

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 012**

51 Int. Cl.:

C08L 51/04 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2004 PCT/EP2004/007296**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2005 WO05005539**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2004 E 04740634 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 1644440**

54 Título: **Polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho**

30 Prioridad:

11.07.2003 IT MI20031420

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

21.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CASALINI, ALESSANDRO;
MONTI, LUCA y
ROSSI, ANNA, GRAZIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 784 012 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

Polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho

5 La presente invención se refiere a un proceso para polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho.

Más específicamente, la presente invención usa composiciones que comprenden una matriz rígida que consiste en polímeros o copolímeros vinilo aromáticos y una fase cauchosa dispersa dentro de la matriz en forma de partículas con una distribución o morfología estrictamente bimodal. El término "distribución o morfología estrictamente bimodal", como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, indica una serie de partículas de caucho, dispersadas aleatoriamente dentro de una matriz polimérica rígida, en la que dichas partículas tienen una morfología bimodal representada exclusivamente por una primera clase de partículas (clase modal prevalente) con una estructura de cápsula o "capa de núcleo", que tiene una dimensión de volumen promedio que varía de 0.15 a 0.25 μm y una segunda clase de partículas (clase modal subvalente) con una estructura denominada "salami", que tiene una dimensión de volumen promedio que varía de 1 a 5 μm y la ausencia total de partículas con una estructura o dimensión intermedia entre dichas dos clases.

Es bien sabido que las características fisicoquímicas y propiedades mecánicas de los polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho, en particular de poliestireno de alto impacto (HIPS), dependen de varios factores, entre los cuales las dimensiones de las partículas cauchosas injertadas en la matriz polimérica y entrecruzada.

También se sabe que ciertas propiedades, como la resistencia al impacto y el brillo, en particular en HIPS, están influenciadas, de manera opuesta, por la dimensión y distribución promedio de los diámetros de las partículas cauchosas, para una determinada concentración de caucho. En particular, las partículas "grandes" aumentan la resistencia al impacto del material en detrimento del brillo, mientras que las partículas "pequeñas" reducen la dureza pero hacen que el material sea extremadamente brillante.

Se han propuesto métodos en la bibliografía para obtener polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho, por ejemplo poliestirenos reforzados con caucho, que tienen un buen brillo combinado, al mismo tiempo, con una buena resistencia al impacto. Uno de estos métodos, por ejemplo, prevé la adición a la matriz polimérica de un número limitado de partículas "grandes" a una mayoría de partículas "pequeñas" de caucho ya presentes. Los productos obtenidos se definen genéricamente como polímeros vinilo aromáticos de alto impacto con una distribución bimodal del tamaño de partícula.

35 En el caso de HIPS, esta combinación conduce a un producto con una sinergia en la resistencia al impacto combinada con un excelente brillo.

La patente US 4.153.645, por ejemplo, describe un HIPS con un equilibrio de propiedades mejorado obtenido mediante la mezcla mecánica (mezcla por fusión) 50-85% en peso de un poliestireno de alto impacto que contiene pequeñas partículas cauchosas (con un diámetro promedio de aproximadamente 0.2-0.9 μm) con 15-50% en peso de un poliestireno de alto impacto que contiene partículas cauchosas más grandes (diámetro promedio de aproximadamente 2-5 μm). Según esta patente, el producto final obtenido al mezclar los dos HIPS tiene valores de resistencia a la flexión y al impacto superiores a los esperados al aplicar la regla de mezcla, sin ninguna disminución en las otras propiedades físicas.

Utilizando el mismo tipo de proceso (mezcla por fusión), la patente U.S. 4,493,922 describe un HIPS con una morfología bimodal que consiste en 60-95% en peso de partículas de "cápsula" que tienen un diámetro de entre 0.2 y 0.6 μm y 40-5% por peso de partículas con una morfología de "célula" y/o "espiral", con un diámetro que varía de 2 a 8 μm .

Las patentes US 4,221,883; US 4,334,039; EP 96,447; US 4,254,236; EP 15,752 y las solicitudes internacionales de patente WO98/52985 y WO99/09080 describen el llamado proceso de "polimerización en alimentación dividida" para producir HIPS con una morfología bimodal que permite una mejora en el equilibrio brillo/impacto. Según este proceso, la clase modal prevalente de partículas pequeñas se produce en dos tercios de un reactor de prepolimerización, alimentando una disolución en estireno de un caucho de polibutadieno de baja viscosidad o un copolímero de bloque que tiene una composición adecuada. Una segunda disolución de estireno de un caucho de polibutadieno de alta viscosidad se alimenta en el tercio restante del reactor. El polibutadieno de alta viscosidad, cuando está en contacto con el prepolímero previamente formado, sufre una inversión de fase rápida, formando partículas grandes, mal injertadas y que no pueden modularse fácilmente en lo que respecta a la dimensión.

US 5,240,993 describe un método ("polimerización paralela") para la preparación de polímeros vinilo aromáticos resistentes a los impactos, caracterizado por una distribución bimodal de la fase cauchosa, de acuerdo con un proceso continuo en masa, utilizando dos reactores de flujo de tapón situados en paralelo. Se prepara un primer prepolímero que contiene una fase cauchosa con partículas pequeñas en uno de los dos reactores, mientras que un segundo prepolímero, que contiene una fase cauchosa con partículas grandes, se prepara en el otro reactor. Las corrientes

poliméricas se mezclan a la salida de los dos reactores y la polimerización se completa en un tercer reactor, nuevamente del tipo de flujo de tapón, denominado reactor de acabado.

El documento WO97/39040 describe una versión simplificada de este proceso, según el cual, se producen partículas grandes en la primera mitad de un reactor de prepolimerización alimentando una solución de estireno adecuada de un caucho de alta viscosidad, en condiciones tales que garanticen una buena eficiencia de injerto y un control dimensional preciso. El prepolímero de partículas grandes se mezcla en la segunda mitad del mismo reactor, en proporciones adecuadas, con un segundo prepolímero que tiene partículas pequeñas, previamente producido en un reactor colocado en serie con el primero.

Uno de los inconvenientes de los procesos anteriores es que requiere:

1. En el caso de la "mezcla por fusión", el uso de una etapa de compuesto con un consiguiente aumento en los costes de producción, o la preparación de componentes HIPS que no pueden venderse fácilmente como tales.

2. En el caso de "polimerización paralela" o "polimerización de alimentación dividida", el desarrollo y la construcción de plantas industriales que tienen una configuración mucho más compleja (reactores de prepolimerización en paralelo, alimentaciones retardadas de disoluciones de caucho, reactores con tabiques divisorios) y equipado con sistemas de control mucho más sofisticados con respecto a las plantas estándar con reactores de polimerización en serie, utilizados para producir HIPS convencionales.

Además de los sistemas para la preparación de HIPS con una distribución bimodal de las partículas reforzadas con caucho, a través de la mezcla de productos preformados, se han propuesto métodos "químicos" alternativos, que permiten obtener estas morfologías particulares operando en las formulaciones que alimentan la reacción y utilizando las mismas configuraciones de producción adoptadas para los HIPS tradicionales.

La patente europea 418.042, por ejemplo, describe un método para producir polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho, en el que las partículas tienen una distribución "generalmente bimodal" o una distribución más amplia que incluye, además de la clase modal prevalente pequeña (0.1-0.8 μm) y la clase modal subvalente grande (2-6 μm), también una tercera clase de partículas que tiene una dimensión intermedia (0.8-2.0 μm). Esta distribución se obtiene con un medio de polibutadieno cis caracterizado por una distribución bimodal de los pesos moleculares y se vende bajo el nombre de ASAPRENE 760 A.

La patente europea 731.016, de manera similar, describe la producción de HIPS con una morfología bimodal usando, en una configuración convencional de reactores, una fase elastomérica (disuelta en estireno) que consiste en un polibutadieno medio cis y baja viscosidad y un polibutadieno alto cis y alta viscosidad.

La patente europea 726.280 describe la producción de HIPS con una morfología bimodal mediante la introducción de concentraciones adecuadas de radicales nitroxilo estables durante la etapa de polimerización de HIPS, con una configuración de reactor convencional y con un caucho de polibutadieno alto cis.

La solicitud de patente internacional WO03/033559, de manera similar, describe HIPS con una morfología pseudobimodal que se puede obtener mediante la introducción de concentraciones adecuadas de materiales nanocompuestos funcionalizados en la polimerización HIPS con una configuración de reactor convencional. La función del material nanocompuesto es transformar parte de las grandes partículas cauchosas en pequeñas partículas cauchosas.

Sin embargo, los métodos propuestos en todas estas patentes tienen al menos el inconveniente de no proporcionar una morfología "estrictamente bimodal" de las partículas de caucho, sino solo "generalmente bimodal" o simplemente "ampliada".

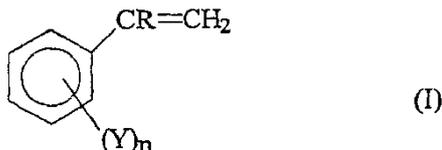
Finalmente, la patente europea 620.236 propone un método para obtener HIPS con una morfología "estrictamente bimodal". Según este método, una pequeña cantidad de HIPS con partículas grandes se disuelve en estireno junto con el caucho de polibutadieno o el copolímero de bloque de estireno-butadieno necesario para producir la clase modal prevalente de partículas pequeñas. La solución obtenida se polimeriza con una configuración en planta convencional. Durante toda la polimerización, las partículas cauchosas reticuladas del HIPS preformado no sufren retroinversión, sino que mantienen su estructura y dimensión, mientras que el caucho de polibutadieno o el copolímero de estireno-butadieno forman partículas pequeñas con una estructura y dimensiones correspondientes.

El límite básico de la solución técnica propuesta en esta patente está representado por el mayor porcentaje de HIPS preformados que pueden disolverse en estireno junto con el caucho (inferior al 5%).

El solicitante ha encontrado ahora nuevos polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho, que tienen una distribución estrictamente bimodal de las partículas de caucho, que no tienen los inconvenientes típicos de los productos de la técnica conocida, que se pueden obtener con configuraciones de producción estándar y que tienen excelentes propiedades físico-mecánicas, principalmente en términos de brillo y resistencia al impacto.

La presente invención utiliza (co)polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho, que tienen una morfología estrictamente bimodal, que consisten del 55 al 90% en peso de matriz polimérica rígida y del 10 al 45% en peso de una fase cauchosa dispersa dentro de dicha matriz polimérica rígida en forma de partículas injertadas y ocluidas y en donde dichas partículas de caucho consisten en 60 a 99% en peso, preferiblemente 70-95%, de partículas con una morfología de cápsula o "capa de núcleo" y de 1 a 40% por peso, preferiblemente 5-30%, de partículas con una morfología de "salami", dichos porcentajes se miden basándose únicamente en el peso de las partículas de caucho.

El término "co-polímero vinilo aromático", como se usa en la presente descripción y reivindicaciones, se refiere esencialmente a un producto obtenido de la polimerización de al menos un monómero que tiene la siguiente fórmula general:



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

Ejemplos de monómeros vinilo aromáticos que tienen la fórmula general anterior son: estireno, α -metilestireno, metilestireno, etil estireno, butil estireno, dimetil estireno, mono-, di-, tri-, tetra- y penta-cloroestireno, bromoestireno, metoxiestireno, acetoxiestireno, etc. El estireno y el α -metilestireno son monómeros vinilo aromáticos preferidos.

Los monómeros vinilo aromáticos que tienen la fórmula general (I) pueden usarse solos o mezclados con otros monómeros que pueden copolimerizarse. La cantidad de monómero copolimerizable puede ser de hasta 40% en peso, generalmente de 15 a 35%, con respecto a la mezcla total de monómeros. Ejemplos de dichos monómeros son ácido (met)acrílico, ésteres alquilo C₁-C₄ de ácido (met)acrílico, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico como acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno, etileno, divinilbenceno, anhídrido maleico, etc. Los monómeros preferidos que pueden copolimerizarse son acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

Según la presente invención, las partículas capa de núcleo tienen un diámetro promedio de entre 0.10 y 0.30 μm , preferiblemente entre 0.15 y 0.25 μm , mientras que las partículas con una estructura de "salami" tienen un diámetro promedio de entre 1 y 5 μm , preferiblemente entre 2 y 4 μm . El diámetro (D_v) de las partículas se midió mediante la siguiente fórmula general:

$$D_v = \sum N_i (D_i)^4 / \sum N_i (D_i)^3$$

en donde N_i y D_i representan el número N_i de partículas que tienen el diámetro D_i .

Los productos elastoméricos capaces de suministrar una fase cauchosa dispersa en la matriz polimérica rígida en forma de partículas injertadas y ocluidas con una morfología de cápsula o "capa de núcleo", se seleccionan de homopolímeros y copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen 40-100% en peso de monómero de 1,3-alcanadieno, por ejemplo 1,3-butadieno, y 0-60% en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados seleccionados de estireno, acrilonitrilo, α -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de etilo.

Ejemplos de copolímeros de 1,3-alcadienos son los copolímeros de bloques de estireno-butadieno, tal como cauchos di-bloque lineal del tipo SB, en donde S representa un bloque de poliestireno que tiene un peso molecular promedio M_w entre 5,000 y 80,000, mientras que B representa un bloque de polibutadieno con un peso molecular promedio M_w entre 2,000 y 250,000. En estos cauchos, la cantidad de bloque S oscila entre el 10 y el 50% en peso con respecto al caucho S-B total. El producto preferido es un copolímero de bloque de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno igual al 40% en peso y viscosidad en solución, medido a 23 °C en una solución de 5% de estireno en peso, que varía de 35 a 50 cPs.

Los productos elastoméricos capaces de proporcionar una fase cauchosa dispersa en la matriz polimérica rígida en forma de partículas injertadas y ocluidas con una morfología de "salami", se seleccionan de homopolímeros y copolímeros de olefinas o 1,3 alcadienos incompatibles con los productos elastoméricos los cuales producen la fase cauchosa de cápsula. El criterio para elegir dichos elastómeros incompatibles es que la diferencia entre el parámetro de solubilidad (δ), de acuerdo con Hildebrand, del elastómero el cual produce las partículas cauchosas de la "cápsula" y el parámetro de solubilidad, nuevamente según Hildebrand, del elastómero que produce las partículas de caucho en "salami", es mayor o igual a 0.5. La información sobre el parámetro de solubilidad se puede encontrar en el "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters" - Allan F.M. Barton - CRC Press Boca Ratón, Boston.

En consecuencia, si se usa un copolímero de estireno-butadieno 40/60 ($\delta = 8.7$) para obtener partículas de "cápsula", los elastómeros adecuados para obtener partículas cauchosas en "salami" son poliisobuteno ($\delta = 7.9$), poliisopreno-co-isobuteno o caucho de butilo ($\delta = 7.8$), poliisopreno ($\delta = 8.2$), caucho EPDM ($\delta = 8.05$). El producto preferido es poliisopreno con una viscosidad en solución, medida según lo anterior, de entre 100 y 1000 cPs.

Se pueden agregar aditivos convencionales, generalmente utilizados con (co)polímeros vinilo aromáticos tradicionales, como pigmentos, agentes estabilizadores, plastificantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes liberadores de moho, etc., a los (co)polímeros reforzados con caucho, objeto de la presente invención.

El objeto de la presente invención se refiere a un proceso de masa continua para la preparación de (co)polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho, con una morfología estrictamente bimodal, que consta de 55 a 90% en peso de matriz polimérica rígida y de 10 a 45% en peso de una fase cauchosa dispersa dentro de dicha matriz polimérica rígida, en forma de partículas injertadas y ocluidas, en donde dichas partículas de caucho consisten en 60 a 99% en peso de partículas con una morfología "cápsula" o "capa de núcleo" y de 1 a 40% en peso, preferiblemente 5-30%, de partículas con una morfología "salami", dicho proceso comprende:

i) disolver de 3 a 20% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen 40-100% en peso de monómero de 1,3-alcadieno y 0-60% en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, que tienen un parámetro de solubilidad (δ_1) y de 0.05 a 8.0% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de olefinas o 1,3-alcadienos incompatibles con el caucho anterior, que tienen un parámetro de solubilidad (δ_2) que es tal que $\delta_1 - \delta_2 \geq 0.5$, en un líquido que consiste esencialmente en al menos un monómero vinilo aromático;

ii) polimerizar la solución resultante a una temperatura que varía de 50 a 250 °C opcionalmente en la presencia de iniciadores de polimerización y/o agentes de transferencia de cadena;

iii) recuperar el (co)polímero vinilo aromático así obtenido.

El proceso objeto de la presente invención puede llevarse a cabo de manera continua utilizando el equipo normalmente utilizado para preparar (co)polímeros vinilo aromáticos reforzados tradicionales, tales como reactores de flujo de tapón PFR o reactores CFSTR cuyas condiciones de funcionamiento se describen, por ejemplo, en patentes de EE. UU. 2.727.884 o 3.903.202.

Los cauchos se disuelven en los monómeros posiblemente en presencia de un disolvente inerte en cantidades que varían del 5 al 20% en peso con respecto al total. Los ejemplos de disolventes inertes que pueden usarse en el proceso objeto de la presente invención incluyen hidrocarburos aromáticos que son líquidos a la temperatura de polimerización, tales como, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, xilenos o mezclas de los mismos. La disolución de los cauchos en la mezcla de monómeros y posible disolvente se lleva a cabo en un mezclador mantenido a una temperatura no superior a 100 °C.

Los reactores se mantienen, durante la reacción de polimerización, a una presión superior a la presión a la que se evaporan los componentes alimentados. La presión normalmente varía de 0.5 a 5 bar, mientras que la temperatura oscila preferiblemente de 70 a 150 °C. Cuando se usan reactores PFR, la temperatura se distribuye para calentar dos o más zonas a diferentes temperaturas.

Los iniciadores utilizados son del tipo convencional adoptado para la polimerización de estireno, como, por ejemplo, iniciadores radicales peroxi orgánicos. Ejemplos de dichos iniciadores son: peróxido de dibenzoilo, peroctoato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, peróxido de di-tert-butilo, 1,1'-di-tert-butil peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1'-di-tert-butil peroxiciclohexano, etc. Estos iniciadores se agregan en cantidades que varían de 0.005 a 0.5% en peso con respecto al monómero.

Los agentes de transferencia de cadena también son los utilizados convencionalmente en la polimerización de estireno y se seleccionan de mercaptanos tales como, por ejemplo, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano (TDM), lauril mercaptano, estearil mercaptano, bencil mercaptano ciclohexil mercaptano, etc. Estos agentes de transferencia de cadena se agregan en cantidades que varían de 0.005 a 0.5% en peso con respecto al monómero.

Una vez que finaliza la polimerización, después de alcanzar el grado de conversión deseado (65-95%), los posibles disolventes presentes y los monómeros no reaccionados se eliminan al vacío y a una temperatura alta (200-260 °C), mientras que el polímero resultante se extruye, enfría y corta en pellas de las dimensiones deseadas. Los productos gaseosos que se han eliminado se condensan y posiblemente se reciclan.

Como alternativa, el proceso, objeto de la presente invención, puede llevarse a cabo de una manera completamente equivalente, por medio de un proceso por lotes en suspensión en masa, usando autoclaves agitados del tipo de reactor discontinuo.

Por lo tanto, un segundo objeto adicional de la presente invención se refiere a un proceso de suspensión en masa para la preparación de (co)polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho que tienen una morfología estrictamente bimodal, que consiste del 55 al 90% en peso de una matriz polimérica rígida y de 10 a 45% en peso de una fase cauchosa dispersa dentro de dicha matriz polimérica rígida en forma de partículas injertadas y ocluidas, y en donde dichas partículas cauchosas consisten en 60 a 99% en peso de partículas con una morfología de cápsula o "capa de núcleo" y de 1 a 40% en peso, preferiblemente 5-30%, de partículas con una morfología de "salami", dicho proceso incluye:

i) disolver de 3 a 20% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen 40-100% en peso de monómero de 1,3-alcadieno y 0-60% en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, que tienen un parámetro de solubilidad (δ_1), y de 0.05 a 8.0% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de olefinas o 1,3-alcadienos incompatibles con el caucho anterior, que tienen un parámetro de solubilidad (δ_2) que es tal que $\delta_1 - \delta_2 \geq 0.5$, en un líquido que consiste esencialmente en al menos un monómero vinilo aromático;

ii) prepolimerizar la solución resultante a una temperatura que oscila entre 50 y 250 °C, posiblemente en presencia de iniciadores de polimerización y/o transferencias de cadena, hasta que tenga lugar la inversión de fase;

iii) completar la polimerización en fase acuosa en la presencia de agentes de suspensión.

En este tipo de proceso, los cauchos seleccionados entre los indicados anteriormente, se disuelven en los monómeros posiblemente en presencia de un disolvente inerte, en cantidades que varían del 5 al 20% en peso con respecto al total. Ejemplos de disolventes inertes que pueden usarse en el proceso objeto de la presente invención son hidrocarburos aromáticos que son líquidos a la temperatura de polimerización, tales como, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, xilenos o mezclas de los mismos. La disolución de los cauchos en la mezcla de monómeros y posible disolvente, se lleva a cabo en el mismo autoclave de prepolimerización (reactor por lotes) mantenido a una temperatura no superior a 100 °C.

Durante la reacción de prepolimerización, el reactor se mantiene a una presión superior a la que se evaporan los componentes alimentados. Normalmente, la presión oscila entre 0.5 y 5 bar, mientras que la temperatura está preferiblemente entre 70 y 150 °C, con una tasa de agitación de entre 10 y 100 rpm. Los iniciadores utilizados son los adoptados convencionalmente en la polimerización de estireno de estireno, tales como, por ejemplo, los iniciadores radicales de peróxido orgánico previamente citados. Ejemplos de estos iniciadores son: peróxido de dibenzoilo, peroctoato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, peróxido de di-tert-butilo, 1,1'-di-tert-butil peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1'-di-tert-butil-peroxiciclohexano, etc. Estos iniciadores se añaden en cantidades que varían de 0.005 a 0.5% en peso con respecto al monómero.

Los agentes de transferencia de cadena también son los utilizados convencionalmente en la polimerización de estireno, citados anteriormente. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena se seleccionan de mercaptanos tales como, por ejemplo, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano (TDM), lauril mercaptano, estearil mercaptano, bencil mercaptano, ciclohexil mercaptano, etc. Estos agentes de transferencia de cadena se agregan en cantidades que varían de 0.005 a 0.5% en peso con respecto al monómero.

Una vez que se ha llevado a cabo la prepolimerización con inversión de fase, el polímero se transfiere a un segundo autoclave del tipo de lote, se suspende en una fase acuosa (relación peso agua/fase orgánica entre 1/1 y 3/2), que contiene uno o más agentes de suspensión, por ejemplo cloruro de sodio, naftalenosulfonato de sodio y/o poli-[(ácido acrílico)-co-(2-etil-hexil-acrilato)], posibles iniciadores peroxi o agentes de transferencia de cadena de mercaptano son añadidos y la polimerización se completa, calentando a temperaturas de entre 100 y 170 °C, hasta que se alcanza una conversión completa de monómeros a polímero. Al final, el polímero se recupera con métodos tradicionales.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos para una mejor comprensión de la presente invención, pero de ninguna manera limitan el alcance de la propia invención.

Ejemplo 1 (Referencia)

Se disuelven 4.2 kg de copolímero de estireno-butadieno 40/60 BUNA BL 6533 TC (BAYER), 0.90 kg de aceite de vaselina PRIMOL 352 (ESSO) y 30 g de antioxidante ANOX PP 18 en 24.9 kg de monómero de estireno en un autoclave de lotes de 50 litros con un agitador de ancla, agitando durante 5 horas a 85 °C. Luego se añaden 24 g de agente de transferencia de cadena TDM y la prepolimerización se lleva a cabo con injerto e inversión de fase, calentando y agitando la solución así obtenida durante 5 horas y 30 minutos a 120 °C. Se añaden dos dosis de 3 g de TDM durante la prepolimerización, 3 horas y 5 horas después del comienzo del calentamiento a 120 °C. Al final, el prepolímero se transfiere a un segundo autoclave de 100 litros con un agitador helicoidal y se suspende en una fase acuosa (relación agua/materia orgánica = 1/1) que contiene NaCl (0.11% en peso), naftalenosulfonato de sodio (0.31% en peso) y poli-[(ácido acrílico)-co-(2-etil-hexil-acrilato)] (0.13% en peso). Se añaden 30 g de peróxido de di-tert-butilo y la polimerización se lleva a cabo hasta la conversión total del monómero y la reticulación de la fase cauchosa, por calentamiento bajo agitación durante 1 hora a 120 °C, 2 horas a 140 °C y 3 horas a 155 °C. Al final, el polímero en

forma de perlas se lava, se seca y se granula en una extrusora. El análisis del polímero con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestra una fase cauchosa con partículas de "cápsula" o "capa de núcleo" de 0.2 μm (figura 1). Las propiedades físico-mecánicas en las muestras de prueba de inyección del polímero obtenido se muestran en la tabla 1.

5

Ejemplo 2

El ejemplo 1 se repite con la única diferencia de que, en lugar del copolímero BUNA BL 6533 TC solo, se usa una mezcla que consta de 3.6 kg de copolímero BUNA BL 6533 TC y de 0.6 kg de poliisopreno IR 2200 L (NIPPON ZEON).

10

El análisis del polímero usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestra una fase cauchosa con una distribución "estrictamente bimodal" que incluye partículas "cápsula" o "capa de núcleo" de 0.20 μm y partículas "salami" de 2.0 μm (figura 2). Las propiedades físico-mecánicas en las muestras de prueba de inyección del polímero obtenido se muestran en la tabla 1.

15

Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 2, con la única diferencia de que se usa una mezcla que consta de 3.0 kg de copolímero BUNA BL 6533 TC y de 1.2 kg de poliisopreno IR 2200 L (NIPPON ZEON).

20

El análisis del polímero utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestra una fase cauchosa con una distribución "estrictamente bimodal" que incluye partículas "cápsula" o "capa de núcleo" de 0.20 μm y partículas "salami" de 2.2 μm (figura 3). Las propiedades físico-mecánicas en las muestras de prueba de inyección del polímero obtenido se muestran en la tabla 1.

25

TABLA 1

PROPIEDADES	UNIDAD	EJ. 1	EJ. 2	EJ. 3
MFI (200°C - 5 KG) ISO 1133	g/10'	7.0	9.9	9.9
VICAT 5 KG ISO 306	°C	88.2	87.6	87.8
IZOD ASTM D 256 1/2 *1/2 int	J/m	53	65	92
IZOD ASTM D 2561/2 * 1/8 int	J/m	60	87	121
IZOD ISO 180 / 1A int.	KJ/m ²	4.8	4.9	8.2
CHARPY ISO 179/1A int.	KJ/m ²	4.3	4.4	6.5
BRILLO (20°) ASTM D 526	%	71	29	13
BRILLO (60°) ASTM D 526	%	96	77	61
FUERZA DE TENSIÓN ISO 527				
σ_s	MPa	30.3	26.6	25.6
σ_R	MPa	23.2	19.9	19.4
ϵ_s	%	20.6	21.1	28.4
MODULOS ELASTICOS	MPa	1950	1850	1890
FUERZA FLEXIBLE ISO 178				
σ_{MAX}	MPa	48.2	42.5	39.0
MODULOS ELASTICOS	MPa	2090	1990	1940
CAÍDA DE BOLA ISO 6603/2 2 mm	J	1.8	15.0	14.7
CAÍDA DE BOLA ISO 6603/2 3 mm	J	7.6	22.8	21.2

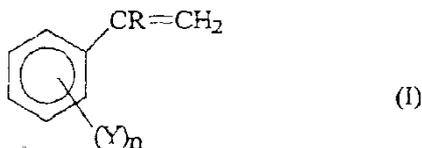
REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo en masa para la preparación de (co)polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho con una morfología estrictamente bimodal, que consiste en 55 al 90% en peso de matriz polimérica rígida y del 10 al 45% en peso de una fase cauchosa dispersa dentro de dicha matriz polimérica rígida, en la forma de partículas injertadas y ocluidas y en donde dichas partículas de caucho consisten en 60 al 99% en peso de partículas con una cápsula o morfología de "capa de núcleo" y del 1 al 40% en peso de partículas con una morfología de "salami", comprendiendo dicho proceso:
- 5 a. disolver del 3 al 20% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen 40-100% en peso de monómero de 1,3-alcadieno y 0-60% en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, que tienen un parámetro de solubilidad (δ_1), y de 0.05 a 8.0% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de olefinas o 1,3-alcadienos incompatibles con el caucho anterior, que tienen un parámetro de solubilidad (δ_2) que es tal que $\delta_1 - \delta_2 \geq 0.5$, en un líquido que consiste esencialmente en al menos un monómero vinilo aromático;
- 10 b. polimerizar la solución resultante a una temperatura que varía de 50 a 250 °C opcionalmente en presencia de iniciadores de polimerización y/o agentes de transferencia de cadena;
- 15 c. recuperar el (co)polímero vinilo aromático así obtenido.
- 20

2. Un proceso de suspensión en masa para la preparación de (co)polímeros vinilo aromáticos reforzados con caucho que tienen una morfología estrictamente bimodal, que consta de 55 a 90% en peso de una matriz polimérica rígida y de 10 a 45% en peso de una fase cauchosa dispersa dentro de dicha matriz polimérica rígida en forma de partículas injertadas y ocluidas, y en donde dichas partículas de caucho consisten del 60 al 99% en peso de partículas con una morfología de cápsula o capa de núcleo y del 1 al 40% en peso de partículas con una morfología de "salami", dicho proceso incluye:
- 25

- 30 i) disolver de 3 a 20% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de 1,3-alcadienos que contienen 40-100% en peso de monómero de 1,3-alcadieno y 0-60% en peso de uno o más monómeros monoetilénicamente insaturados, que tienen el parámetro de solubilidad (δ_1), y de 0.05 a 8.0% en peso de un caucho seleccionado de homopolímeros y copolímeros de olefinas o 1,3-alcadienos incompatibles con el caucho anterior, que tienen el parámetro de solubilidad (δ_2), que es tal que $\delta_1 - \delta_2 \geq 0.5$, en un líquido que consiste esencialmente en al menos un monómero vinilo aromático;
- 35 ii) pre-polimerizar la solución resultante a una temperatura que oscila entre 50 y 250 °C, posiblemente en presencia de iniciadores de polimerización y/o transferencias de cadena, hasta que tenga lugar la inversión de fase;
- 40 iii) completar la polimerización en fase acuosa en presencia de agentes de suspensión.

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el monómero vinilo aromático se selecciona de aquellos que tienen la fórmula general (I):



- 45 en la que R es un grupo hidrógeno o metilo, n es cero o un número entero que varía de 1 a 5 y Y es un halógeno tal como cloro o bromo, o un radical alquilo o alcoxilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 50 4. El procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, en donde los cauchos se disuelven en los monómeros, posiblemente en presencia de un disolvente inerte en cantidades que varían del 5 al 20% en peso con respecto al total.

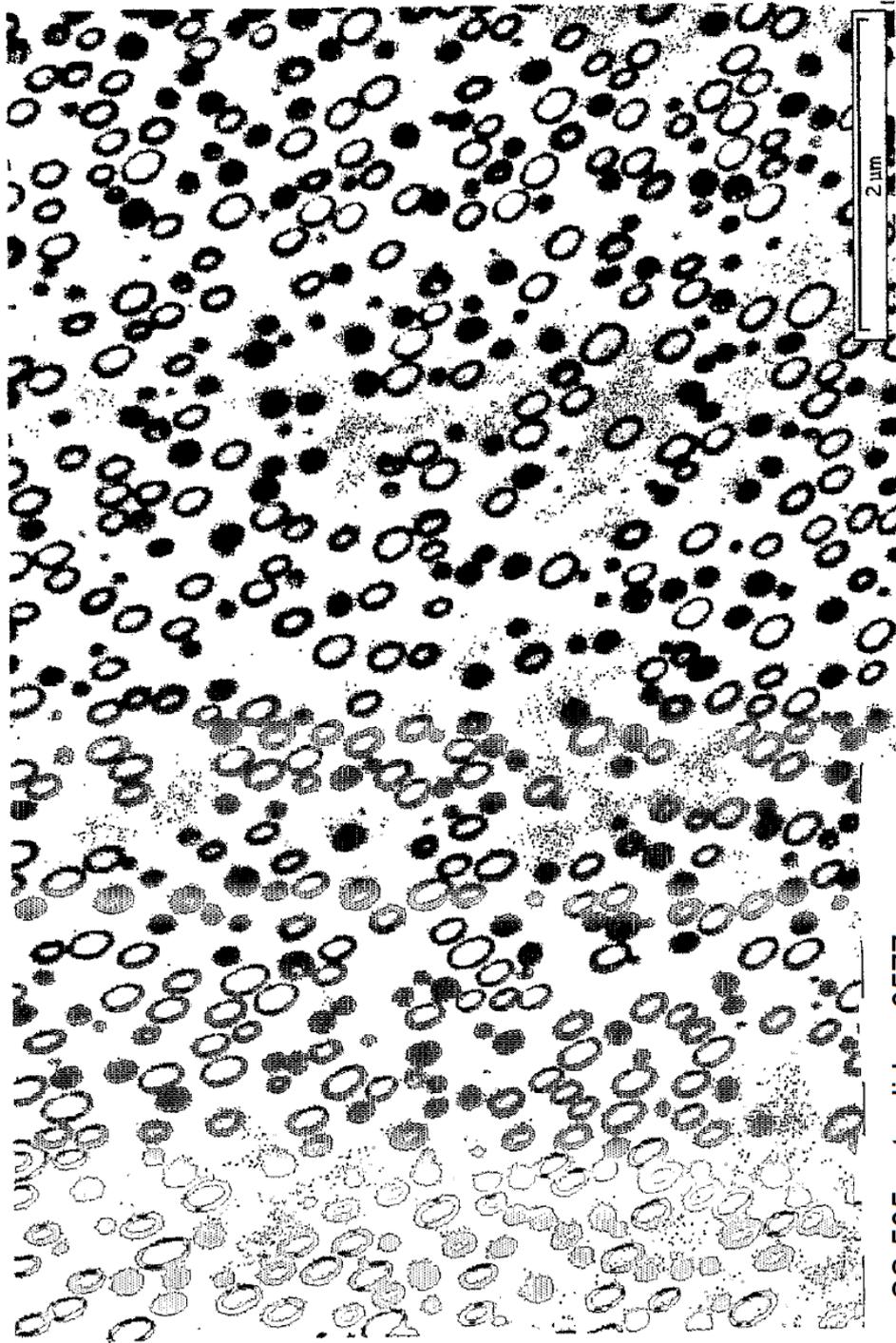
- 55 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la disolución de los cauchos en la mezcla de monómeros y el posible disolvente se lleva a cabo en un mezclador mantenido a una temperatura no superior a 100°C.

- 60 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 5, en donde, durante la reacción de (pre)polimerización en solución, los reactores se mantienen a una presión que varía de 0.5 a 5 bares y una temperatura de entre 70 y 150 °C, mientras que durante la reacción de polimerización en suspensión la temperatura oscila entre 100 y 170 °C.

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 6, en donde los iniciadores se agregan en cantidades que varían de 0.005 a 0.5% en peso con respecto al monómero.

8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 7, en donde los agentes de transferencia de cadena se agregan en cantidades que varían de 0.005 a 0.5% en peso con respecto al monómero.

FIG. 1: EJEMPLO 1 - ANÁLISIS T.E.M. x 11500



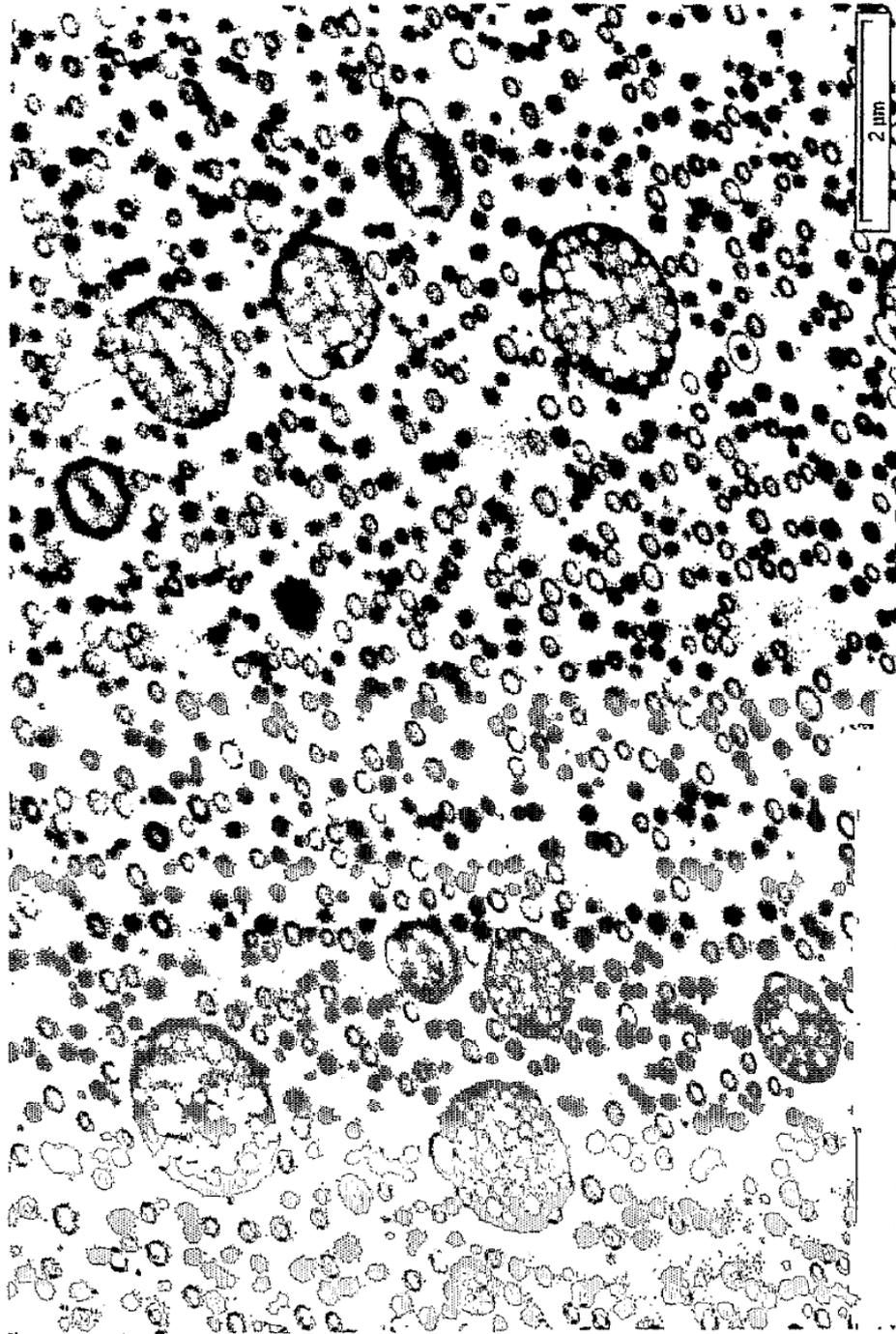
SS 505 extrudido c.6577

FIG. 2: EJEMPLO 2 - ANÁLISIS T.E.M. X 7100



SS 505Y extrudido c.6583

FIG. 3: EJEMPLO 3 - ANÁLISIS T.E.M. X 7100



SS 505Y extrudido c.6584