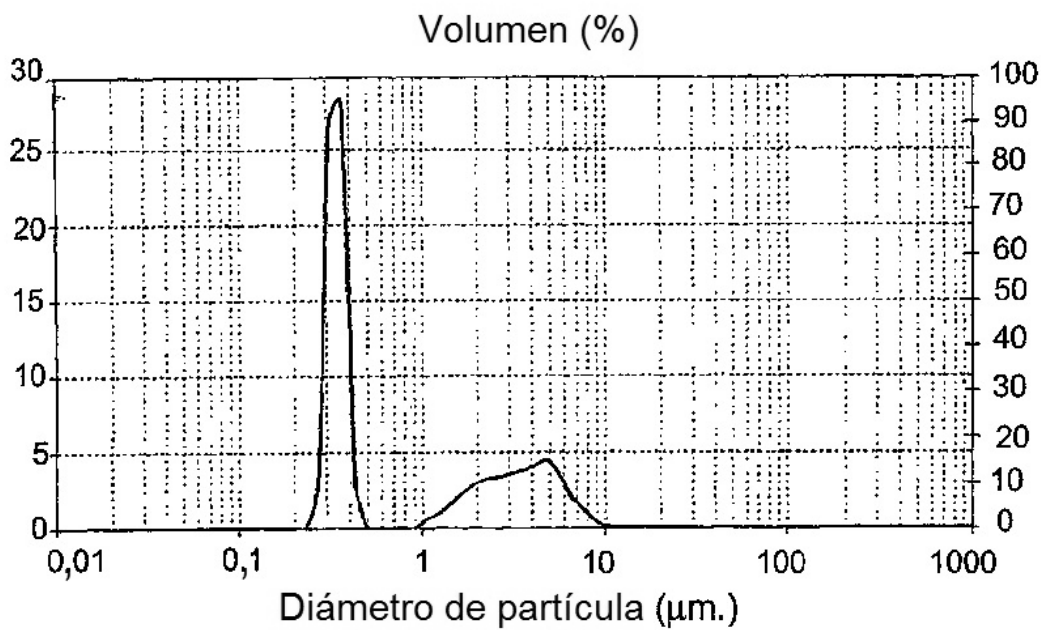


Fig. 7

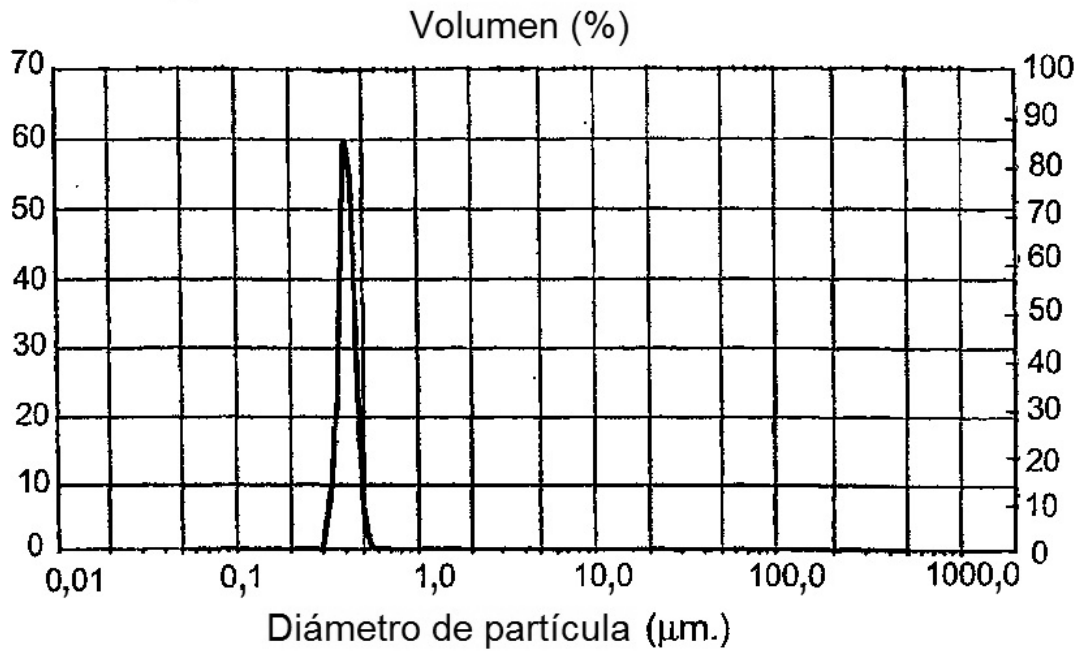


Fig. 8

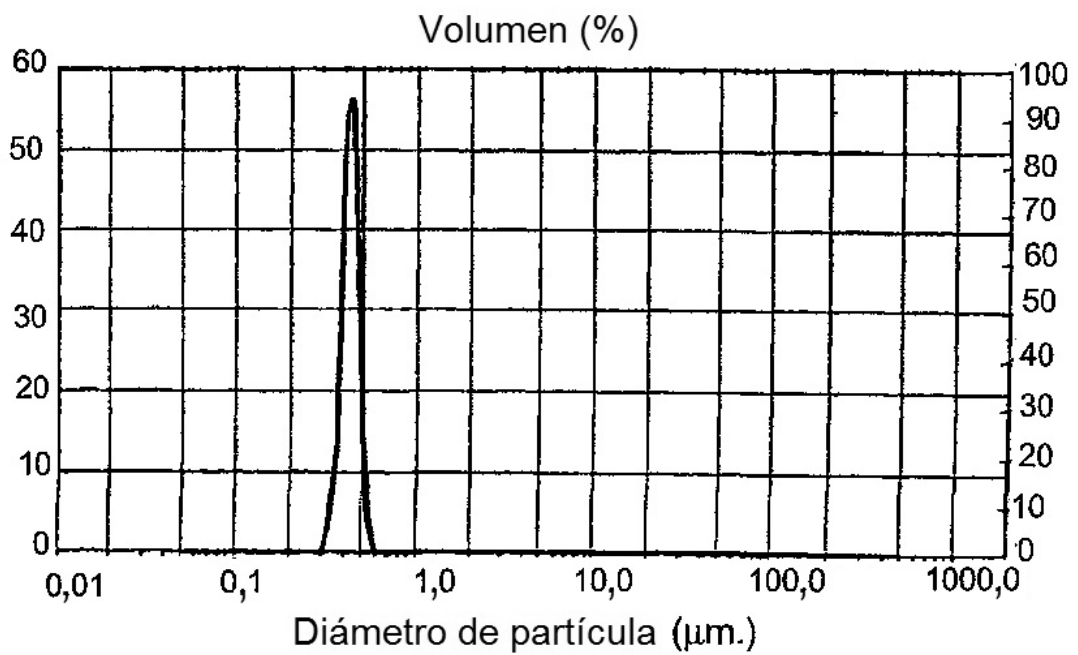


Fig. 9

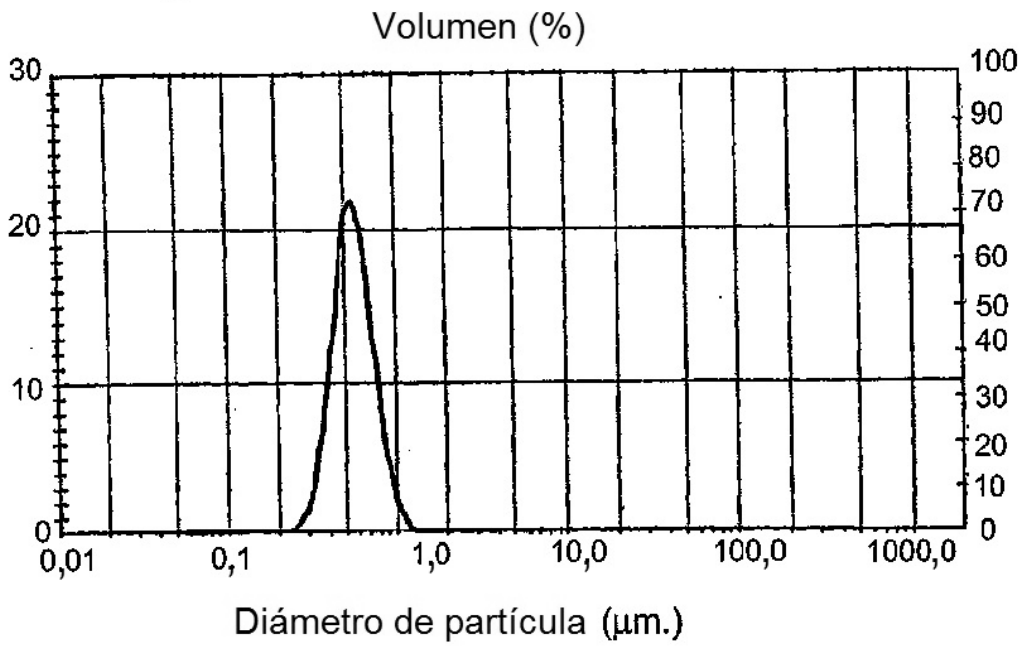


Fig. 10

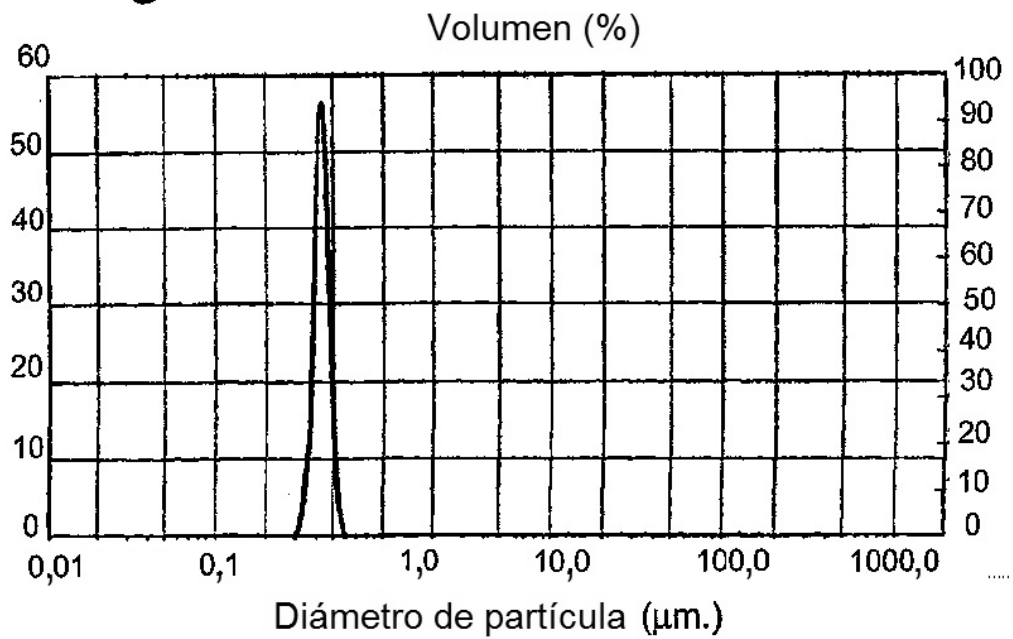


Fig. 11

