

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 312**

51 Int. Cl.:

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 285/00 (2006.01)

C08F 291/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2005 PCT/EP2005/002470**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2005 WO05100425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2005 E 05707730 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 1735358**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero de una manera controlada**

30 Prioridad:

16.04.2004 IT MI20040752

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

28.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LONGO, ALDO y
CHIEZZI, LEONARDO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 706 312 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 procedimiento para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero de una manera controlada

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

En detalle, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (co)polímeros de estireno injertados en un elastómero en presencia de un sistema de polimerización radicalica viviente.

10 La expresión "polimerización radicalica viviente", que se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, quiere decir una polimerización radicalica en presencia de una sustancia química capaz de reaccionar de manera reversible con el radical de la cadena polimérica en crecimiento. Dicha sustancia consiste, por ejemplo, en nitróxidos estables o alcoxiaminas. Se pueden encontrar más detalles sobre la polimerización radicalica en la patente de EE. UU. 4.581.429, en la patente europea EP 869.137 o en "*Living Free Radical Polymerization*", TPoint 2-2002, Notiziario di EniTecnologie (San Donato Milanese), disponible por internet en: www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_petrochimica/LivingFree2_2002.pdf.

15 En la bibliografía se conocen diversos procedimientos para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero de forma controlada. Por ejemplo, en la patente de EE. UU. 6.262.179 se describe un procedimiento para preparar un polímero vinilaromático reforzado con caucho, caracterizado por una morfología mono o bimodal que comprende la polimerización de una disolución de monómero vinilaromático que contiene caucho, por medio de un sistema iniciador que comprende un generador estable de radicales. Al final de la polimerización se obtiene un
20 producto, que consiste en una matriz polimérica rígida, en la que se dispersan las partículas de caucho, cuya morfología, sin embargo, todavía está vinculada al tipo de caucho utilizado como en los procedimientos tradicionales que utilizan los iniciadores de polimerización no estables.

25 La Patente de EE. UU. 6.255.402 describe un procedimiento para la preparación de una composición que consiste en un polímero de matriz vinilaromática, en el que las partículas de caucho se dispersan con una morfología diferente de la que se conoce como "salami", y en su lugar son de tipo "laberinto", "cebolla" o, mejor, "cápsula", para producir un producto final resistente a los choques con brillo mejorado. La misma patente de EE. UU. proporciona explicaciones sobre el significado de los términos que identifican las formas morfológicas anteriormente citadas.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza por ser exitoso en la obtención de la diversidad morfológica utilizando el homopolímero del butadieno como caucho que, tradicionalmente, da la morfología de tipo salami.

30 De acuerdo con dicha patente de EE. UU. el caucho polibutadienico se disuelve en un disolvente en ausencia absoluta de monómero y se funcionaliza con un sistema iniciador que consiste en un iniciador de radicales tradicional, por ejemplo, un peróxido, y un iniciador de radicales estable, por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (comúnmente conocido como TEMPO) que trabaja a una temperatura comprendida entre 50 y 150 °C, que se agitó durante algunas horas. Finalmente, se añade el monómero vinilaromático y luego se inicia su polimerización hasta que se obtiene la
35 conversión deseada.

40 El sistema de polimerización según la patente de EE. UU. 6.255.402 permite, por un lado, obtener un producto final de morfología variable con un caucho de bajo coste y, por otro lado, introduce una segunda desventaja que reduce, o incluso se corre el riesgo de anular, la ventaja económica asociada al uso del caucho polibutadienico. De hecho, en los procedimientos de disolución, se prevé una etapa de desvolatilización a vacío para recuperar al final de la polimerización el disolvente y el monómero sin reaccionar que, por razones económicas, deben reciclarse. Lo anterior implica, para los procedimientos de la técnica actual, una etapa para separar el disolvente, reciclado en la funcionalización del caucho, del monómero reciclado en el reactor de polimerización, con un aumento de los costes de producción.

45 A modo de ejemplos adicionales, se hace referencia a la patente de EE. UU. 5.721.320 que describe un procedimiento para preparar copolímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero de manera controlada, a la patente de EE. UU. 6.255.402 que describe un procedimiento para preparar copolímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero, en el que la funcionalización del caucho se lleva a cabo en presencia sólo de disolvente y a la patente de EE. UU. 6.262.179, que describe un procedimiento para la preparación de un polímero vinilaromático reforzado con caucho en el que dicho caucho no está prefuncionalizado.

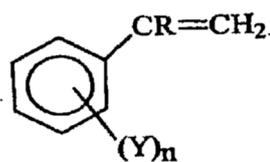
50 El solicitante ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero por medio de un sistema catalítico que comprende un iniciador estable de radicales, que permite obtener un producto final en el que la morfología de la fase elastomérica dispersa no depende necesariamente del tipo de elastómero usado, puesto que este último podría incluso consistir en polibutadieno sencillo, y en el cual el producto final sin reaccionar, recuperado después de la desvolatilización, no tiene que estar separado en sus componentes
55 individuales (disolvente y monómero) pero puede ser utilizado y reciclado como tal.

Por lo tanto, el alcance de la presente invención es un procedimiento para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero que comprende:

- a) disolver un elastómero en una fase líquida que consiste en una mezcla de monómero vinilaromático/disolvente de polimerización con una relación en peso comprendida entre 60/40 y 100/0, preferiblemente entre 60/40 y 90/10;
- 5 b) añadir a la disolución un sistema catalítico de polimerización que consiste en un iniciador de radicales libres (G), con funcionalidad F, que puede extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero y un iniciador estable de radicales libres que comprende el grupo = N-O[•] (I), con relaciones en moles I/G[•]F inferiores a 4, preferiblemente entre 1 y 2, siendo F igual al número de grupos funcionales por molécula del iniciador que, por descomposición, produce dos radicales libres;
- 10 c) completar la funcionalización del elastómero, calentando, mientras se agita, la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura comprendida entre 80 y 110 °C;
- d) alimentar el monómero vinilaromático a la mezcla, que contiene en disolución el elastómero funcionalizado, polimerizando la mezcla así obtenida a una temperatura superior o igual a 120 °C, preferiblemente entre 120 y 200 °C;
- 15 e) recuperar el polímero vinilaromático obtenido al final de la polimerización, sometiéndolo también a desvolatilización a vacío, para recuperar el disolvente y el monómero sin reaccionar; y
- f) reciclar la mezcla de disolvente/monómero a la etapa (a).

De acuerdo con la presente invención, el procedimiento de preparación del polímero vinilaromático se puede realizar mediante un procesamiento discontinuo o mediante un procesamiento continuo. En el primer caso, la funcionalización del elastómero y la polimerización del monómero tienen lugar en un solo recipiente, por ejemplo, en un mezclador agitado provisto de sistemas de calentamiento de los cuales se recoge la mezcla de polimerización para recuperar el polímero final que se debe enviar a la fase de desvolatilización, cuando el contenido de sólidos ha alcanzado un nivel comprendido entre el 60 y el 80 % en peso. En el segundo caso, en cambio, la funcionalización del elastómero tiene lugar en el mezclador agitado, alimentando continuamente los productos y los aditivos, mientras que la polimerización tiene lugar en uno o más reactores agitados, elegidos entre los depósitos agitados, tal como el CSTR (reactor continuo de depósito agitado), y/o los reactores tubulares (de flujo pistón), alimentados continuamente con la disolución funcionalizada. Además, en este segundo caso, la recuperación del polímero final tiene lugar a través de la fase de desvolatilización después de que el contenido de sólidos alcance los niveles anteriormente mencionados. El procedimiento preferido según la presente invención es el procedimiento continuo descrito, por ejemplo, en la patente europea EP 400.479.

La expresión "(co)polímero vinilaromático", que se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, quiere decir un (co)polímero obtenido a partir de la (co)polimerización de al menos un monómero que corresponde a la siguiente fórmula general (II):



35 en donde R es un hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un número entero comprendido entre 1 y 5 e Y es un halógeno, como cloro o bromo, o un radical alquílico o alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de monómeros vinilaromáticos que tienen la fórmula general anteriormente identificada son: estireno, a-metilestireno, metilestireno, etilestireno, butilestireno, dimetilestireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-clorostireno, bromo-estireno, metoxiestireno, acetoxiestireno. Los monómeros vinilaromáticos preferidos son estireno y/o α -metilestireno.

Los monómeros vinilaromáticos de fórmula general (I) se pueden usar solos o en una mezcla de hasta un 50% en peso con otros monómeros que pueden ser copolimerizables. Los ejemplos de dichos monómeros son el ácido (met)acrílico, los ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido (met)acrílico como el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de isopropilo, el acrilato de butilo, las amidas y los nitrilos de ácido (met)acrílico como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico. Los monómeros copolimerizables preferidos son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

30 Cualquier elastómero que se pueda usar como producto de refuerzo en un (co)polímero vinilaromático se puede usar en el procedimiento objeto de la presente invención. Sin embargo, el producto preferido, por su rentabilidad económica, es el polibutadieno homopolímero con un peso molecular medio numérico (Mn) comprendido entre 50.000 y 350.000 y un peso molecular medio ponderado (Mw) comprendido entre 100.000 y 500.000.

Otros elastómeros que se pueden usar en lugar de polibutadieno o en una mezcla con éste se pueden elegir entre los homopolímeros y los copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen del 40-100 % en peso del monómero de 1,3-alcadieno, por ejemplo, butadieno, isopreno o pentadieno, y del 0-60 % en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados elegidos entre estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

Los ejemplos de copolímeros de 1,3-alcadienos son los copolímeros de bloque estireno-butadieno, como los elastómeros lineales de dos bloques de tipo S-B, donde S representa un bloque poliestirénico de peso molecular medio M_w comprendido entre 5.000 y 80.000 mientras que B representa un bloque polibutadiénico de peso molecular medio M_w comprendido entre 2.000 y 250.000. En estos elastómeros, la cantidad de bloque S está comprendida entre el 10 y el 50 % en peso con respecto al total del caucho S-B. El producto preferido es el bloque de copolímero de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno igual al 40 % en peso y una viscosidad en disolución, medida a 23 °C en una disolución al 5% en peso de estireno, comprendida entre 35 y 50 CPS.

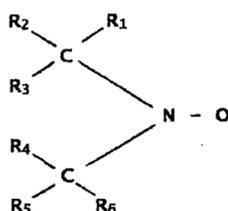
Otros ejemplos de elastómeros que se pueden usar en el procedimiento objeto de la presente invención son los descritos en la patente europea EP 606.931.

Los elastómeros descritos anteriormente se disuelven en la fase líquida que contiene el monómero y un disolvente de polimerización. El disolvente preferido, según la presente invención, es etilbenceno, pero se pueden usar otros disolventes aromáticos, como tolueno o xilenos, o los disolventes alifáticos, tales como hexano o ciclohexano.

El sistema catalítico de polimerización se añade a la disolución preparada de dicha manera, en una cantidad comprendida entre 0,02 y 0,5 % en peso con respecto al total. Este sistema consiste en un iniciador de radicales libres y un iniciador estable de radicales libres con las relaciones previamente indicadas. Sorprendentemente, no hay una formación sustancial de polímero que, si se forma, no excede del 2 % en peso, y no se observa reticulación del elastómero durante la fase de funcionalización.

Los iniciadores de 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(diisobutironitrilo), el ácido 4,4'-bis(4-cianopentanoico), el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), o entre los peróxidos, los hidropéroxidos, los percarbonatos, los perésteres y las persales, por ejemplo, los persulfatos tales como el persulfato de potasio o el persulfato de amonio. En general, los iniciadores de radicales libres preferidos son los peróxidos elegidos entre el monoperoxicarbonato de *t*-butilo e isopropilo, el monoperoxicarbonato de *t*-butil-2-etilhexilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de *t*-butilo, el 1,1-di(*t*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(*t*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxiacetato de *t*-butilo, peróxido de cumilo *t*-butilo, peroxibenzoato de *t*-butilo y peroxi-2-etilhexanato de *t*-butilo.

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



en donde los grupos R_1 , R_2 , R_5 y R_6 , iguales o diferentes entre sí, son radicales alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono o radicales alquilaromáticos, en los que el grupo alquilo 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 condensado 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 se puede reemplazar por un grupo hidroxilo.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el grupo = N-O' se reemplaza por el grupo = N-O-R' en donde R' es un radical alquilo C_1 - C_8 o arilalquilo C_7 - C_{12} , que contienen posiblemente al menos un heteroátomo. Los ejemplos de radical R' son los radicales 2-feniletilo o 2-metil-2-cianopropilo.

Los iniciadores de fórmula general (III) y su preparación se describen en la patente de EE. UU. 4.581.429. Los ejemplos de iniciadores particularmente preferidos de fórmula general (III) que se pueden usar en el procedimiento objeto de la presente invención son el 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo, conocido con el nombre comercial PROXYL, el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo, conocido con el nombre comercial TEMPO, y el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo, conocido con el nombre comercial 4OH-TEMPO. Otros ejemplos de iniciadores estables que se pueden usar en el procedimiento objeto de la presente invención y que están comprendidos en la fórmula general (III) se describen en la patente de EE. UU. 4.581.429 anteriormente mencionada.

Al final de la funcionalización del elastómero, el procedimiento de polimerización de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en el elastómero avanza alimentando el monómero e iniciando la reacción de polimerización aumentando la temperatura en una o más etapas. Al final de la polimerización, el polímero se somete a un procedimiento de desvolatilización para recuperar el monómero sin reaccionar y el disolvente, que se encuentran en una relación de modo que permite su reciclaje al mezclador sin tener que separar uno de otro. Si hay un comonómero presente, se puede recuperar, por ejemplo, mediante destilación, antes del reciclaje.

Para comprender mejor la presente invención y ponerla en práctica, a continuación, se ilustran algunos ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1 (Salami)

En un autoclave de fondo plano de 1 litro, provisto de un registrador de temperatura y un sistema de agitación que consiste en un anclaje y una turbina con seis cuchillas inclinadas (la distancia entre las paredes del autoclave y el anclaje es de 5,5 milímetros), a temperatura ambiente, se introducen 60 g de etilbenceno (ET), 160 g de monómero de estireno (S) (relación S/ET = 73/27) y 50 g de polibutadieno INTENE 60 (Mw = 308.600, polidispersidad 2,13). La velocidad de agitación se fija en 100 rpm. La temperatura del sistema se eleva hasta 90 °C en una hora y se mantiene constante durante otra hora. Después de eso, se añaden 0,4840 g de peróxido de benzoilo (BPO) y 0,5160 g de 4-2,2,6,6-tetrametil-1-piridiniloxilo (40H-TEMPO). La temperatura se eleva hasta 105 °C en tres horas y se mantiene constante durante otras dos horas.

Se añaden 550 g de monómero de estireno a la mezcla de reacción y la mezcla se calienta luego a 125 °C en 45 minutos. La temperatura se mantiene a este valor durante seis horas. Después de eso, la mezcla de reacción se transfiere a un recipiente apropiado y la polimerización se completa calentando la mezcla a 150 °C durante cuatro horas. Finalmente, el polímero obtenido se desvolatiliza a 230 °C a vacío para eliminar el etilbenceno y el estireno sin reaccionar. El etilbenceno y el estireno en una relación en peso S/ET igual a 73/27 se reciclan al autoclave de 1 litro sin tener que separarse.

Las propiedades del polímero obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Laberinto)

En un autoclave de fondo plano de 1 litro, provisto de un registrador de temperatura y un sistema de agitación que consiste en un anclaje y una turbina con seis cuchillas inclinadas (la distancia entre las paredes de los autoclaves y el ancla es de 5,5 milímetros), a temperatura ambiente, se introducen 54 g de etilbenceno, 126 g de monómero de estireno (S/ET = 70/30) y 45 g de polibutadieno INTENE 60 (Mw = 308.600, polidispersidad 2,13). La velocidad de agitación se fija en 100 rpm. La temperatura del sistema se lleva a 90 °C en una hora y se mantiene constante durante otra hora. Luego, se añaden 0,8704 g de peróxido de benzoilo (BPO) y 0,9280 g de 40H-TEMPO. La temperatura se aumenta hasta 105 °C en tres horas y se mantiene constante durante otras dos horas.

Se añaden 500 g de monómero de estireno a la mezcla de reacción y se calienta hasta 125 °C en 45 minutos. La temperatura se mantiene a dicho valor durante seis horas. La mezcla de reacción se transfiere luego a un recipiente adecuado y la polimerización se completa calentando la mezcla hasta 150 °C durante cuatro horas. Finalmente, el polímero obtenido se desvolatiliza a 230 °C a vacío para eliminar el etilbenceno y el estireno sin reaccionar. Estos últimos en una relación en peso S/ET igual a 70/30 se reciclan a los autoclaves de 1 litro sin tener que separarlos.

Las propiedades del polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (Cebollas gigantes)

En un autoclave de fondo plano de 1 litro, provisto de un registrador de temperatura y un sistema de agitación que consiste en un anclaje y una turbina con seis cuchillas inclinadas (la distancia entre las paredes del autoclave y el anclaje es de 5,5 milímetros), a temperatura ambiente, se introducen 55 g de etilbenceno, 127 g de monómero de estireno (S/ET = 70/30) y 45 g de polibutadieno INTENE 40 (Mw = 225.548, polidispersidad 2,17). La velocidad de agitación se fija en 100 rpm. La temperatura se aumenta hasta 90 °C en una hora y se mantiene constante durante otra hora. Posteriormente, se añaden 1,1910 g de peróxido de benzoilo (BPO) y 1,2697 g de 40H-TEMPO. La temperatura se eleva hasta 105 °C en tres horas y se mantiene constante durante otras dos horas.

Se añaden 500 g de monómero de estireno a la mezcla de reacción y se calienta hasta 125 °C en 45 minutos. La temperatura se mantiene a este valor durante seis horas. Después, la mezcla de reacción se transfiere a un recipiente adecuado y la polimerización se completa calentando la mezcla hasta 150 °C durante cuatro horas. Finalmente, el polímero obtenido se desvolatiliza a 230 °C a vacío para eliminar el etilbenceno y el estireno sino reaccionar. Estos últimos en una relación en peso S/ET igual a 70/30 se reciclan al autoclave de 1 litro sin tener que separarse.

Las propiedades del polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (Cápsulas)

ES 2 706 312 T3

5 En un autoclave de fondo plano de 1 litro provisto de un registrador de temperatura y un sistema de agitación que consiste en un anclaje y una turbina con seis cuchillas inclinadas (la distancia entre las paredes del autoclave y el anclaje es de 5,5 milímetros), a temperatura ambiente, se introducen 55 g de etilbenceno, 127 g de monómero de estireno (S/ET = 70/30) y 45 g de polibutadieno INTENE 40 ($M_w = 225.548$, polidispersidad 2,17). La velocidad de agitación se fija en 100 rpm. La temperatura del sistema se aumenta hasta 90 °C en una hora y se mantiene constante durante otra hora. Posteriormente, se añaden 0,5955 g de peróxido de benzoilo (BPO) y 0,6349 g de 4OH-TEMPO. La temperatura se aumenta hasta 105 °C en tres horas y se mantiene constante durante otras dos horas.

10 Se añaden 500 g de monómero de estireno a la mezcla de reacción y se calienta hasta 125 °C en 45 minutos. La temperatura se mantiene a este valor durante seis horas. Después, la mezcla de reacción se transfiere a un recipiente adecuado y la polimerización se completa calentando la mezcla hasta 150 °C durante cuatro horas. Finalmente, el polímero obtenido se desvolatiliza a 230 °C a vacío para eliminar el etilbenceno y el estireno sin reaccionar. Estos últimos en una relación en peso S/ET igual a 70/30 se reciclan al autoclave de 1 litro sin tener que ser separados.

Las propiedades del polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

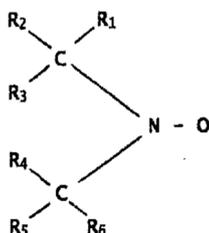
Tabla 1

15

	Mw del polímero	Morfología	Diámetro de partículas
Ejemplo 1	214.000	Salami	~ 0,25 μm
Ejemplo 2	195.000	Laberinto	~ 2,0 μm
Ejemplo 3	93.000	Cebollas gigantes	~ 1,5 μm
Ejemplo 4	129.000	Cápsulas	~ 1,0 μm

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de (co)polímeros vinilaromáticos injertados en un elastómero, que comprende:
 - a) disolver un elastómero en una fase líquida que consiste en una mezcla de monómero vinilaromático/disolvente de polimerización con una relación en peso comprendida entre 60/40 y 100/0;
 - 5 b) añadir a la disolución un sistema catalítico de polimerización que consiste en un iniciador de radicales libres (G), con funcionalidad F, que puede extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero y un iniciador estable de radicales libres que comprende el grupo = N-O' (I), con relaciones en moles I/G:F inferiores a 4;
 - c) completar la funcionalización del elastómero, calentando, mientras se agita, la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura comprendida entre 80 y 110 °C;
 - 10 d) alimentar el monómero vinilaromático a la mezcla, que contiene en disolución el elastómero funcionalizado, y polimerizando la mezcla así obtenida a una temperatura superior o igual a 120 °C, preferiblemente entre 120 y 200 °C;
 - e) recuperar el polímero vinilaromático obtenido al final de la polimerización, sometiénolo también a desvolatilización a vacío, para recuperar el disolvente y el monómero sin reaccionar; y
 - 15 f) reciclar la mezcla de disolvente/monómero a la etapa (a).
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elastómero es el homopolímero polibutadieno con un peso molecular numérico medio (Mn) comprendido entre 50.000 y 350.000 y un peso molecular medio ponderado (Mw) comprendido entre 100.000 y 500.000.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el sistema de polimerización catalítica se añade en una cantidad comprendida entre el 0,02 y el 0,5 % en peso con respecto al total.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador de radicales libres que es capaz de extraer un protón de la cadena polimérica del elastómero se elige entre los derivados nitro, los peróxidos, los hidroperóxidos, los percarbonatos, los perésteres y las persales.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador estable de radicales libres se elige entre los de fórmula general (III):



- 30 en donde los grupos R₁, R₂, R₅ y R₆, iguales o diferentes entre sí, son radicales alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, que contienen de 1 a 20 átomos de carbono o radicales alquilaromáticos, en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono mientras que los grupos R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, son iguales a R₁, R₂, R₅ y R₆; o R₃-CNC-R₄ es parte de una estructura cíclica posiblemente condensado 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 se puede reemplazar por un grupo hidroxilo.
- 35 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el iniciador estable de radicales libres se elige entre 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXYL), 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo, (TEMPO), y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (40H-TEMPO).
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el grupo = N-O' se reemplaza por el grupo = N-O-R' en donde R' es un radical alquilo C₁-C₈ o arilalquilo C₇-C₁₂, que contienen posiblemente al menos un heteroátomo.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el radical R' es un radical 2-feniletilo o 2-metil-2-cianopropilo.