



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 418**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03741620 .3**

96 Fecha de presentación : **18.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1553105**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Copolímeros en bloque que contienen grupos funcionales.**

30 Prioridad: **19.07.2002 US 397420 P**
16.07.2003 US 621929

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2010

73 Titular/es: **CID Centro de Investigación y
Desarrollo Tecnológico, S.A. de C.V.**
Avenida de los Sauces nº 87
Manzana 6 - Parque Industrial
Lerma Estado México C.P. 52000, MX

72 Inventor/es: **Saldivar Guerra, Enrique y**
González Montiel, Alfonso

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

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

Copolímeros en bloque que contienen grupos funcionales.

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con la síntesis y el proceso para hacer copolímeros en bloque de estireno y de un anhídrido cíclico insaturado, tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, vía polimerización por radicales libres, en presencia de un radical libre estable. Además, esta invención se refiere a una composición que comprende copolímeros en bloque de estireno y de un anhídrido cíclico insaturado, y el uso de la composición como compatibilizante en mezclas de polímeros.

15 **2. Descripción del arte previo**

Los copolímeros aleatorios de estireno y de un anhídrido cíclico insaturado (ACI), en particular de anhídrido maleico (AM), con diferentes composiciones han sido sintetizados por medio de varios procesos de polimerización por radicales libres. Una de las aplicaciones de estos materiales es la compatibilización de mezclas de polímeros estirénicos con otros termoplásticos. El contenido de anhídrido maleico en el copolímero y el peso molecular del copolímero juegan un papel importante en la capacidad de estos materiales para actuar como agentes compatibilizantes. Los agentes compatibilizantes que poseen estructura de copolímero en bloque, en la cual uno de los bloques es termodinámicamente compatible con alguno de los dos materiales poliméricos a mezclar, tienen un desempeño más eficaz como compatibilizante en comparación con sus contrapartes de copolímeros aleatorios. Lo anterior permite el uso de una menor cantidad de material compatibilizante para lograr las propiedades finales deseadas de la mezcla polimérica y en algunos casos, puede ser la única vía para lograr la compatibilización de dos polímeros de otra manera incompatibles.

Los procesos tradicionales de polimerización por radicales libres no permiten obtener copolímeros en bloque debido a que cada cadena de polímero individual que se forma tiene un tiempo de vida media (tiempo en que permanece como radical libre polimérico) extremadamente corto. Durante esta corta vida activa es prácticamente imposible modificar las condiciones que rodean a la cadena activa, de modo que no es factible cambiar el monómero a un segundo monómero para obtener un copolímero en bloque. Los procesos de polimerización viviente, en los cuales las reacciones de terminación se han suprimido o reducido significativamente, permiten la formación de copolímeros en bloque, ya que la vida de cada cadena individual se extiende a intervalos comparables a la duración del proceso (minutos u horas). Es posible producir copolímeros en bloque por polimerización aniónica, pero esta técnica presenta severas limitantes para una aplicación amplia. Por una parte requiere condiciones de extrema pureza en los monómeros debido a que trazas de humedad destruyen el catalizador y para muchos monómeros es muy difícil de controlar, requiriendo de temperaturas extremadamente bajas. Además, la polimerización de monómeros que poseen grupos funcionales no resulta práctica ya que el catalizador puede destruirse en presencia de una variedad de grupos funcionales. Como resultado de lo anterior, la aplicación industrial de esta técnica se reduce a unos cuantos monómeros, dejando fuera a monómeros funcionales de importancia tecnológica.

Debido a las limitantes en el proceso de polimerización aniónica, una técnica más prometedora para producir copolímeros en bloque con una amplia gama de monómeros es aquella basada en polimerización por radicales libres viviente o cuasiviviente. Esta puede conseguirse añadiendo a una formulación para polimerización por radicales libres estándar, un agente químico que reduce significativamente el alcance de las reacciones de terminación irreversible y de transferencia de cadena, confiriendo así un comportamiento viviente o cuasiviviente a la polimerización, que además es denominada “polimerización controlada” o “polimerización por radicales libres controlada”. Existen diferentes maneras de obtener este comportamiento, pero la mayoría de ellas están restringidas a la práctica industrial porque requieren agentes químicos que al día de hoy no se encuentran disponibles comercialmente en el mercado. Dentro de estas técnicas, una que es particularmente útil y para la cual los agentes químicos requeridos están comercialmente disponibles en el mercado, es una polimerización por radicales libres cuasiviviente controlada por 2,2,6,6 tetrametilpiperidín-N-óxido, que se conoce como TEMPO, y compuestos derivados, que actúan como radicales libres estables que bloquean y desbloquean los radicales poliméricos crecientes en forma rápida y reversible, lo que permite periodos cortos la propagación a través de pasos de adición de monómero. La patente americana US. No. 5,401,804 otorgada a Georges y col., cuyo descubrimiento se incorpora aquí como referencia, describe un proceso de polimerización para producir polímeros de baja polidispersidad y copolímeros en bloque vía un proceso de polimerización por radicales libres empleando un iniciador de radicales libres y compuestos derivados de TEMPO. Sin embargo, con la finalidad de producir copolímeros en bloque, Georges y col. requieren de la adición secuencial de monómeros, en algunos casos agotando el primer monómero antes de la adición del segundo monómero, lo cual resulta en un proceso con muchos pasos y tiempos de reacción largos.

La patente Americana U.S. No. 6,531,547 B1, concedida a Visger y Lange revela un proceso de polimerización en presencia de un radical libre estable para la preparación de un copolímero en bloque formado por un monómero vinil aromático (que puede ser estireno) en el primer bloque y, en el segundo bloque un copolímero a partir de un monómero vinil aromático y un monómero acrílico (que puede ser anhídrido maleico), el cual es usado como aditivo de composiciones de aceite lubricante. Sin embargo, se cree que el proceso requiere la adición secuencial de los monómeros.

La Publicación Internacional de la Patente No. WO 99/47575 concedida a Vertommen y col., describe un proceso para la copolimerización de un monómero vinílico y un monómero maleico en presencia de un initer (por ejemplo una alcóxiamina) para la producción de copolímeros en bloque de bajo peso molecular. Se cree que en esta solicitud sólo se revela la producción de polímeros de bajo peso molecular. Adicionalmente, este proceso requiere de una alcóxiamina que se cree que no se encuentra accesible en el mercado a nivel industrial.

Como una mejora a técnicas previas, un proceso descrito en "One-Step Formation of Functionalized Block Copolymers", *Macromolecules*, Vol. 33, 1505-1507 (2000), para producir en un solo paso, copolímeros en bloque que contienen grupos funcionales vía la polimerización cuasiviviente por radicales libres mediada por compuestos de nitróxido ha sido propuesto por Benoit y col. Sin embargo, en una aplicación de copolímeros estireno-anhídrido maleico, Benoit y col. no pudieron obtener un comportamiento viviente agregando únicamente a una formulación estándar para polimerización por radicales libres un solo radical libre estable. Por el contrario, requerían del uso combinado de un α -hidrido-alcóxiamina y de un radical libre estable tipo nitróxido para conseguir el carácter viviente. Esta aproximación es difícil de escalar a un proceso industrial desde el punto de vista económico, debido a la complejidad de la síntesis de la alcóxiamina tal como describen Benoit y col. en *Journal of the American Chemical Society*, 121, 3904 (1999), pues incluye varios pasos de reacción.

En otro intento de producir copolímeros en bloque con grupos funcionales Park y col. reportan in "Living Radical Copolymerization of Styrene/Maleic Anhydride", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 38, 2239 (2000), la síntesis de copolímeros dibloque que contienen un bloque de estireno-co-anhídrido maleico y otro bloque rico en estireno, partiendo de una mezcla de TEMPO, peróxido de benzoilo como iniciador y de los dos monómeros. Observaron cierto grado de carácter viviente en sus polimerizaciones, pero obtienen polímeros que poseen un peso molecular promedio (M_n) no superior a 23,000 después de 20 hrs. de reacción, lo cual es una longitud de cadena generalmente demasiado pequeña para servir como compatibilizante y también limita su uso para otras aplicaciones potenciales.

En otros esfuerzos se probaron funcionalizaciones terminales en cadenas de poliestireno, es decir, la síntesis de polímeros de estireno que tienen una sola unidad monomérica con grupo funcional en un extremo de la cadena. La idea general en esta aproximación es el uso de un proceso de polimerización de estireno viviente o cuasiviviente, mismo que se termina por la adición en exceso de un segundo monómero funcional que no es capaz de homopolimerizarse. Harth y col. en "Chain End Functionalization in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 34, 3856 (2001), describen la síntesis de tales materiales por procedimientos de polimerización cuasivivientes por radicales mediados por alcóxiaminas; sin embargo, éstos últimos compuestos no se encuentran actualmente disponibles en el mercado y su preparación requiere varios pasos de reacción. También Koulouri y col. en "Terminal Anhydride Functionalized Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization Used for the Compatibilization of Nylon 6/PS Blends", emplean una aproximación similar, pero utilizando polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés) para dar a la polimerización naturaleza viviente. Esta técnica, sin embargo, presenta varios inconvenientes debido a que ATRP requiere de un sistema de catalizador-ligando basado en un metal, lo cual resulta en una serie de problemas técnicos que incluyen remoción del metal, remoción y/o regeneración del catalizador y coloración en el polímero. Una manera afín de sintetizar poliestirenos funcionalizados terminalmente con anhídrido maleico es añadiendo cloruro anhídrido trimelítico con la finalidad de terminar cadenas aniónicas vivientes de poliestireno, tal como revela I. Park y col. en *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 29, 1329 (1991). Esto crea un solo grupo funcional en un extremo de una cadena de polímero. Sin embargo, este método padece de las deficiencias mencionadas anteriormente que son comunes a todos los procesos de polimerización aniónica, y permite añadir únicamente una unidad monomérica de anhídrido maleico, limitando la versatilidad en compatibilización de los materiales producidos.

La patente Americana U.S. No. 6,143,848 concedida a Lee y col., describe un intento más para obtener poliestireno con funcionalización terminal. Los autores llevan a cabo una polimerización por radicales controlada vía transferencia degenerativa, empleando un reactivo funcionalizado con yodo. Sin embargo un inconveniente de la transferencia degenerativa es que siempre está presente un radical de bajo peso molecular disponible para las reacciones de terminación, lo que se traduce en poco control durante la polimerización.

Es bien conocido en el arte que las relaciones de reactividad de estireno y anhídrido maleico son cercanas a cero a temperaturas por debajo de 80°C, lo que produce copolímeros casi perfectamente alternados. En la literatura los datos cinéticos a temperaturas superiores a 80°C son escasos, pero al parecer existe una tendencia hacia copolímeros alternados a estas altas temperaturas. Ver Zhen Yao y col., en *Continuous Thermal Bulk Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride*, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 615-622 (1999). La tendencia hacia copolímeros alternados en la copolimerización por radicales libres de estireno y anhídrido itacónico es menos pronunciada que en el caso de la copolimerización de estireno con anhídrido maleico, pero se encuentra presente.

Por lo que respecta a la producción comercial de copolímeros de estireno y anhídrido maleico, se han desarrollado procesos especiales en masa y procesos heterogéneos para la producción de copolímeros aleatorios y alternados. Las composiciones molares con menos del 10% de anhídrido maleico requieren de la adición controlada de pequeñas cantidades de anhídrido maleico. Los procesos en masa continuos orientados a alcanzar esta meta se encuentran descritos en la patente europea EP No. 27, 274, concedida en Ago 5, 1984, a Daicel Chemical Industries KK; en la patente japonesa JP No. 74, 313, concedida en Mayo 10, 1982, a Mitsubishi Monsanto Co., pero todas estas aproximaciones resultan en copolímeros básicamente aleatorios.

Los copolímeros aleatorios de estireno-anhídrido maleico (rSAM) han sido utilizados con anterioridad como compatibilizantes en mezclas poliméricas. En un copolímero aleatorio los grupos de anhídrido maleico se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena de copolímero. Por consiguiente la estructura del compatibilizante resultante no puede ser controlada. La clave para lograr el desempeño deseado es la reacción de las unidades de anhídrido maleico del copolímero con algún un grupo o porción funcional presente en alguno de los polímeros incluidos en la mezcla, así como la miscibilidad o compatibilidad del rSAM con los otros componentes de la mezcla. Sin embargo, esto ha demostrado ser un defecto para la aplicación de estos copolímeros, porque la ventana de miscibilidad del rSAM con otros polímeros es generalmente estrecha, y está restringida a intervalos de composición y peso molecular del copolímero. Se encuentra bien documentado en la literatura que los copolímeros aleatorios con un contenido de anhídrido maleico superior al 8% no son miscible con estireno (ver Merfeld y col. en *Polymer*, 39, 1999 (1998)), y que su ventana de miscibilidad con otros copolímeros estirénicos (SMMA, rSAM, SAN) también se encuentra restringida (ver Gan y col. en *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 317 (1994)). La miscibilidad de copolímeros aleatorios de estireno-anhídrido itacónico muestra un comportamiento similar (ver Bell y col., en *Polymer*, 35, 786 (1994)). Esto limita las aplicaciones de rSAM como compatibilizante para muchos sistemas, aunque se ha buscado compatibilizar mezclas con polímeros de ingeniería que contienen grupos reactivos susceptibles de reaccionar con la funcionalidad carboxilo presente en el MA.

Los termoplásticos de ingeniería, por ejemplo las poliamidas, los éteres de polifenileno, los policarbonatos, y los poliésteres presentan excelentes propiedades físicas como resistencia y rigidez, pero con frecuencia se requiere de mezclarlos o hacer aleaciones de éstos con otros termoplásticos con la finalidad de mejorar la resistencia al impacto o reducir costos. Sin embargo los componentes de tales mezclas son generalmente incompatibles en extremo. Es por lo tanto una práctica común incluir un compatibilizante cuya función es mejora la adhesión entre los componentes incompatibles y/o modificar la tensión superficial en los límites de la interfase.

Resultan de interés particular las mezclas de éter de polifenileno y poliamidas. Tales mezclas son inherentemente incompatibles. Los artículos moldeados hechos a partir de estas mezclas y sin agente compatibilizante presentan propiedades mecánicas inferiores, tales como baja resistencia al impacto. Se han reportado una serie de esfuerzos para compatibilizar este sistema, la Patente Americana U.S. No. 4,315,086 describe el injerto de PPE directo sobre la poliamida; las Patentes U.S. Nos. 4, 600,741 y 4,732,937 describen la formación de copolímeros de meter de polifenileno y poliamida utilizando un éter de polifenileno funcionalizado con epóxido. Las Patentes U.S. Nos. 5,231,146 y 5,141,984, así como también Chiang *et al.*, en *J. of Appl. Polym. Sci.*, 61, 1996, 2411-2421, reportan el uso de poliepóxidos y compuestos que tienen el grupo glicidilo para conseguir la compatibilización de la mezcla. La Patente U.S. No. 6,444,754 revela el uso de un oligómero funcionalizado con grupo epóxido el cual ha sido preparado por polimerización por radicales libres a partir de un monómero u oligómero etilénico insaturado en presencia de un iniciador de nitróxido funcionalizado con glicidilo.

Otros sistemas comercialmente importantes son las mezclas de policarbonato y poliéster con copolímeros estireno, en particular con poliestireno de alto impacto. Los intentos de compatibilización de estos sistemas también se han reportado La patente americana U.S. No. 4,748,203, revela una mezcla de policarbonato aromático y poliestireno modificado con hule. El agente que promueve la unión es un polímero o copolímero de un monómero vinil aromático con grupos carboxilo libres obtenidos por polimerización en presencia de un monómero carboxílico insaturado (por ejemplo anhídrido maleico, ácido acrílico/metacrílico o ésteres acrílicos). La Patente U.S. No. 5,274,034 describe una composición polimérica que consta de un policarbonato aromático, un policarbonato aromático con funcionalidad éster o ácida, un polímero basado en estireno y un polímero de estireno que tiene grupos oxazolina. La Patente U.S. No. 5,204,394 ejemplifica mezclas que comprenden un policarbonato aromático, un copolímero que contiene estireno y un polímero injertado con estireno útiles en el moldeo de objetos con superficies mate. La Patente U.S. No. 6,066,686 describe el uso de copolímeros SBS epoxidados como compatibilizante y opcionalmente poliéster tales como PET, PBT, éter de polifenileno. La Patente U.S. No. 6,069,206 describe el uso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo con bajo contenido de acrilonitrilo y con un parámetro de solubilidad dentro de cierto intervalo, como compatibilizante.

Los compatibilizantes para las mezclas de interés descritas en el arte previo están basadas en copolímeros donde no es posible controlar la microestructura (los polímeros funcionalizados son generalmente copolímeros aleatorios o polímeros funcionalizados en estado fundido). La miscibilidad de tales copolímeros se encuentra comprometida por su composición, limitando su aplicación como compatibilizante como en el caso de los copolímeros aleatorios de estireno y anhídrido maleico (Gan *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 317 (1994)).

La patente U.S. 6,239,226 describe copolímeros de tribloque y procesos para hacerlos, en la presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable. Los copolímero en bloque están hechos generalmente de un primer bloque que comprende monómeros seleccionados del grupo que consiste de estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de metilo y anhídrido maleico (bloque A), y un segundo bloque que está formado por derivados de acrilato o mezclas de derivados de acrilato (bloque B). Los polímeros descritos en US 6,239,226 generalmente tienen la estructura A-B-A o B-A-B.

Sumario de la invención

En la presente invención un compatibilizante para las mezclas citadas arriba y para otras mezclas es un copolímero en bloque en base a estireno y a un anhídrido cíclico insaturado (ACI). Este copolímero se produce en un proceso de polimerización de un solo paso químico y posee una microestructura controlada que permite que un bloque sea

reactivo hacia varios grupos químicos presentes en los polímeros de ingeniería, y que el otro bloque sea completamente miscible con poliestireno o polímeros miscibles con poliestireno, tal como el éter de polifenileno. Los copolímeros de la presente invención proporcionan una ruta directa y novedosa para la obtención de compatibilizantes para mezclas de polímeros, donde tanto la reactividad como la miscibilidad pueden ser controladas de manera separada. En una modalidad, el control de la microestructura y el peso molecular en el copolímero en bloque se mantienen ajustando la relación de iniciador a monómero y/o ajustando la relación de radical libre estable a iniciador.

La presente invención proporciona un proceso eficaz por medio del cual es posible crear polímeros ricos en estireno que poseen unas pocas unidades monoméricas de anhídrido maleico o anhídrido itacónico situadas cerca de uno de los extremos de la cadena, dando como resultado mejores compuestos compatibilizantes que pueden obtenerse en instalaciones para polimerización ya existentes añadiendo cambios mínimos y utilizando materias primas que se encuentran disponibles en el mercado.

La presente invención proporciona un proceso y un copolímero en bloque sintetizado con dicho proceso, en base a estireno y un anhídrido cíclico insaturado (ACI), tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, en el cual se controla cuidadosamente la composición, microestructura y peso molecular del copolímero. Como primer objeto de la presente invención está un copolímero en bloque que comprende un primer bloque que consta de un copolímero aleatorio de estireno y un ACI, que tiene una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas, un segundo bloque que consta de poliestireno con entre 100 y 2000 unidades monoméricas, donde la polidispersidad puede ser relativamente estrecha.

El primer bloque del copolímero aleatorio de estireno y ACI preferentemente, presenta cierto grado de carácter alternado dado por las relaciones de reactividad de los monómeros. La polidispersidad se encuentra preferentemente entre 1.2 y 3.0. Estos copolímeros son mejores compatibilizantes de mezclas de polímeros estirénicos y algunos polímeros polares en comparación con copolímeros aleatorios de la misma composición global.

La presente invención además proporciona un proceso de un solo paso químico que emplea un radical libre estable, un iniciador de radicales libres tradicional, opcionalmente un solvente, estireno y anhídrido maleico o anhídrido itacónico; éstos últimos componentes en las proporciones establecidas en el primer objeto de esta invención, todo adicionado preferentemente de manera simultánea en un reactor y calentando por varias horas para producir el copolímero en bloque mencionado en el primer objeto de esta invención.

El presente invento también proporciona un proceso por lotes de un solo paso químico, similar al descrito en el párrafo anterior, pero llevado a cabo en dos etapas de la manera siguiente:

a) en una primera etapa todos los reactivos se añaden a un primer reactor con agitación y calentamiento hasta alcanzar conversiones de entre 10% y 50%, y

b) en la segunda etapa la reacción continúa calentando la mezcla de reacción en el mismo reactor u en otro, sin agitación, hasta alcanzar conversiones de entre 90 y 100%.

El presente invento además proporciona un proceso continuo en masa o en solución que es similar químicamente al descrito con anterioridad, y que incluye un proceso de tres pasos secuenciales: Un paso opcional para calentar y pasar la mezcla de reacción a través de un reactor de tipo tubular en el cual la conversión fraccional de monómero a la salida del reactor es numéricamente el doble o mayor de la fracción en masa de monómero ACI en la alimentación (con respecto a monómero total) para formar un primer polímero intermediario; y uno de reacción del primer intermediario en un reactor continuo de tanque agitado con conversión de salida de entre 10 y 50% en peso para formar un segundo polímero intermediario; y uno de paso del segundo polímero intermediario a través de un reactor de tipo tubular en el cual la conversión final está entre 60 y 100% en peso.

El presente invento proporciona un método para la aplicación de un copolímero bloque de estireno y un anhídrido cíclico insaturado (ACI), el cual se ha producido de acuerdo a la presente invención, como un compatibilizante para mezclas de termoplásticos que incluyen poliestireno o un polímero miscible o compatible con poliestireno y un termoplástico de ingeniería con grupos o porciones funcionales capaces de reaccionar con los grupos dicarboxílicos de las unidades de ACI.

El hecho de que la ubicación de las unidades del anhídrido cíclico insaturado (ACI) sea controlada como parte de un bloque inicial del copolímero, proporciona una ventaja sobre un copolímero aleatorio de estireno-anhídrido maleico. En el procesamiento en fundido de una mezcla de polímeros que contiene un copolímero en bloque de acuerdo a la presente invención, los grupos de las porciones dicarboxílicas del ACI reaccionan con los grupos funcionales de una variedad de polímeros termoplásticos de ingeniería, dando como resultado un copolímero con injertos que funciona como compatibilizante de una mezcla de otra manera incompatible. En el copolímero en bloques de estireno-ACI de la presente invención, la ubicación y número promedio de unidades de ACI por cadena puede controlarse de manera precisa, y así también puede controlarse la estructura del copolímero injertado formado *in situ* durante el mezclado en fundido con termoplásticos funcionalizados. Este control permite al nuevo copolímero injertado actuar mejor como compatibilizante, porque existe una porción grande de la cadena que permanece como un bloque de poliestireno esencialmente puro el cual es miscible y compatible con otros polímeros. Entre los polímeros miscibles y compatibles con poliestireno en bloque se encuentran el éter de polifenileno, policarbonato de tetrametilo, poliestireno de alto

impacto (poliestireno reforzado con hule), y copolímeros bloque y aleatorios de estireno. Los termoplásticos con grupos funcionales capaces de reaccionar con el anhídrido maleico incluyen, poliamida, policarbonato, poli(tereftalato de etileno), y poli(tereftalato de butileno).

Además la presente invención proporciona un método de uso del copolímero en bloque de estireno-ACI como agente acoplante para poliestireno y copolímeros de estireno y varias cargas, que incluyen poliestireno o un polímero miscible o compatible con poliestireno y una carga con afinidad química y/o grupos funcionales capaces de reaccionar con el grupo dicarboxílico de las unidades ACI.

10 Breve descripción de las figuras

La Figura 1A es una representación esquemática de un copolímero en bloque de estireno y anhídrido maleico que forman un poli((estiren-alt-anhídrido maleico)-b-estireno) de acuerdo a la presente invención.

La Figura 1B es una representación esquemática de un copolímero en bloque de estireno y anhídrido maleico que forman un poli((estiren-r-anhídrido maleico)-b-estireno) de acuerdo a la presente invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de un proceso por lotes para preparar un copolímero en bloque de acuerdo a la presente invención.

La Figura 3 es una representación esquemática de un proceso continuo para preparar un copolímero en bloque de acuerdo a la presente invención.

La Figura 4A es una fotomicrografía por microscopía electrónica de transmisión de una mezcla de éter de polifenileno, un copolímero tribloque SEBS y poliamida 6. La poliamida fue teñida de oscuro utilizando ácido fosfotungsténico.

La Figura 4B es una fotomicrografía por microscopía electrónica de transmisión de una mezcla de éter de polifenileno, un copolímero en tribloque SEBS y poliamida 6 compatibilizada con el copolímero en bloque de estireno y anhídrido maleico sintetizado en el ejemplo III (muestra 18). La poliamida fue teñida de oscuro utilizando ácido fosfotungsténico.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un proceso y un copolímero en bloque a partir de dicho proceso, en base a estireno y un anhídrido cíclico insaturado (ACI), tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, en el cual se controla cuidadosamente la composición, microestructura y peso molecular del copolímero. El término microestructura se refiere a una secuencia detallada o a un arreglo de unidades de cada uno de los monómeros en una cadena promedio o típica de copolímero. El término composición se refiere a la cantidad relativa global promedio del monómero 1 y del monómero 2 en las cadenas de copolímero y que puede ser expresada en base molar o en base en peso. En particular, un objeto de la invención comprende copolímeros en bloque que tienen un primer bloque de un copolímero aleatorio de estireno y un anhídrido cíclico insaturado (ACI), tal como anhídrido maleico o anhídrido itacónico, con cierto grado de carácter alternado dado por las relaciones de reactividad de los monómeros, y una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas y un segundo bloque de poliestireno básicamente puro con una longitud entre 100 y 2000 unidades monoméricas, donde la polidispersidad es relativamente estrecha, preferiblemente entre 1.2 y 3.0.

La Figura 1A es una representación esquemática de un copolímero en bloque de estireno y anhídrido maleico que forman un poli((estiren-alt-anhídrido maleico)-b-estireno) de acuerdo a la presente invención. La Figura 1B es una representación esquemática de un copolímero en bloque de estireno y anhídrido maleico que forman un poli((estiren-r-anhídrido maleico)-b-estireno) de acuerdo a la presente invención.

El término “copolímero aleatorio” es bien conocido en el arte y se refiere a un copolímero en el cual las unidades monoméricas de diferente naturaleza química se ubican en una secuencia aleatoria a lo largo de la cadena de polímero. Por otra parte, el término “copolímero en bloque” también es bien conocido en el arte y se refiere a un copolímero en el cual hay al menos dos segmentos de la cadena que tienen, cada uno de ellos, una composición distinta y dada. Por lo general un segmento o bloque, está constituido de unidades de naturaleza química idéntica y otro segmento o bloque está constituido también de unidades de idéntica naturaleza química, pero diferentes de las del primer bloque. Otras variantes de copolímeros en bloque incluyen segmentos formados por unidades que tienen más de una identidad química, y su secuencia dentro del segmento puede encontrarse arreglada de prácticamente cualquier manera conocida en el arte previo, tal como aleatoria o alternada por ejemplo. El elemento que caracteriza a un copolímero en bloque es que éste posee al menos dos segmentos de composición y/o microestructura distinta y bien definida.

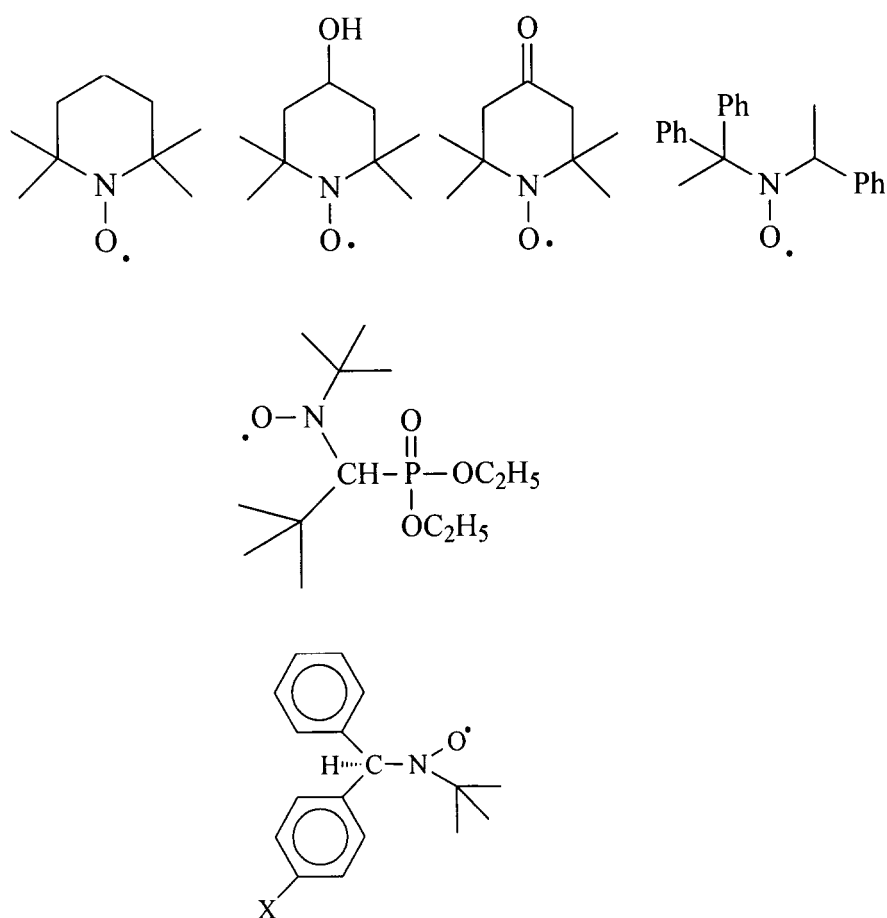
El término “polidispersidad” es también bien conocido en el arte como la relación del peso molecular promedio en peso sobre el peso molecular promedio en número del copolímero. Los polímeros no son materiales formados por moléculas de peso molecular único y bien establecido, sino más bien por moléculas con diferentes longitudes, lo que da paso a la distribución de peso molecular. Esta distribución se caracteriza por promedios en número y en peso, y su amplitud se caracteriza por la polidispersidad. Entre más grande es la polidispersidad, más amplia es la distribución de peso molecular. Los procesos tradicionales de polimerización por radicales libres dan como resultado polímeros con

distribuciones de peso molecular relativamente amplias, oscilando entre 1.5 y 3.5 o mayor, dependiendo del polímero específico y del proceso de polimerización utilizado en la síntesis.

Se cree que no es posible obtener polímeros con polidispersidades menores a 1.5 por medio de la polimerización por radicales libres tradicional. Por otro lado, los polímeros proporcionados por esta invención, los cuales se producen vía un proceso de polimerización por radicales libres cuasiviviente o controlado, presentan polidispersidades que comienzan en valores bien por debajo de 1.5 y de esta manera tiene distribuciones de peso molecular relativamente estrechas. Por consiguiente las diferentes cadenas individuales en una muestra de polímero tienden a presentar una longitud total, composición y microestructura semejantes, traducándose en un polímero más homogéneo que se desempeña de una manera más uniforme cuando es utilizado como compatibilizante o como agente acoplante.

Síntesis química de los copolímeros en bloque

Es posible obtener un copolímero en bloque de acuerdo a la presente invención empleando un proceso de polimerización de un paso químico (o un solo paso) para polimerizar el copolímero empleando un radical libre estable y un iniciador de radicales libres tradicional. El radical libre estable preferido contiene el grupo $\bullet\text{O-N}<$ y es seleccionado de la familia de compuestos de radicales nitróxido. Los ejemplos típicos de compuestos de radicales nitróxido incluyen,



donde X es H, Cl o MeO.

La última familia de compuestos (3,3-dimetil-1,1-difenil azabutano-N-óxidos) no se encuentran disponibles comercialmente, pero se puede encontrar un procedimiento para su síntesis en un artículo titulado "New controllers for nitroxide mediated polymerization. A study of electronic effects and of the [nitroxide]/[initiator] ratio on the polymerization control" de R. Cuatrecasas, M. Albores-Velasco y E. Saldívar, presentado para su publicación al Journal of Polymer Science (2003), el cual se incorpora aquí como referencia. Otros compuestos de esta familia pueden tomarse de radicales nitroxi derivados de aquéllos que se mencionan en la patente americana U.S. No. 4,581,429, concedida a Solomon y col., misma que se incorpora aquí como referencia.

Los compuestos derivados de TEMPO tales como 4-oxo-TEMPO y 4-hidroxi-TEMPO se han usado por largo tiempo para inhibir la polimerización de monómeros en columnas de destilación. Debido a que estos compuestos se encuentran disponibles comercialmente a través de varios proveedores a precios razonables, constituyen los candidatos

ES 2 333 418 T3

primordiales a usarse como radicales libres estables en el proceso de la presente invención. Sin embargo, debe tenerse cuidado de no utilizar grados de estos materiales que tengan un alto nivel de impurezas, que pueden causar una baja reproducibilidad en la polimerización de la presente invención.

Los iniciadores de radicales libres preferidos incluyen compuestos de peroxi y azo. Los ejemplos típicos comprenden, pero no se restringen a 2,2'-Azobis (2-Metilpropanitrilo), 2,2'-Azobis (2-Metilbutannitrilo), peróxido de dibenzoilo (BPO), peroxi-2-etilhexanoato de ter-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo, 2,5-Bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano y peroxidietilacetato de ter-butilo.

Las condiciones de síntesis en la reacción de polimerización para obtener los copolímeros de la presente invención se describen a continuación. Es posible emplear procesos en masa o en solución. Para el proceso en solución puede utilizarse cualquier solvente que forme una solución con el estireno, ACI, iniciador y radical libre estable. Solventes típicos incluyen hidrocarburos aromáticos o aromáticos sustituidos, así como hidrocarburos alifáticos y alifáticos sustituidos. Si se requiere su uso, los solventes preferidos son los aromáticos sustituidos, más preferentemente tolueno, xileno, o etilbenceno, o solventes polares como acetona, cloroformo o acetato de etilo. Cuando se utiliza, el solvente debe estar presente en cantidades de 5 a 95% en peso preferentemente, en base a la mezcla total de monómeros y solvente.

A través de experimentación extensa, se descubrió que el proceso de la polimerización en masa permite incorporar en el proceso una cantidad máxima de anhídrido maleico, alrededor del 6% en base a monómero total, manteniendo las condiciones de reacción homogéneas y el producto homogéneo. Los porcentajes de anhídrido maleico mayores a alrededor del 6% en peso en base a monómero total conducen a la precipitación del polímero en etapas tempranas de la reacción dando como resultado un producto inservible. Para superar esta dificultad y poder incorporar porcentajes mayores de anhídrido maleico en el producto, se ha ideado usar un proceso en solución con solventes polares. Se ha encontrado que los mejores solventes para este proceso son el acetato de etilo, cloroformo, acetona o tolueno o sus mezclas. Cuando se buscan composiciones de anhídrido maleico con contenido menor de alrededor de 6% en peso, en base a monómero total, se puede emplear mucho mayor número de solventes.

Muchos solventes útiles son volátiles y a las temperaturas de reacción recomendadas tenderán a estar en fase gas, lo cual los hará inútiles como solventes. Con la finalidad de superar esta dificultad, la presión del reactor puede ajustarse añadiendo un gas inerte como nitrógeno, dióxido de carbono o argón, de tal manera que la reacción sea llevada a cabo a una presión mayor que la presión de vapor de la mezcla de reacción, por lo tanto la mayor parte del solvente permanecerá en fase líquida. Como el cálculo de la presión de vapor de la mezcla de reacción puede ser complicado con solventes polares y la evaluación experimental requiere tiempo, una regla simple para estimar la presión requerida para el proceso, la cual también garantiza que la mayor parte del solvente permanezca en la fase líquida, está dado por la fórmula:

$$2.5 \quad P_0 \quad X_S, \quad \text{si } X_S \text{ es menor que alrededor de } 0.2 \text{ y}$$

$$1.4 \quad P_0 \quad X_S, \quad \text{si } X_S \text{ es igual o mayor que alrededor de } 0.2$$

donde P_0 es la presión de vapor del solvente a la temperatura de reacción y X_S es la fracción mol del solvente en la mezcla de solvente y monómero. Los coeficientes empleados en esta correlación se encontraron comparando la presión de vapor de la mezcla de reacción para varios de los solventes recomendados, estimadas con cálculos termodinámicos rigurosos, con el valor de la presión parcial ejercida por el solvente y estimada como $P_0 X_S$. El valor de los coeficientes puede modificarse un tanto para alcanzar el objetivo.

Con un porcentaje de solvente bajo, el proceso en solución es similar a un proceso en masa, y el solvente es utilizado principalmente para controlar la rapidez de reacción, para mejorar la remoción de calor, para disminuir la viscosidad y para permitir composiciones con mayor contenido de anhídrido maleico en el copolímero, sin tener separación de fases. Un porcentaje bajo de solvente es preferiblemente 10-30% en peso y más preferentemente 15-25% en peso con respecto a la mezcla de monómeros y solvente. Un contenido de solvente menor que 5% en peso no tiene uso práctico debido a que las ventajas de usar solvente no son aparentes, y es mejor cambiar a un proceso en masa.

Con un porcentaje alto de solvente el proceso es un proceso típico en solución que presenta una viscosidad mucho más baja, baja rapidez de reacción, así como un mejor control de temperatura y mejor remoción de calor de reacción. Además, este intervalo permite incorporar más fácilmente altos niveles de anhídrido maleico un producto homogéneo. Un porcentaje alto de solvente preferiblemente se encuentran entre 60 y 95% en peso, más preferentemente entre 70 y 90% peso, y el intervalo mayormente preferido está entre 75 y 88% en peso con respecto a la mezcla de monómeros y solvente. Un contenido de solvente mayor que 95% tiene como resultado la producción de una cantidad de polímero muy pequeña lo cual hace al proceso ineficiente. Se pueden utilizar porcentajes de solvente entre 30 y 60% en peso pero estarán tan diluido que no presentarán la ventaja de alta productividad de un proceso en masa, y tan concentrados que no tendrán los beneficios de viscosidad baja de un proceso típico de solución.

Las temperaturas de proceso preferidas se encuentran dentro del intervalo de 110 a 200°C, pero más preferentemente en el intervalo de 120 a 170°C y más preferentemente entre 120 y 150°C. Las temperaturas por debajo de 110°C no permiten que el radical del tipo nitróxido actúe como un grupo bloqueador-desbloqueador de un polímero viviente, tal como se explica a detalle más adelante, porque a estas temperaturas el radical del tipo nitróxido impide el

carácter viviente de la polimerización. Las temperaturas mayores que 200°C promueven muchas reacciones paralelas indeseables y el carácter viviente de la polimerización también se ve impedido bajo estas condiciones. El iniciador se usa típicamente en una proporción de 1 parte de iniciador a 100 a 12,000 partes en mol de monómero, más preferentemente 1 mol de iniciador a 200 a 3000 moles de monómero, y mucho más preferentemente 1 mol de iniciador a 400 a 1500 moles de monómero. Las proporciones molares de 1 parte de iniciador a menor de 100 partes de monómero producen polímero de muy bajo peso molecular, el cual no resulta muy adecuado para aplicaciones de compatibilización de mezclas de polímeros. Por otra parte, las proporciones molares de 1 parte de iniciador a más de 12,000 partes de monómero conducen a polimerizaciones esencialmente autoiniciadas térmicamente por estireno, con la consecuente pérdida de control del peso molecular final del polímero y pérdida del carácter viviente de la polimerización.

Los iniciadores mencionados tienen tiempos de vida media del orden de unos pocos minutos (menores que 10) o menos, a las temperaturas de proceso preferidas. La cantidad de radical libre estable (RLE) con respecto a iniciador está preferiblemente en el intervalo de 1.3 a 3.0 moles por mol de iniciador, más preferiblemente entre 1.6 y 2.5 moles por mol de iniciador, y más preferentemente entre 1.9 y 2.5 moles por mol de iniciador. Las relaciones de RLE a iniciador menores que 1.3 moles de RLE por mol de iniciador conducen a la pérdida del carácter viviente de la polimerización. Por otro lado, las relaciones mayores que 3.0 moles de RLE por mol de iniciador pueden hacer demasiado lenta la reacción y el proceso costoso. También durante la experimentación se encontró que la relación molar de RLE a iniciador para asegurar el carácter viviente de la polimerización depende de la concentración de ACI. Entre mayor sea la concentración de ACI, es mayor la relación de RLE a iniciador recomendada para obtener el carácter viviente en la polimerización. Se cree que esto se debe al hecho de que a concentraciones mayores de ACI mayor es la rapidez de polimerización y por lo tanto es más grande la dificultad para conseguir el carácter viviente. Experimentalmente se encontró que para resultados óptimos la relación molar de radical libre estable a iniciador debe ser por lo menos el resultado del cálculo:

$$1.3 + 0.10 * (\text{porcentaje en peso de ACI con respecto a monómeros totales}), \text{preferiblemente}$$

$$1.3 + 0.25 * (\text{porcentaje en peso de ACI con respecto a monómeros totales}).$$

Las relaciones molares menores de RLE a iniciador resultarán en la pérdida del carácter viviente de la polimerización.

Con respecto a la composición, el porcentaje de ACI, por ejemplo anhídrido maleico o anhídrido itacónico, en la mezcla estireno-anhídrido maleico la cantidad está en el intervalo de 0.09 a 18% en peso, más preferiblemente desde 0.3 a 5% y el intervalo mayormente preferido es desde alrededor de 0.9 a 2% en peso. Las composiciones de ACI menores que 0.09% en peso pueden conducir a una funcionalización pobre del copolímero, posiblemente con algunas cadenas de polímero que no tengan siquiera una unidad de ACI, y con propiedades globales de compatibilización de mezclas de polímeros pobres. Por otra parte, las composiciones de ACI, en particular anhídrido maleico, mayores que 18% pueden conducir a velocidades de reacción muy rápidas y a reacciones difíciles de controlar, así como a una seria pérdida del carácter viviente de la polimerización.

Después de cargar al reactor los ingredientes, estireno, ACI, iniciador y radical libre estable, y calentarlo a la temperatura apropiada, la mayoría de las cadenas de polímero iniciarán la etapa temprana de la reacción, debido a la rápida descomposición del iniciador a la temperatura especificada. Durante la investigación que condujo a la presente invención, los autores encontraron que la reacción procede de una manera extremadamente rápida en la etapa inicial, alcanzado una conversión moderada de 20-30% peso en unos pocos minutos. Después de este período la reacción se vuelve más lenta y continúa a rapidez de reacción moderada. Al parecer la aceleración inicial en la rapidez de reacción es debida a la interacción entre el estireno y el ACI, en particular anhídrido maleico. La iniciación casi simultánea de la mayoría de las cadenas contribuye a estrechar la polidispersidad.

Adicionalmente, poco después de comenzada la iniciación y habiendo añadido sólo una o pocas unidades monoméricas, cada cadena de polímero viviente (en crecimiento o activa) se tornará durmiente (desactivada) después de ser bloqueada por el radical libre estable, y estará presente en un ligero exceso con respecto al número de cadenas en crecimiento o cadenas vivas. La cadena durmiente permanecerá en este estado por algún tiempo hasta que el radical libre estable sea liberado de nuevo (activación) y la cadena se vuelva activa o viviente otra vez, y capaz de añadir una o más unidades monoméricas hasta que nuevamente se vuelva durmiente. El ciclo de estados viviente-durmiente-viviente-durmiente- se repite así mismo un número de veces hasta que no se dispone de más monómero para la reacción, o hasta que la temperatura desciende por debajo de la temperatura mínima de activación del radical libre estable (por debajo de alrededor de 100°C para la mayoría de los radicales nítróxido disponibles). Las reacciones de terminación irreversibles, tales como aquéllas que ocurren por las reacciones de acoplamiento entre dos cadenas vivientes, se encuentran impedidas debido a la baja concentración efectiva de polímero viviente. El proceso resultante es similar a un verdadero proceso viviente (por ejemplo, polimerización aniónica) y es por lo tanto considerado como cuasiviviente (también llamado "controlado"). Como todas las cadenas de polímero crecen aproximadamente a la misma rapidez e inician su crecimiento aproximadamente al mismo tiempo, la distribución de peso molecular tiende a ser estrecha, con relativamente baja polidispersidad. Es bien conocido en el arte que el grado de carácter viviente de tales polimerizaciones puede medirse con la tendencia lineal del crecimiento del peso molecular promedio en número del polímero con respecto a la conversión, así como por el cambio de las curvas de distribución de peso molecular hacia valores más grandes conforme la polimerización procede.

Otra característica importante de la polimerización de la presente invención es la secuencia de unidades monoméricas del anhídrido cíclico insaturado (ACI) y del estireno (S) a lo largo de la cadena de polímero. Debido a que la proporción de ACI es relativamente baja, y dado que el ACI tiende a reaccionar de manera casi alternada con estireno, todo a casi todo el ACI se consumirá en las primeras etapas de reacción, en cantidades molares similares al S consumido. El consumo de la mayor parte de ACI ocurrirá a un porcentaje de la conversión en peso que puede estimarse como aproximadamente dos veces la composición porcentual en peso de ACI en la alimentación al reactor. Hasta este punto, se habrá formado un bloque aleatorio de estireno y ACI, pero con cierto carácter alternado. Después, debido a que las cadenas son capaces de crecer a manera de etapas o pasos por la repetición de los ciclos durmiente-viviente, y dado que la mayor parte de estireno se encuentra aún sin reaccionar, las cadenas continuarán su crecimiento añadiendo unidades de estireno para formar un segundo bloque de estireno a lo largo de las cadenas de polímero hasta que el monómero se agota, o la reacción se termina de alguna otra manera. El material polimérico resultante tiene la estructura descrita en el primer objeto de la presente invención. El proceso descrito anteriormente puede ser considerado como un proceso de un solo paso químico, ya que todos los ingredientes se cargan al inicio de la reacción en contraposición a otros procesos para hacer copolímeros en bloque, en los cuales no se añade una mezcla que contiene un segundo monómero hasta que la mezcla de monómero que forma el primer bloque se ha consumido. En el proceso descrito con anterioridad, la temperatura puede ser constante y fijada dentro de los valores mencionados en los objetos preferidos de esta invención, o puede ser cambiada de manera incremental, aún dentro de los intervalos preferidos de la presente invención, de manera que se pueda acelerar el agotamiento de monómero después de las etapas iniciales de conversión.

Otra característica adicional importante de la polimerización de la presente invención es el control del peso molecular total y de la composición global del polímero. En procesos de polimerización verdaderamente viviente es posible estimar el peso molecular promedio en número de una reacción dada dividiendo la masa de monómero entre el número de moles de radicales primarios efectivos generados por el iniciador. El número de moles de radicales primarios efectivos de un iniciador se pueden calcular como el número de radicales libres generados por la descomposición del iniciador multiplicado por la eficiencia del iniciador. Como cada radical primario efectivo genera una cadena de polímero que crece a lo largo de la polimerización, el número de moles de polímero es igual al número de moles de radicales primarios efectivos. Aunque el proceso revelado aquí no es un proceso completamente viviente, el cálculo mencionado anteriormente proporciona un estimado aproximado del peso molecular promedio en número del polímero formado, de manera que se puede diseñar de manera aproximada un polímero de cierto peso molecular. Una estimación más precisa de la concentración molar de iniciador requerida para un peso molecular promedio en número específico, obtenida por regresión lineal de muchos datos experimentales generados durante la investigación que condujo a esta invención, está dada por

$$0.00775 - (5 \times 10^{-8} * Mn), \quad \text{si el peso molecular deseado es mayor que 61500, y}$$

$$0.02519 - (3.33 \times 10^{-7} * Mn), \quad \text{si el peso molecular es menor que 61500.}$$

en la cual Mn es el peso molecular promedio en número objetivo.. Entre las razones para tener dos líneas rectas en vez de una que correspondería a un proceso viviente ideal con iniciación instantánea, es que el proceso no es completamente viviente y la presencia de autoiniciación térmica de estireno, la cual es más pronunciada en el intervalo de peso moleculares más grandes (menores concentraciones de iniciador). Por otra parte, las correlaciones previas proporcionan el mejor valor promedio para los datos experimentales utilizados, pero los datos reales muestran cierta dispersión debido a que los datos incluyen series de experimentos llevados a cabo en una variedad de condiciones con intervalos amplios de relación de radical libre estable a iniciador y diferentes concentraciones de anhídrido maleico. Los datos reales caen en una banda más que a lo largo de una línea. La banda se representa mejor por las siguientes correlaciones:

$$A - (5 \times 10^{-8} * Mn), \quad \text{si el peso molecular deseado es mayor que 61500, y}$$

$$B - (3.33 \times 10^{-7} * Mn), \quad \text{si el peso molecular deseado es menor que 61500,}$$

en el cual Mn es el peso molecular promedio en número objetivo; A está entre 0.005 y 0.01 y B está entre 0.016 y 0.042.

Para el cálculo del número promedio de grupos ACI en cada cadena de polímero, se puede predecir con buena aproximación considerando que todo el ACI reacciona. El número de grupos ACI por molécula de polímero será igual al número de moles de ACI cargadas al reactor dividido entre el número de moles de polímero, el cual se estima de la manera citada en el párrafo anterior. Utilizando este cálculo y el de peso molecular promedio en número es posible diseñar de antemano el copolímero en bloque con los parámetros deseados.

Aunque dos de los trabajos citados como arte previo (Benoit y col., 2000, y Park y col., 2000) describen diferentes procesos para obtener copolímeros de estireno y ACI con estructura de bloque parecida a la descrita en esta invención, no proporcionan de manera simultánea un proceso que utilice materias primas que se encuentren fácilmente disponibles en el mercado y condiciones que permitan la obtención de pesos moleculares suficientemente altos para compatibilización de polímeros.

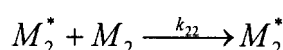
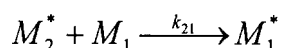
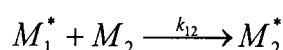
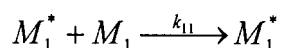
Aún más, estos trabajos presentan hechos que son aparentemente contradictorios. Benoit y col. argumentan que no les fue posible obtener tal estructura de copolímero en bloque utilizando únicamente TEMPO, y por lo tanto, emplearon una combinación de un radical nitróxido más complejo y una alcóxiamina para poder controlar la copolimerización de estireno y anhídrido maleico. Por su parte, Park y col. informan la síntesis de tales estructuras (aunque de peso molecular relativamente bajo) con TEMPO como radical libre estable. Después de experimentación exhaustiva llevada a cabo en la presente invención, en la cual se varió la composición relativa de los componentes de la copolimerización, se encontró que la relación de radical nitróxido a iniciador es un parámetro importante para obtener el control deseado en la polimerización que conduzca a copolímeros en bloque con estructura bien definida, y que esta relación depende de la cantidad de anhídrido maleico que se quiere copolimerizar. La relación de radical nitróxido a iniciador (en base molar) debe oscilar entre 1.3 y 2.5 o más para obtener el control. Una posible explicación para esto, sin apoyarse en esta teoría, es que al principio de la polimerización en presencia de anhídrido maleico sin reaccionar, la rapidez de propagación efectiva de las cadenas de polímero es muy alta y se requieren concentraciones más altas de radical libre estable para poder ejercer control sobre este rápido crecimiento de cadenas. Las concentraciones relativamente bajas de radical nitróxido, aunque útiles para la homopolimerización de estireno, resultan insuficientes en este caso como para competir de manera efectiva con la propagación de cadenas la cual lleva a reacciones fuera de control.

Estructura de los copolímeros en bloque

La evaluación de la estructura de los copolímeros en bloque formados no es una cuestión trivial. Es posible investigar la composición global de manera general empleando resonancia magnética nuclear de protones (^1H RMN), pero esta técnica se encuentra restringida a composiciones mayores a unos pocos puntos porcentuales del componente menos abundante en un copolímero. Debido a esta limitante, esta técnica sería de poca utilidad en la caracterización de la composición de los copolímeros finales formados, ya que muchas de las composiciones de interés que comprende esta invención se encuentran entre alrededor de 1% o menos de ACI. Por lo tanto, a fin de que la estructura específica de los copolímeros proporcionados por esta invención, fue necesario hacer investigaciones cinéticas en las cuales se estudió la evolución de la composición de las cadenas crecientes de copolímero a diferentes conversiones incrementales con ayuda de ^1H RMN, especialmente en el intervalo bajo de conversión (por debajo de 20-30%). A bajas conversiones y dado que el ACI reacciona principalmente en las etapas iniciales de la reacción, la técnica de ^1H RMN será capaz de detectar la composición de las cadenas incipientes cortas ricas en ACI. Estas determinaciones, junto con las determinaciones de la distribución de peso molecular que muestran el grado de carácter viviente de las cadenas, proporcionan la evidencia que soporta la presencia de las estructuras descritas en el objeto de la presente invención. El carácter viviente se requiere para garantizar que las mismas cadenas que mostraron una composición rica en ACI a bajas conversiones y bajo peso molecular, continúan su crecimiento a cadenas más largas, las cuales son en promedio más ricas en estireno y que contienen un extremo rico en ACI.

En otro proceso para la producción de copolímeros en bloque utilizando polimerización viviente, es necesaria la secuencia de dos pasos químicos: en el primer paso el monómero que forma el primer bloque se homopolimeriza hasta su agotamiento de manera que se obtengan bloques puros. Si el primer monómero no se consume totalmente debe ser removido antes de adicionar el segundo monómero. En un segundo paso químico, el segundo monómero se agrega y se polimeriza extendiendo las cadenas vivientes formadas durante el primer paso y generando así el segundo bloque. La necesidad de remover el monómero residual y la carga de un segundo monómero que debe ser perfectamente mezclado antes de que proceda la segunda etapa de reacción, representa pasos adicionales y difíciles, los cuales pueden ser evitados con el proceso de la presente invención.

La rapidez de incorporación de las unidades monoméricas de ACI, en particular anhídrido maleico y anhídrido itacónico, y de estireno está dada por las reactividades inherentes de estos sistemas de copolimerización, y las leyes que gobiernan la incorporación de los monómeros en el copolímero están bien entendidas y documentadas en textos estándar sobre química de polimerización por radicales libres tal como *The Chemistry of Free Radical Polymerization* de Graeme Moad y David H. Solomon, Pergamon, 1995. Tal como se menciona en las páginas 280-283 de la referencia mencionada, uno de los modelos más simples pero más efectivos que correlaciona la rapidez relativa de incorporación de un monómero en un copolímero es el modelo terminal, el cual considera que la reactividad del radical polimérico hacia un monómero en particular depende únicamente de la naturaleza química de la unidad terminal o activa en el radical. De acuerdo a este modelo, existen cuatro posibles constantes de rapidez de propagación que son relevantes; es decir, las constantes cinéticas de propagación de un radical polimérico que termina en el monómero i y que reacciona con el monómero j . Estas se representan por medio de k_{ij} , donde i y j toman valores de 1 ó 2 que corresponden al monómero 1 o al monómero 2. El esquema cinético para las reacciones de propagación posibles se representa como sigue:



donde M_n^* representa el radical polimérico que termina en la unidad monomérica n (siendo n , 1 ó 2) y M_n representa el monómero n (siendo n , 1 ó 2).

ES 2 333 418 T3

Las razones de reactividad r_n se definen como la relación entre la constante de propagación del monómero n con un radical de su mismo tipo dividido entre la constante de propagación del monómero n con un segundo tipo de radical. Para un sistema de dos monómeros existen dos razones de reactividad definidas como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Las magnitudes relativas de r_1 y r_2 determinan el tipo de copolímero que se formará (por ejemplo aleatorio o alternado). En el caso de la copolimerización de estireno y anhídrido maleico, las razones de reactividad reportadas obtenidas experimentalmente son cercanas a cero a temperaturas por debajo de 80°C y los inventores no conocen de algún dato reportado en la literatura abierta a temperaturas superiores. Para el par estireno-anhídrido itacónico las razones de reactividad son también cercanas a cero aunque la que corresponde a anhídrido itacónico es ligeramente mayor que la de estireno. Es pertinente mencionar que existe alguna evidencia que el modelo terminal puede describir inadecuadamente el mecanismo de copolimerización de los dos pares de monómeros mencionados, sin embargo, las razones de reactividad se usan de cualquier forma para describir el comportamiento observado aún para estos sistemas.

Proceso por lotes

La presente invención también proporciona un proceso por lotes de un solo paso químico para llevar a cabo la reacción de polimerización, pero realizada en un proceso en dos etapas como sigue:

a) en la primera etapa se cargan todos los reactivos en un primer reactor con agitación, el cual se calienta para llegar a conversiones de 10 a 50%, y

b) en la segunda etapa la reacción continúa calentando el sistema en el mismo o en diferente reactor o reactores, sin agitación hasta alcanzar conversiones de 90 a 100%.

El reactor empleado en la primera etapa es un reactor bien agitado con agitador tipo hélice o tipo ancla. Este reactor debe tener también algún medio de intercambio de calor con el exterior tal como una chaqueta o un serpentín para calentar y enfriar. Después de alcanzar las conversiones dentro del intervalo de 10-50%, la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementará y hará difícil la agitación, de modo que la reacción debe continuar sin agitación, preferiblemente en un reactor diferente sin aditamentos para agitación para facilitar la limpieza, tal como un reactor o reactores tipo celda o cilíndrico. Este segundo reactor también debe contar con algún medio de intercambio de calor tal como una chaqueta externa, inmersión en un fluido térmico o cualquier otro medio similar. Después de alcanzar alta conversión, la cual se puede promover incrementando la temperatura conforme la reacción procede, el polímero es removido del reactor o reactores de segunda etapa y cortado en molido en pequeños trozos en un molino mecánico. Las conversiones finales menores que 90% resultan inconvenientes ya que la presencia de monómero residual afecta las propiedades y el manejo del producto final.

Con referencia a la Figura 2, se muestra esquemáticamente un proceso en lotes (10) de un solo paso, de acuerdo a la presente invención. Una solución de radical nitróxido y un anhídrido cíclico insaturado (ACI) en estireno se añaden a un tanque (12), el cual se conecta a través de una línea (14) a una bomba (16). La mezcla en el tanque (12) se bombea a través de la línea (18) a un reactor (20). En el tanque (22) se coloca un catalizador o iniciador, el cual está conectado por una línea (24) a una bomba (26). La bomba (26) bombea el catalizador o iniciador a través de una línea (28) al reactor (20). El reactor (20) es un reactor continuo de tanque agitado y está conectado por una línea (30) a una bomba (32). En el reactor (20) se forma un copolímero en bloque, y el copolímero y el monómero sin reaccionar, que es principalmente estireno, se bombean por la bomba (32) a través de una línea (34) a las celdas para placa (36). La conversión en el reactor (20) se encuentra típicamente dentro del intervalo de 10 a 50%. Las celdas para placa (36) proporcionan un segundo reactor sin agitación, y se muestra esquemáticamente la remoción de calor a través de la línea (38) hacia el baño térmico (40). Pueden utilizarse varios métodos para la remoción del calor, tal como por un reactor enchaquetado o mediante la circulación de los reactivos a través de un intercambiador de calor. El copolímero en bloque del reactor (36) fluye a través de una línea (42) a un horno (44). El monómero residual se remueve del copolímero en bloque en el horno (44) y es reciclado. El copolímero en bloque se remueve del horno y se muele en un molino mecánico, el cual no se muestra. El anhídrido cíclico insaturado, el estireno, el radical nitroxi y el iniciador se pueden cargar directamente al reactor (20). Ajustando o manipulando la relación del iniciador al monómero y/o la relación del radical nitróxido a iniciador, se puede controlar el peso molecular del copolímero en bloque. Se proporcionan ejemplos a continuación que dan una mejor percepción del impacto de estas relaciones en el peso molecular. De esta forma, la microestructura del copolímero en bloque puede controlarse y así hacerla de la manera deseada. El reactor (20) se muestra como un reactor continuo de tanque agitado, pero se pueden utilizar otro tipo de reactor, preferiblemente que provea de algún tipo de agitación. El reactor (36) se muestra como un reactor de celda para placas, pero se puede emplear otro tipo de reactores, como un reactor tubular, que preferiblemente proporcione una zona de reacción sin agitación.

Proceso continuo

La presente invención proporciona adicionalmente un proceso continuo en masa o en solución, que incluye tres etapas de proceso en serie tal como sigue:

a) Un paso opcional de calentamiento de la mezcla de reacción en un reactor de tipo tubular, en el cual la conversión fraccional de monómero a la salida es numéricamente dos veces o más la fracción masa de ACI en la alimentación (con respecto a monómero total).

b) Un segundo paso que comprende el calentamiento de la mezcla de reacción en un reactor continuo de tanque agitado con conversión de salida de entre 10 y 50% en peso, y

c) Un tercer paso de calentamiento en un reactor de tipo tubular, en el cual la conversión de salida está entre 60 y 100%.

El primer reactor es un reactor de tipo tubular con la finalidad de tener una mejor remoción de calor durante la etapa de polimerización en la cual el ACI se encuentra reaccionando y la rapidez de reacción es más alta. Una conversión numéricamente menor a dos veces la fracción en masa de ACI en la mezcla de monómero en esta etapa conducirá a arquitecturas moleculares del polímero en el cual el ACI no se encontrará preferiblemente localizado en un bloque con estructura estireno-ACI casi alternada. El reactor empleado en esta segunda etapa es similar al descrito anteriormente para el proceso por lotes; esto es, un reactor con buena agitación que posee un agitador de tipo hélice o de tipo ancla y además con algunos medios para intercambiar calor con el exterior. Las conversiones preferidas se encuentran entre 10 y 50% a las temperaturas preferidas en esta invención. Las conversiones menores que 10% harán que el uso del primer reactor sea ineficiente, y las conversiones mayores que 50% harán que el proceso sea de difícil control debido a la viscosidad alta de la mezcla de reacción y pueden ampliar demasiado la distribución de peso molecular del polímero, volviendo al material heterogéneo. El tercer reactor que es de tipo tubular, proporciona mayor conversión sin ampliar demasiado la distribución de peso molecular, y permite una transportación de polímero y una remoción de calor más fáciles. Los reactores de tipo tubular presentan distribuciones de tiempo de residencia más cerradas en comparación con los reactores de tanque agitado, y es bien conocido en el arte que para reacciones de polimerización vivientes o cuasivivientes, la distribución de peso molecular del polímero está determinada por la distribución de tiempo de residencia del reactor. Adicionalmente, debido a que la conversión en el tercer reactor es más alta que en el segundo reactor, la viscosidad también será mayor y en estas condiciones el reactor tubular proporcionará un mejor medio de transporte del polímero así como de remoción de calor de reacción, ya que estos reactores generalmente no requieren agitación y poseen una relación área a volumen mejor para intercambio de calor. Las conversiones menores que 60% a la salida resultan en un uso ineficiente del tercer reactor y dejan mucho monómero sin reaccionar. Después del tercer reactor, el proceso debe tener algún medio para remover el monómero sin reaccionar, tal como un equipo de devolatilización o un extrusor con venteo. El monómero sin reaccionar puede ser recuperado y reciclado al proceso.

Con referencia a la Figura 3, se muestra esquemáticamente un proceso (50) de acuerdo a la presente invención. Una solución de un radical nitróxido y un anhídrido cíclico insaturado en estireno se añaden al tanque (52). El contenido del tanque (52) fluye a través de una línea (54) hacia una bomba (56), la cual bombea el contenido a través de una línea (58) a un reactor tubular (60). Un catalizador o iniciador se coloca en el tanque (62), y el contenido del tanque (62) fluye a través de una línea (64) a una bomba (66), la cual bombea el catalizador o iniciador a través de una línea (68) al reactor tubular (60). El copolímero en bloque y el monómero sin reaccionar, que es principalmente estireno, fluye del reactor tubular (60) a través de una línea (70) hacia el reactor (72), el cual puede ser un reactor continuo de tanque agitado. Se prefiere un reactor con agitación. La conversión en el reactor tubular (60) es preferiblemente dos veces la fracción en masa de anhídrido cíclico insaturado tal como anhídrido maleico.

La conversión en el reactor (72) se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 50%, y el copolímero en bloque y monómero sin reaccionar, que es principalmente estireno, fluye del reactor (72) a través de una línea (74) hacia una bomba (76), la cual bombea el fluido a través de una línea (78) hacia el reactor tubular (80). Una conversión que va desde 60 hasta 90% se consigue en el reactor tubular (80), un copolímero en bloque y monómero sin reaccionar, que es principalmente estireno, fluye del reactor tubular (80) a través de una línea (82) hacia el devolatilizador (84). Se recupera monómero, que es principalmente estireno, del devolatilizador (84) a través de una línea (86), la cual fluye hacia el condensador (88). Se forma un condensado que fluye a través de una línea (90) hacia un tanque de condensados (92), y el monómero se puede recircular a través de una línea (94) hacia una bomba (96) y hacia el tanque (52). El copolímero en bloque es retirado del devolatilizador (84) a través de una línea (98) hacia una bomba (100). El peso molecular del copolímero en bloque puede ser controlado a través de la manipulación y ajuste de la relación de iniciador a monómero y/o a través de la relación del radical libre estable a iniciador. Estas variables pueden ajustarse para conseguir la microestructura deseada del copolímero en bloque.

El proceso de la presente invención puede pensarse en términos generales como uno que incluye los pasos de calentar estireno y un anhídrido cíclico insaturado a temperaturas de entre 110 y 200°C y añadir un iniciador de radicales libres al reactor en una relación molar de monómero a iniciador de 100 a 12,000. Se añade un radical libre estable al reactor, y el peso molecular y la microestructura del copolímero en bloque producido puede controlarse en parte ajustando la relación molar del radical libre estable a iniciador de acuerdo a la fórmula $1.3 + 0.25$ veces el porcentaje en peso del anhídrido cíclico insaturado con respecto al contenido total de monómero. El porcentaje en

peso de ACI con respecto a monómero total se encuentra preferiblemente entre 0.1 y 6%. La mezcla de reacción se enfría, y un copolímero en bloque de acuerdo a la presente invención se recupera aislando el copolímero en bloque del monómero sin reaccionar. Este proceso produce típicamente un peso molecular mayor que 25,000, y pesos moleculares dentro del intervalo desde 50,000 hasta 100,000 pueden conseguirse de manera controlada. Adicionalmente se cree que pesos moleculares de hasta 200,000 pueden ser conseguidos con el proceso de la presente invención.

Aún cuando el proceso descrito es un proceso en masa, puede emplearse un solvente de manera alterna. La misma relación de monómero a iniciador funciona con un proceso a base de solvente, y la misma relación de radical libre estable a iniciador puede utilizarse de acuerdo a la fórmula arriba descrita, pero el porcentaje de ACI con respecto a monómeros totales se encuentra preferiblemente entre 0.1 y 16%. Se consiguen pesos moleculares semejantes para el copolímero en bloque utilizando el proceso a base de solvente.

Compatibilización de mezclas

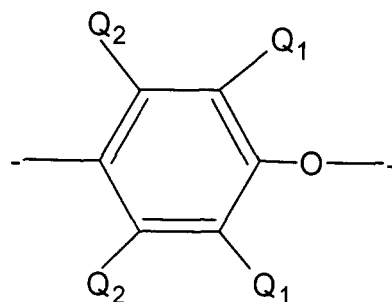
Otra modalidad de esta invención es el uso del copolímero en bloque de estireno-anhídrido cíclico insaturado (ACI) como un compatibilizante en composiciones que comprenden un polímero miscible o compatible con el bloque de poliestireno y un termoplástico de ingeniería que contiene grupos funcionales que pueden reaccionar con la funcionalidad dicarboxílico de las unidades de ACI en el copolímero en bloque estireno/ACI. Aún otro objeto de la presente invención son las composiciones poliméricas resultantes de este método de uso.

Los polímeros a base de estireno miscibles o compatibles con el bloque de poliestireno del copolímero en bloque mencionado incluyen aquéllos que pueden ser descritos como homopolímeros hidrogenados o parcialmente hidrogenados, y aleatorios, graduales o polímeros en bloque (copolímeros incluyendo terpolímeros, tetrapolímeros) de dienos conjugados y/o compuestos monovinil aromáticos. Los dienos conjugados incluyen isopreno, butadieno, 2,3-dimetilbutadieno y/o mezclas de ellos, tales como isopreno y butadieno. Los compuestos monovinil aromáticos incluyen cualquiera de los siguientes y mezclas de ellos: compuestos monovinil aromáticos, tales como estireno o estireno alquilado sustituido en el carbono alfa del estireno, tales como alfametilestireno, o en los carbonos del anillo, tales como o-, m- y p- metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, ter-butilestireno (por ejemplo p-ter-butilestireno). También están incluidos los vinilxilenos, metiletilestirenos y etilvinilestirenos. Los ejemplos específicos incluyen polímeros aleatorios de butadieno y/o isopreno y polímeros de isopreno y/o butadieno y estireno, y también polímeros estereoespecíficos tales como poliestireno sindiotáctico. Los copolímeros en bloque típicos incluyen poliestireno-poliisopreno, poliestireno-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-etileno, butileno-poliestireno, polivinilciclohexano-poliisopreno hidrogenado, y polivinilciclohexano-polibutadieno hidrogenado. Los polímeros graduales incluyen aquéllos de los monómeros mencionados previamente preparados por métodos conocidos en el arte. Otros polímeros no estirénicos miscibles o compatibles con el bloque de poliestireno presente en el copolímero estireno-ACI incluyen, pero no se restringen a éter de polifenileno (PPE), éter polivinilmetílico y policarbonato de tetrametilo.

El termoplástico de ingeniería a ser modificado de acuerdo a esta invención incluirá: policarbonatos alifáticos y aromáticos (tal como policarbonato bisfenol A), poliésteres (tales como poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno)), poliamidas, poliacetal, éter de polifenileno o mezclas de los anteriores. Todos estos termoplásticos de ingeniería se preparan de acuerdo a procesos comerciales bien conocidos. Una referencia a tales procesos se puede encontrar en publicaciones técnicas como Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons., 1988, dentro del tema correspondiente al termoplástico de ingeniería. A continuación se mencionan detalles específicos sobre la policondensación de termoplásticos de ingeniería.

Los éteres de polifenileno y las poliamidas de la presente invención se encuentran descritas en la Patente americana U.S. No. 5,290,863, que se incorpora aquí como referencia.

Los éteres de polifenileno comprenden una variedad de unidades estructuras que tienen la fórmula:



(I)

En cada una de dichas unidades, cada Q₁ es de manera independiente halógeno, alquilo inferior primario o secundario (es decir, un grupo alquilo que contiene hasta 7 átomos de carbono), fenilo, haloalquilo, aminoalquilo, hidrocarbónoxi, o halohidrocarbónoxi donde al menos dos átomos de carbono separan los átomos de halógeno y oxígeno; y

cada Q_2 es de manera independiente hidrógeno, halógeno, alquilo inferior primario o secundario, fenilo, haloalquilo, aminoalquilo, hidrocarbonoxi, o halohidrocarbonoxi tal como se definen para Q_1 .

Los ejemplos de grupos alquilo primarios o inferiores son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, n-amilo, isoamilo, 2-metilbutilo, n-hexilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-, 3- o 4-metilpentilo y los correspondientes grupos heptilo. Los ejemplos de alquilo bajo secundario son isopropilo y secbutilo.

Preferiblemente cualquier radical alquilo es de cadena lineal mejor que ramificada. Más frecuentemente, cada Q_1 es alquilo o fenilo, especialmente alquilo de C_{1-4} , y cada Q_2 es hidrógeno. Los éteres de polifenileno apropiados se han descrito en un gran número de patentes.

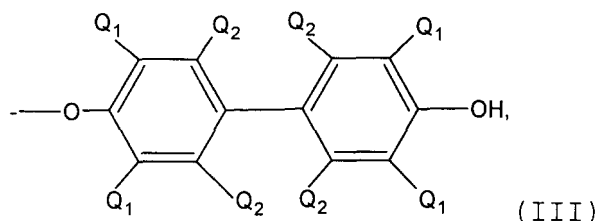
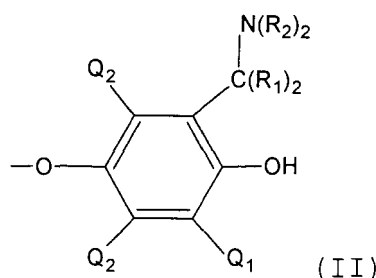
Los éteres de polifenileno se preparan típicamente por acoplamiento oxidativo de al menos un compuesto monohidroxiaromático correspondiente. Los compuestos monohidroxiaromáticos particularmente útiles y fácilmente conseguibles son 2,6-xilenol, donde cada Q_1 es metilo y cada Q_2 es hidrógeno y donde el polímero resultante se encuentra caracterizado como un éter de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno), y 2,3,6-trimetilfenol, donde cada Q_1 y un Q_2 son metilo, y el otro Q_2 es hidrógeno.

Tanto los homopolímeros como los copolímeros de éter de polifenileno se encuentran incluidos. Los homopolímeros adecuados son aquéllos que contienen, por ejemplo, unidades de éter de 2,6-dimetil-1,4-fenileno. Los copolímeros adecuados incluyen copolímeros aleatorios que contienen tales unidades en combinación con por ejemplo, unidades de éter de 2,3,6-trimetil-1,4-fenileno. Muchos copolímeros aleatorios, así como homopolímeros adecuados para la presente invención se encuentran en la literatura de patentes.

También se encuentra incluidos los éteres de polifenileno que contienen grupos que modifican propiedades tales como peso molecular, viscosidad en estado fundido y/o resistencia al impacto. Tales polímeros se encuentran descritos en la literatura de patentes y pueden prepararse por injerto en el éter de polifenileno de manera conocida, tales como monómeros de vinilo aromático tales como acrilonitrilo y compuestos de vinilo aromáticos (por ejemplo estireno), o tales polímeros como poliestireno o elastómeros. El producto contiene típicamente grupos injertados y sin injertar. Otros polímeros apropiados son los éteres de polifenileno acoplados en los cuales el agente acoplante se hace reaccionar de manera conocida con los grupos hidroxilo de dos cadenas de éter de fenileno para producir un polímero de alto peso molecular que contiene el grupo de reacción de los grupos hidroxilo y el agente acoplante. Los ejemplos de agentes acoplantes son policarbonatos de bajo peso molecular, quinonas, heterociclos y formales.

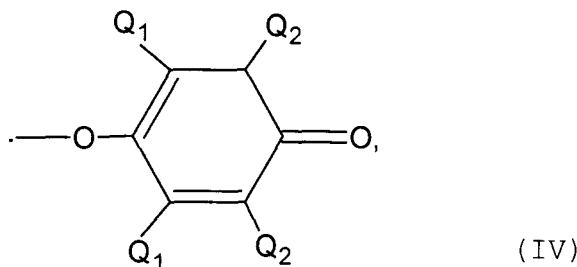
El éter de polifenileno generalmente tiene un peso molecular promedio en número dentro del intervalo de 3,000-40,000 y un peso molecular promedio en peso dentro del intervalo de 20,000-80,000, determinado por cromatografía de permeación en gel. Su viscosidad intrínseca se encuentra con frecuencia en el intervalo de 0.15 a 0.6 dl/g, determinada en cloroformo a 25°C.

Los éteres de polifenileno que pueden emplearse para los propósitos de esta invención incluyen aquéllos que contienen moléculas que tienen al menos uno de los grupos terminales de las fórmulas



donde Q_1 y Q_2 son como se ha definido previamente; cada R_1 es independientemente hidrógeno o alquilo, a condición de que el número total de átomos de carbono en ambos radicales R_1 sea 6 ó menos; y cada R_2 es de manera independiente hidrógeno o un radical alquilo primario con C_{1-6} . Preferiblemente, cada R_1 es hidrógeno y cada R_2 es alquilo, especialmente metilo o n-butilo.

Los polímeros que contienen grupos terminales aminoalquilo sustituidos de la fórmula (II) puede obtenerse por la incorporación de una monoamina primaria o secundaria como uno de los constituyentes de la mezcla de reacción de acoplamiento oxidativo, especialmente cuando se utiliza un catalizador de cobre o manganeso. Tales aminas, especialmente las dialquilaminas y preferiblemente la di-n-butilamina y la dimetilamina frecuentemente se unen químicamente al éter de polifenilo, más frecuentemente reemplazando uno de los átomos de hidrógeno α que se encuentran en uno o más de los radicales Q_1 . El sitio principal de reacción es el radical Q_1 adyacente al grupo hidroxilo en la unidad terminal de la cadena de polímero. Durante el procesamiento posterior y/o mezclado, el grupo terminal aminoalquilo sustituido puede sufrir varias reacciones, que probablemente involucran a una quinona intermediaria de fórmula



con varios efectos benéficos que con frecuencia incluyen un incremento en la resistencia al impacto y compatibilización con otros componentes de la mezcla, tal como se menciona en las referencias citadas en la patente americana U.S. No. 5,290,863.

Resultará claro para aquéllos especializados en el arte a partir de lo anterior que los éteres de polifenileno que se contemplan para su uso en la presente invención incluyen a todos aquéllos conocidos actualmente, independientemente de las variaciones en las unidades estructurales o características químicas auxiliares.

Las poliamidas incluidas en la presente invención son aquéllas que se preparan por la polimerización de un ácido monoamino-monocarboxílico o una lactama del mismo, que posee al menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y ácido carboxílico, de proporciones básicamente equimolares de una diamina que contiene al menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico, o de un ácido monoaminocarboxílico o una lactama tal como se definió anteriormente junto con proporciones básicamente equimolares de una diamina y un ácido dicarboxílico. El término proporciones "básicamente equimolares" incluye tanto proporciones estrictamente equimolares como pequeñas desviaciones las cuales están involucradas en las técnicas convencionales para estabilizar la viscosidad de las poliamidas resultantes. El ácido dicarboxílico puede ser usado en la forma de un derivado funcional del mismo, por ejemplo, un éster ó ácido clorhídrico.

Los ejemplos de los ácidos monoamino-monocarboxílicos y lactamas de los mismos mencionados que son útiles en la preparación de poliamidas incluyen aquellos compuestos que contienen de 2 a 16 átomos de carbono entre los grupos amino y ácido dicarboxílico, tales átomos de carbono forman un anillo que contiene el grupo $CO(NH)$ en el caso de una lactama. Como ejemplos particulares de ácidos aminocarboxílicos y lactamas pueden mencionarse -ácido aminocaproico, butirólactama, pivalólactama, -caprolactama, caprilactama, enantólactama, undecanolactama, dodecanolactama y ácidos 3- y 4-aminobenzoico.

Las diaminas adecuadas para su uso en la preparación de poliamidas incluyen las diaminas de cadena lineal y ramificadas con grupos alquilo, arilo y alcarilo. Los ejemplos de éstas son trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, hexametilendiamina (la cual a menudo se prefiere), trimetilhexametilendiamina, m-fenilendiamina y m-xililendiamina.

Los ácidos dicarboxílicos pueden representarse por la fórmula



donde

B es un grupo divalente alifático o aromático que contiene al menos 2 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos alifáticos son ácido sebácico, ácido octadecanodioico, ácido subérico, ácido glutárico, ácido pimélico y ácido adípico.

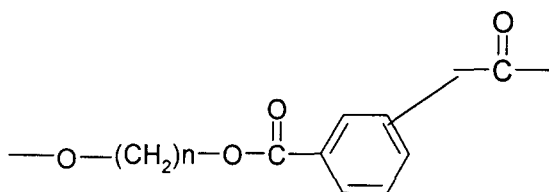
Pueden emplearse poliamidas tanto amorfas como cristalinas, siendo a menudo preferidas las especies cristalinas por su resistencia a los solventes. Los ejemplos típicos de las poliamidas o nylons, como a menudo se les denomina, incluyen, por ejemplo, poliamida-6 (policaprolactama), 6,6 (polihexametilen adipamida), 11, 12, 4,6 6,10 y 6,12 así como poliamidas de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y trimetilhexametilendiamina; de ácido adípico y m-xililendiaminas; de ácido adípico, ácido azelaico y 2,2-bis(p-aminofenil)propano o 2,2-bis(p-aminociclohexil)propano y de ácido tereftálico y 4,4'-diaminodiclohexilmetano. Mezclas y/o copolímeros de dos o más de las poliamidas anteriores o sus prepolímeros, respectivamente también se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

ES 2 333 418 T3

Las poliamidas preferibles son poliamida-6, 4,6 6,6 6,9 6,12 11 y 12, más preferiblemente poliamida-6,6. Las poliamidas termoplásticas disponibles comercialmente pueden ser ventajosamente usadas en la práctica de este invento, prefiriendo las poliamidas cristalinas lineales con punto de fusión entre 165 y 230°C.

Los poliésteres que pueden ser empleados como componentes de las composiciones de esta invención son, en general, de peso molecular relativamente alto y pueden ser lineales o ramificados. Están incluidos poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de policiclohexan-bis-metileno (PCT) y elastómeros termoplásticos, o combinaciones de estos poliésteres elastómeros termoplásticos con los poliésteres mencionados anteriormente como PBT. Los poliésteres adecuados para las composiciones de la presente invención incluyen, en general, productos lineales saturados de la condensación de dioles y ácidos dicarboxílicos, o derivados reactivos a partir de ellos. Preferiblemente son ésteres de glicol poliméricos de ácido tereftálico y ácido isoftálico. Estos polímeros se encuentran disponibles comercialmente o pueden ser preparados por técnicas conocidas, tales como alcoholisis de ésteres de ácido ftálico con un glicol y la subsiguiente polimerización, calentando glicoles con los ácidos libres o con derivados de haluros, y procesos similares. Tales polímeros y los métodos para su preparación se describen más extensamente en las referencias citadas en la Patente americana U.S. No. 5, 290, 863 o en alguna otra parte.

Los poliésteres preferidos son de la familia que comprende tereftalatos e isoftalatos de glicoles poliméricos que presentan alto peso molecular y que tienen unidades repetitivas de la fórmula



(VI)

donde n es un número entero de dos a diez, y más generalmente de dos a cuatro, y mezclas de tales ésteres, incluyendo copoliésteres de ácidos tereftálico e isoftálico de hasta 30% en mol de unidades isoftálicas.

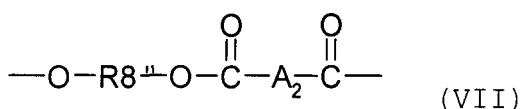
Los poliésteres especialmente preferidos son poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de 1,4-butileno).

Cuando resulta importante la alta resistencia al fundido son favorecidas especialmente las resinas de poli(tereftalato de 1,4-butileno) ramificadas de alta viscosidad en estado fundido, las cuales incluyen pequeñas cantidades, por ejemplo hasta 5% en mol en base a las unidades de tereftalato, de un componente ramificado que contiene al menos tres grupos éster. El componente para ramificar puede ser alguno que proporcione ramificaciones en la porción de unidades ácido del poliéster, o en la porción de unidades glicol, o puede ser un híbrido. Los ejemplos de tales componentes para ramificar son ácidos tri o tetracarboxílicos, tales como ácido trimésico, ácido piromelítico y ésteres de alquilo inferior, y similares, o preferiblemente, tetroles, tales como pentaeritritol, trioles, tales como trimetilolpropano, o ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos hidroxidicarboxílicos y sus derivados, tales como hidroxitereftalato de dimetilo y similares. La adición de un poliepóxido, tal como isocianurato de triglicídilo, del cual se sabe incrementa la viscosidad de la fase poliéster a través de ramificaciones puede auxiliar en la mejora de las propiedades físicas de las mezclas presentes.

Las resinas ramificadas de poli(tereftalato de 1,4-butileno) y su preparación se encuentran descritas en la Patente americana U.S. No. 3,953,404.

Ejemplificando, los poliésteres de alto peso molecular útiles en la práctica de esta invención poseen una viscosidad intrínseca de al menos 0.2 decilitros por gramo, y de manera más general de 0.4 a 1.5 decilitros por gramos determinados en solución de orto-clorofenol o en una mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano a 25-30°C.

Los poliésteres lineales incluyen termoplásticos de poli(dicarboxilato de alquileno) y alicíclicos análogos. Típicamente contienen la estructura unitaria de fórmula:



(VII)

donde R8 es un radical alifático divalente saturado o un hidrocarburo alicíclico que contiene de 2 a 10 y generalmente de 2 a 8 átomos de carbono, y A₂ es un radical aromático divalente que contiene entre 6 y 20 átomos de carbono. Por lo común se preparan por la reacción de al menos un diol tal como etilenglicol, 1,4-butandiol o 1,4-ciclohexandimetanol con al menos un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido isoftálico o tereftálico, o un éster de alquilo inferior. Dentro de los tereftalatos de polialquileno, se prefieren particularmente el tereftalato de polietileno y de polibutileno y especialmente éste último. Tales poliésteres son conocidos en el arte, por ejemplo en las referencias citadas en la patente americana U.S. No. 5,290,863.

ES 2 333 418 T3

Los poliésteres lineales generalmente tienen pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 20,000 a 70,000, determinados por viscosidad intrínseca (IV) a 30°C en una mezcla de 60% (en peso) de fenol y 40% de 1,1,2,2-tetracloroetano. Cuando la resistencia a la deformación en calor es un factor importante, el peso molecular del poliéster debe ser relativamente alto, típicamente por arriba de 40,000.

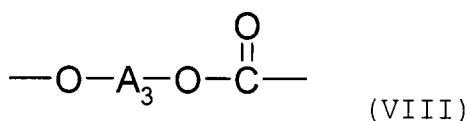
Los policarbonatos adecuados para ser utilizados en las composiciones presentes incluyen policarbonatos alifáticos y aromáticos.

Las materias primas para los policarbonatos alifáticos son dioles y carbonatos, por ejemplo, carbonato de dietilo o difenilo, los cuales se obtienen por fosgenación de compuestos hidroxilo o 1,3-dioxolan-2-onas formadas a partir de CO₂ y oxiranos. Los policarbonatos alifáticos pueden también prepararse a partir de 1,3-dioxan-2-onas obtenidas por despolimerización térmica de los policarbonatos correspondientes.

Los métodos actuales para la preparación de los policarbonatos alifáticos incluyen la transesterificación de dioles con carbonatos de dialquilo inferior, dioxolanonas o carbonato de difenilo en presencia de catalizador tal como metal alcalino, compuestos de estaño o titanio. La polimerización de apertura de anillo de carbonatos cíclicos de seis miembros (1,3-dioxan-2-onas), en presencia de carbonatos bicíclicos los cuales actúan como agentes de entrecruzamiento, conducen a termofijos duros y resistentes. También se pueden obtener policarbonatos entrecruzados con propiedades sobresalientes con polimerización por radicales libres de bis (alilcarbonato) de dietilen glicol. Con base en el carbonato de etilen glicol se han encontrado otras rutas de fosgeno, partiendo de CO₂ con urea o un carbonato de dialquilo como intermediario, o a partir de CO. Otras rutas involucran la polimerización catiónica o por radicales libres por apertura de anillo de ésteres orto cíclicos de ácido carbónico. Estas reacciones producen policarbonatos de poliéter.

Los pesos moleculares de los policarbonatos alifáticos lineales son dependientes del proceso y oscilan entre 500 y 5000. Los policarbonatos con pesos moleculares hasta de alrededor de 30,000 se obtienen por transesterificación, y los de peso molecular mayor de 50,000 se preparan por polimerización de carbonatos con anillos de seis miembros.

Dentro de los policarbonatos preferidos se encuentran los policarbonatos homopoliméricos aromáticos. La unidad estructural de tales homopolímeros generalmente posee la fórmula



donde A₃ es un radical aromático. Los radicales A₃ adecuados incluyen m-fenileno, p-fenileno, 4,4'-bifenileno, 2,2-bis(4-fenileno)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-fenileno)propano y radicales similares tales como aquéllos que corresponden a los compuestos dihidroxiaromáticos descritos por nombre o fórmula, de manera general o específica en la patente americana U.S. No. 4,217,438. También se encuentran incluidos radicales que contienen grupos no hidrocarburo. Estos pueden ser sustituyentes tales como cloro, nitro y alcoxi y también radicales ligantes como tio, sulfoxi, sulfona, éster, amida, éter y carbonilo. Más frecuentemente, sin embargo, todos los radicales A₃ son radicales tipo hidrocarburo.

Los radicales A₃ preferiblemente tienen la fórmula



donde cada A₄ y A₅ son un radical divalente de un solo anillo y Y es un radical tipo puente en el cual uno o dos átomos separan a A₄ de A₅. Los tres enlaces de valencia libres en la fórmula IX están son generalmente en las posiciones meta o para de A₄ y A₅ en relación a Y. Tales valores de A₃ se pueden considerar como derivados de bisfenoles de la fórmula HO-A₄-Y-A₅-OH. Se hará referencia frecuente a los bisfenoles, pero debe entenderse que los valores de A₃ derivados de los compuestos adecuados distintos a bisfenoles pueden ser empleados apropiadamente.

En la fórmula IX, los valores de A₄ y A₅ pueden ser fenileno no sustituido o derivados sustituidos del mismo los ejemplos de sustituyentes son uno o más alquilos, alquénilos (por ejemplo grupos entrecruzables -injertables tales como vinilo o alilo), halo (especialmente cloro y/o bromo), nitro y alcoxi. Se prefieren radicales fenileno sin sustituyentes. Tanto A₄ como A₅ son preferiblemente p-fenileno, aunque ambos puede ser o- o m-fenileno, o uno puede ser o-fenileno o m-fenileno y el otro p-fenileno.

El radical tipo puente, Y, es tal que uno o dos átomos, preferiblemente uno, separan A₄ de A₅. Con mayor frecuencia es un radical hidrocarburo, y particularmente un radical saturado como metileno, ciclohexilmetileno, 2-[2.2.1]-bicycloheptilmetileno, etileno, 2,2-propileno, 1,1-(2,2-dimetilpropileno), 1,1-ciclohexileno, 1,1-ciclopentadecileno, 1,1-ciclododecileno o 2,2-adamantileno, especialmente un radical gemalquileno. También se encuentran incluidos, sin embargo, los radicales insaturados y los radicales que están compuestos entera o parcialmente de átomos diferentes de carbono e hidrógeno. Los ejemplos de tales radicales son 2,2-dicloroetilideno, carbonilo, tio, oxi y sulfona. Por razones de disponibilidad e idoneidad particular para los propósitos de esta invención, el radical de fórmula IX preferido es el 2,2-bis(4-fenileno)propano, el cual se deriva de bisfenol A y en el cual Y es isopropilideno y A₄ y A₅ son cada uno p-fenileno.

Se conocen varios métodos de preparación de homopolímeros de policarbonato. Estos incluyen el método interfacial y otros métodos en los cuales el fosgeno reacciona con bisfenoles, métodos de transesterificación en los cuales los bisfenoles reaccionan con carbonatos de diarilo, y métodos que involucran la conversión de oligómeros cíclicos de policarbonato a policarbonatos lineales. Este último método se revela en las patentes americanas U.S. No. 4,605,731 y No. 4,644,053.

Un fenol polihídrico preferido es un fenol dihidrico tal como el bisfenol A. Las resinas de policarbonato adecuadas para la práctica de la presente invención pueden ser cualesquier resinas de policarbonato comerciales. El peso molecular promedio en peso de las resinas de policarbonato adecuadas (determinado por cromatografía de permeación en gel relativa a estándares de poliestireno) puede encontrarse dentro del intervalo de 20,000 a 500,000, preferiblemente de 40,000 a 400,000. Sin embargo, las composiciones en las cuales el policarbonato tiene un peso molecular en el intervalo de 80,000 a 200,000 presentan con frecuencia propiedades favorables.

También es posible en la mezcla polimérica de acuerdo con la invención el empleo de una mezcla de diferentes policarbonatos aromáticos como se mencionó anteriormente como el policarbonato aromático.

Generalmente un mínimo de alrededor 1% en peso del copolímero en bloque de estireno-ACI de la presente invención será suficiente para observar los efectos de la compatibilización en la composición de termoplásticos de ingeniería en la cual se utilice, tales como mejoras en las propiedades mecánicas. El copolímero en bloque puede también utilizarse en cantidades mayores que el mínimo, pero limitada a un intervalo de manera que afecte positivamente las características de la mezcla sin degradar sustancialmente otras características buscadas. Así, las mezclas típicas comprenderán lo siguiente: (a) 98-1% en peso de termoplástico de ingeniería, (b) 1-98% en peso de polímero termoplástico; y (c) 1-20% en peso de copolímero de estireno-ACI. Las mezclas preferidas de termoplásticos de ingeniería de esta invención comprenden desde 40 a 90% en peso de termoplástico de ingeniería, 10-60% en peso de termoplástico miscible o compatible con poliestireno y de 2 a 5% en peso de copolímero en bloque estireno-ACI. Este intervalo de composiciones generalmente conducirá a materiales con propiedades de impacto y de resistencia mecánica mejoradas.

De manera general, las composiciones de la invención pueden prepararse mezclando el termoplástico de ingeniería, el termoplástico miscible/compatible con poliestireno y el copolímero en bloque de la invención (estireno-ACI), en cualquier orden y sometiendo la mezcla a temperaturas suficientemente altas para fundir la mezcla, por ejemplo 180°C o mayor. El mezclado y calentamiento puede llevarse a cabo empleando equipo de procesamiento de polímeros convencional conocido en el arte, tal como mezclador por lotes, extrusor de uno o múltiples husillos, amasador continuo, etc. Adicionalmente, las composiciones compatibilizadas de la presente invención pueden contener varios aditivos, por ejemplo estabilizantes, retardantes a la flama, antioxidantes, cargas, agentes de procesamiento y pigmentos en cantidades normales y convencionales, dependiendo del uso final deseado. Como ejemplos de cargas deben mencionarse por ejemplo óxidos de metal como hierro y óxido de níquel, no metales como fibra de carbono, silicatos (por ejemplo mica, silicato de aluminio (arcilla)), dióxido de titanio, escamas de vidrio, esferas de vidrio, fibra de vidrio, fibras poliméricas, etc. Si se utilizan aditivos convencionales y cargas, éstos se mezclan mecánicamente, y las composiciones de la invención se moldean por métodos conocidos.

Otro aspecto de esta invención es el uso del copolímero en bloque de estireno-anhídrido cíclico insaturado (ACI) como agente acoplante para poliestireno, copolímeros de estireno y polímeros miscibles o compatibles con el bloque de poliestireno y varias cargas que contienen grupos funcionales que muestran afinidad química fuerte o que pueden reaccionar con el grupo dicarboxílico de las unidades ACI del copolímero en bloque estireno/ACI. Un objeto adicional son las composiciones resultantes de este método de uso. Así, las composiciones típicas comprenderán lo siguiente: (a) 40-98% en peso de poliestireno, copolímeros de estireno o polímeros miscibles con el bloque de poliestireno del copolímero en bloque (b) 1-50% en peso de cargas; y (c) 1-20% de copolímero estireno-ACI. Las composiciones preferidas de esta invención comprenderán 60-89% en peso de (a), 10-30% de (b) y 2-10% de (c).

Los polímeros a base de estireno miscibles o compatibles con el bloque de poliestireno del copolímero en bloque mencionado anteriormente incluyen aquéllos que pueden describirse como homopolímeros hidrogenados o parcialmente hidrogenados, y polímeros aleatorios, graduales y bloque (copolímeros, incluyendo terpolímeros, tetrapolímeros, etc.) de dienos conjugados y/o compuestos monovinil aromáticos. Los dienos conjugados incluyen isopreno, butadieno, 2,3-dimetil butadieno y/o mezclas de ellos, tal como isopreno y butadieno. Los compuestos de monovinilo aromáticos incluyen cualesquiera de los siguientes o mezclas de compuestos de monovinilo monoaromáticos, tales como estireno o estirenos alquilados sustituidos en el átomo de carbono alfa del estireno, tal como alfa-metilestireno, o en los carbonos del anillo tal como o-, m- y p- metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, ter-butilestireno (por ejemplo p-ter-butilestireno). También se encuentran incluidos los vinilxilenos, metiletil estirenos, y etil vinilestirenos. Los ejemplos específicos incluyen polímeros aleatorios de butadieno y/o isopreno y polímeros de isopreno y/o butadieno y estireno, y también polímeros estereoespecíficos tales como poliestireno sindiotáctico. Los copolímeros en bloque típicos incluyen poliestireno-poliisopreno, poliestireno-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-etileno, butileno-poliestireno, polivinil ciclohexano-poliisopreno hidrogenado y polivinil ciclohexano-polibutadieno hidrogenado. Los polímeros graduales incluyen aquéllos de los monómeros previamente mencionados preparados por los métodos conocidos en el arte. Otros polímeros no estirénicos miscibles o compatibles con el bloque de poliestireno del copolímero estireno-ACI incluyen, pero no se limitan a éter de polifenileno (PPE), éter polivinil metílico y policarbonato de tetrametilo.

ES 2 333 418 T3

Como ejemplos de cargas, deben mencionarse, por ejemplo, óxidos de metal como hierro y óxido de níquel, no metales como fibra de carbono, silicatos (por ejemplo mica, silicatos de aluminio (arcilla)), dióxido de titanio, escamas de vidrio, cuentas de vidrio, fibra de vidrio, fibras de polímero, etc. Las cargas preferidas son fibras de vidrio que contienen recubrimiento epoxi o amino debido a la gran afinidad de este tipo de compuestos por el doble grupo carboxílico de las unidades de ACI. Los ejemplos de fibra de vidrio incluyen los tipos E, C, A, S y M en cualquier combinación posible de número de filamentos por hebra, configuraciones de hebra y relación longitud/peso de la fibra. La forma preferida de la fibra de vidrio es hebras cortadas en longitudes que van desde 3.18 a 25.4 mm (un octavo de pulgada a 1 pulgada).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con mayor detalle. No deben interpretarse como limitantes de la presente invención en manera alguna.

Ejemplo I

Polimerización en masa de estireno y anhídrido maleico a 120°C en frascos viales de 20 mL, sin agitación. Una solución de estireno (Aldrich, 99% de pureza), y cantidades variables (5, 10 y 15% en peso) de anhídrido maleico (Aldrich, 99%), peróxido de benzoilo (BPO, de Akzo, purificado al 99%) 0.033M como iniciador y 4-hidroxi 2,2,6,2-tetrametil-piperidin-N-oxilo (HO-TEMPO, 99%, de Ciba, Puebla, México) como radical libre estable, se calentaron en un baño de aceite a 120°C. La relación molar HO-TEMPO/BPO se mantuvo constante. La relación molar de HO-TEMPO a BPO fue de 1.3. El anhídrido maleico se purificó por cristalización en cloroformo y el monómero de estireno fue lavado con hidróxido de sodio.

Los frascos viales con formulaciones idénticas fueron retirados del baño de aceite a diferentes intervalos de tiempo tal como se indica en la Tabla I, y la reacción fue apagada por inmersión de los viales en un baño de agua que se mantuvo a la temperatura de congelación. Los pesos moleculares promedio y su distribución se midieron usando cromatografía de permeación en gel (GPC) [Cromatógrafo de Permeación en Gel Waters 410, detector de IR, THF como eluyente, 1.0 mL/min, a 40°C; con columnas lineales Styragel HR 5, HR 4, HR 3, utilizando poliestireno como estándar].

La conversión, el peso molecular y su distribución se recopilaron en la Tabla I. Se alcanzaron altos pesos moleculares aún a conversiones moderadas, y el peso molecular muestra crecimiento estable conforme aumenta la conversión. Las polidispersidades (PD) finales son menores a 3, aún para alto contenido (15%) de anhídrido maleico.

TABLA I

Clave de la muestra	Anhídrido maleico % peso	Tiempo de reacción (hr)	% Conversión	Mn	Mw	PD
1	5	0.333	27.53	42 885	94 902	2.21
2	5	1	30.41	44 835	101 449	2.26
3	5	3	42.96	55 596	112 657	2.03
4	5	5	56.76	66 482	152 832	2.30
5	10	0.333	40.77	53 182	255 176	4.80
6	10	1	44.40	60 305	327 216	5.43
7	10	3	54.47	58 468	232 586	3.98
8	10	5	65.75	68 201	190 687	2.80
9	15	0.333	54.33	55 666	211 853	3.81
10	15	1	58.53	57 084	241 962	4.24
11	15	3	66.32	68 556	351 502	5.13
12	15	5	74.66	73 459	213 474	2.91

Ejemplo II

Se copolimerizó estireno (PEMEX, grado industrial) con anhídrido maleico (Aldrich, 95% de pureza) en presencia de 4-oxo 2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxilo (oxo-TEMPO de Crompton Corp., Middlebury, CT) como agente radical libre estable y BPO (Akzo, 75%) como iniciador, a 120° y 130°C para preparar un copolímero de poli((estireno-r-AM)-co-estireno) en un Reactor de Polimerización Paralela (PPR, Symyx). El volumen de reacción en cada minirreactor fue de 3 mL. La Tabla II muestra el cambio del peso molecular promedio con el tiempo. La relación molar de radical libre estable a iniciador utilizado fue [oxo-TEMPO]/[BPO]=1.3 y la cantidad inicial de [BPO] = 0.003M

TABLA II

Muestra	Tiempo de reacción (hr)	Mn	Mw	PD
13a	1	17,400	44,700	2.57
13b	3	55,500	107,500	1.93
13c	5	55,100	123,100	2.23
13d	9	75,600	142,700	1.89
13e	12	98,200	168,900	1.72

La Tabla II muestra los datos de distribución de peso molecular obtenidos a diferentes tiempos de reacción para un contenido de AM de 0.5% en peso. Las distribuciones de peso molecular se midieron en un GPC HP serie 1100, con detector de UV, THF como eluyente, flujo de 1 mL/min, 40°C; columnas B mezcladas Plgel de 10 μ m y 5 μ m. Nótese el incremento en el peso molecular y el decremento general en polidispersidad, que es típico de las polimerizaciones controladas por nitroxidos.

El copolímero de estireno/AM resultante se caracterizó por espectroscopia de RMN ^1H , registrado a temperatura ambiente en un espectrómetro de TF RMN Bruker AC-250. Se disolvieron diez miligramos del copolímero en 0.5 mL de CDCl_3 (20% en peso/volumen) y la solución se sometió a determinación de RMN ^1H .

La Tabla III muestra la composición del copolímero determinada por espectroscopia de RMN ^1H de los copolímeros de estireno/AM producidos por la reacción 13 (120°C, 0.5% en peso de AM, muestras 13a-13e en la Tabla II), así como por las reacciones 14 (120°C, 0.3% en peso de AM) y 15 (130°C, 0.3% en peso de AM). Nótese cómo conforme cada reacción procede, la composición de AM decrece, indicando el consumo de AM en la etapa temprana de la reacción. Las composiciones calculadas con RMN por debajo de 1% en peso no son fiables cuantitativamente, pero se pueden utilizar para indicar tendencias. El valor más confiable (muestra 13a 1 h) es cercano al valor teórico esperado.

ES 2 333 418 T3

TABLA III

Muestra	Tiempo de reacción (hr)	% en mol Anh M	Temperatura
13a (10 grupos maleico /cadena) *	1	5.69 (9.4 unidades medidas de AM)	120°C
13b (10 grupos maleico /cadena) *	3	0.74 (4.4 unidades medidas de AM)	120°C
14a (3 grupos maleico /cadena) *	1	0.84	120°C
14b (3 grupos maleico /cadena) *	3	0.33	120°C
15a (3 grupos maleico /cadena) *	1	2.59	130°C
15b (3 grupos maleico /cadena) *	3	0.57	130°C

* Cálculo teórico basado en la alimentación a la reacción

Ejemplo III

Copolimerización de estireno (PEMEX, grado industrial para las muestras 16-19 y Aldrich, 99% para la muestras 20-23) con anhídrido maleico (Aldrich, >95% en peso) en presencia de HO-TEMPO (Ciba, 99%, Puebla, México) u oxo-TEMPO (Crompton Corp., Middlebury, CT) como agente radical libre estable y BPO (Akzo, > 75%) como iniciador a 120°C. La reacción procedió hasta 20-30% de conversión en un reactor de vidrio enchaquetado de 2 L con agitación (106 rpm) conectado a un baño recirculador con aceite, y posteriormente la melaza se vació en reactores cilíndricos de acero inoxidable (SS) de 0.2 L sin agitación colocados en un baño con aceite a temperatura constante de 120°C para preparar el copolímero de poli((estireno-r-MA)-co-estireno) en un proceso cuasiviviente. Las conversiones finales después de 24 h fueron cercanas a 100% en todos los casos. La Tabla IV muestra el peso molecular promedio

ES 2 333 418 T3

final después de 24 horas de reacción en los reactores de SS, para 8 diferentes reacciones las cuales se dirigieron para obtener diferentes longitudes totales y diferentes niveles de funcionalización. Las muestras se caracterizaron usando GPC [Waters 410, detector de IR, THF como eluyente, 1.0 mL/min, a 40°C; columnas lineales Styragel HR 5, HR 4, HR 3]. La interrelación de los niveles bajos de concentración de iniciador combinada con los altos niveles de AM tiende a incrementar la polidispersidad.

TABLA IV

Clave de la muestra	% en peso Anh Maleico	[BPO], M	[Nitróxido], M	Tipo de controlador	Mn	Mw	PD
16	0.9429	0.0335	0.0436	oxoTEMPO	22100	30685	1.39
17	0.1885	0.0067	0.0087	oxoTEMPO	58614	78664	1.34
18	4.7300	0.0336	0.0437	oxoTEMPO	22505	29959	1.33
19	0.9429	0.0044	0.0057	oxoTEMPO	74526	102377	1.37
20	4.7300	0.0030	0.0039	HO-TEMPO	77566	202424	2.70
21	8.0000	0.0030	0.0039	HO-TEMPO	76361	172708	2.26
22	4.7300	0.0030	0.0075	HO-TEMPO	72270	180526	2.50
23	6.0000	0.0030	0.0105	HO-TEMPO	55251	136005	2.46

Ejemplo IV

Se llevó a cabo experimentación extensiva para determinar la influencia de la concentración inicial de iniciador (peróxido de benzoilo, Akzo purificado al 99%) en el peso molecular final y la polidispersidad en la copolimerización controlada de estireno (Aldrich, 99%) y anhídrido maleico (Aldrich, 99%). Todos los experimentos corrieron por 24 hr, controlados por HO-TEMPO (Ciba, Puebla, México, 99%), en masa, en un reactor combinatorio de polimerización paralela (PPR Symyx TM) a 120°C y agitación de 100 rpm, hasta que fue posible mantener la agitación debido a la creciente viscosidad del medio de reacción. La Tabla V muestra los resultados de la variación de concentración de peróxido de benzoilo (BPO) y de dos diferentes concentraciones iniciales de anhídrido maleico. Los resultados de

ES 2 333 418 T3

la Tabla V corresponden a una relación molar de HO-TEMPO a iniciador de 1.3. Las Tablas VI y VII corresponden a resultados similares pero para relaciones molares de HO-TEMPO a iniciador de 1.6 a 1.9, respectivamente. Las distribuciones de peso molecular se determinaron en un equipo rápido GPC de Symyx, con detector de dispersión de luz evaporativo (ELSD), THF como eluyente, a 40°C y con tres columnas B mezcladas en serie Plgel de 10 μm de Polymer Labs.

TABLA V

Clave de la muestra	[10], M	% Peso AM	Mw	Mn	PD
24a	0.001	0.1885	2.525E+05	1.962E+05	1.29
24b	0.002	0.1885	1.549E+05	1.301E+05	1.19
24c	0.003	0.1885	1.208E+05	1.027E+05	1.18
24d	0.005	0.1885	7.987E+04	6.881E+04	1.16
24e	0.0067	0.1885	6.534E+04	5.472E+04	1.19
24f	0.0075	0.1885	5.386E+04	4.725E+04	1.14
24g	0.01	0.1885	4.916E+04	4.369E+04	1.13
24h	0.0168	0.1885	2.180E+04	1.934E+04	1.13
24i	0.001	0.9429	1.453E+05	1.171E+05	1.24
24j	0.002	0.9429	1.244E+05	1.011E+05	1.23
24k	0.003	0.9429	1.324E+05	1.112E+05	1.19
24l	0.005	0.9429	8.098E+04	7.020E+04	1.15
24m	0.0067	0.9429	6.576E+04	5.354E+04	1.23
24n	0.0075	0.9429	8.606E+04	7.302E+04	1.18
24o	0.01	0.9429	5.135E+04	3.967E+04	1.29
24p	0.0168	0.9429	2.831E+04	2.480E+04	1.14

ES 2 333 418 T3

TABLA VI

Clave de la muestra	[I0], M	% peso AM	Mw	Mn	PD
25a	0.001	0.1885	1.581E+05	1.304E+05	1.21
25b	0.002	0.1885	1.252E+05	9.914E+04	1.26
25c	0.003	0.1885	8.796E+04	7.754E+04	1.13
25d	0.005	0.1885	6.487E+04	5.612E+04	1.16
25e	0.0067	0.1885	5.689E+04	5.057E+04	1.12
25f	0.0075	0.1885	6.587E+04	5.918E+04	1.11
25g	0.01	0.1885	2.928E+04	2.625E+04	1.12
25h	0.0168	0.1885	1.146E+04	1.016E+04	1.13
25i	0.001	0.9429	1.958E+05	1.594E+05	1.23
25j	0.002	0.9429	1.295E+05	1.080E+05	1.20
25k	0.003	0.9429	1.366E+05	9.889E+04	1.38
25l	0.005	0.9429	8.737E+04	7.250E+04	1.21
25m	0.0067	0.9429	7.181E+04	5.986E+04	1.20
25n	0.0075	0.9429	6.660E+04	5.700E+04	1.17
25o	0.01	0.9429	5.706E+04	4.297E+04	1.33
25p	0.0168	0.9429	4.418E+04	2.741E+04	1.61

ES 2 333 418 T3

TABLA VII

Clave de la muestra	[10], M	% peso AM	Mw	Mn	PD
26a	0.001	0.1885	1.756E+05	1.438E+05	1.22
26b	0.002	0.1885	1.466E+05	1.081E+05	1.36
26c	0.003	0.1885	8.382E+04	7.422E+04	1.13
26d	0.005	0.1885	5.678E+04	5.030E+04	1.13
26e	0.0067	0.1885	4.550E+04	3.970E+04	1.15
26f	0.0075	0.1885	3.651E+04	3.271E+04	1.12
26g	0.01	0.1885	2.401E+04	2.123E+04	1.13
26h	0.0168	0.1885	1.021E+04	9.029E+03	1.13
26i	0.001	0.9429	1.505E+05	1.238E+05	1.22
26j	0.002	0.9429	1.292E+05	1.079E+05	1.20
26k	0.003	0.9429	1.005E+05	8.239E+04	1.22
26l	0.005	0.9429	7.090E+04	5.818E+04	1.22
26m	0.0067	0.9429	5.829E+04	4.427E+04	1.32
26n	0.0075	0.9429	6.392E+04	5.083E+04	1.26
26o	0.01	0.9429	4.997E+04	3.835E+04	1.30
26p	0.0168	0.9429	3.613E+04	2.609E+04	1.31

La polidispersidad es menor a contenidos bajos de anhídrido maleico, a altos niveles de HO-Tempo y a altos niveles de iniciador (para una relación constante de HO-TEMPO/iniciador).

Ejemplo V

Se realizó polimerización en solución utilizando estireno (Aldrich, 99%) y anhídrido maleico (Aldrich, 95%) como monómeros en presencia de solvente (tolueno, ver Tabla VIII y xileno, ver tabla IX), hidroxí-TEMPO (Ciba, Puebla, México, 99%) como agente radical libre estable y BPO (Akzo, 75%) como iniciador (0.0065 M) a 120°C. Las reacciones se corrieron en un reactor combinatorio de polimerización paralela (PPR Symyx™). Para cada solvente se corrió un experimento factorial de 2x2x3 variando la relación monómero/solvente (dos niveles), la relación nitróxido a iniciador ([NOx]/[I₀]) (dos niveles), y el porcentaje en peso de anhídrido maleico (3 niveles). Se extrajeron tres muestras a diferentes tiempos de reacción para cada combinación del factorial, la reacción se inhibió y al polímero resultante se le determinó la conversión por gravimetría y el peso molecular por GPC (equipo GPC de análisis rápido Symyx™, con detector ELSD, THF como eluyente, a 60°C, con columnas B mezcladas Plgel de 10 μm). Los resultados se muestran en las Tablas VIII y IX para tolueno y xileno, respectivamente.

ES 2 333 418 T3

TABLA VIII

Clave de la muestra	Relación monómero/ disolvente	[NOx]/ [I ₀]	% peso Anhídrido Maleico	Tiempo de reacción, hr	% Conversión	Mw	Mn	PD
27a	50-50	1.3	0.5	1	5.36	38511	22205	1.73
27b	50-50	1.3	0.5	10	16.78	58688	40676	1.44
27c	50-50	1.3	0.5	17	20.81	66272	44785	1.48
28a	50-50	1.9	0.5	1	3.70	24743	11968	2.07
28b	50-50	1.9	0.5	10	11.67	40802	30506	1.34
28c	50-50	1.9	0.5	17	17.72	50728	36507	1.39
29a	50-50	1.3	2	1	6.65	40028	23464	1.71
29b	50-50	1.3	2	10	13.85	60852	43337	1.40
29c	50-50	1.3	2	17	22.24	65580	62862	1.53
30a	50-50	1.9	2	1	4.94	32412	15713	2.06
30b	50-50	1.9	2	10	13.03	45156	31637	1.44
30c	50-50	1.9	2	17	17.15	55682	39932	1.39
31a	50-50	1.3	5	1	5.78	42052	22585	1.86
31b	50-50	1.3	5	10	14.86	62517	43042	1.45
31c	50-50	1.3	5	17	20.02	72159	45801	1.58
32a	50-50	1.9	5	1	5.35	38699	19902	1.94
32b	50-50	1.9	5	10	14.02	54150	35034	1.55
32c	50-50	1.9	5	17	22.23	63602	40670	1.56

ES 2 333 418 T3

5	33a	75-25	1.3	0.5	1	14.03	47363	27517	1.72
	33b	75-25	1.3	0.5	10	41.51	76286	51850	1.47
	33c	75-25	1.3	0.5	17	59.04	86220	59443	1.45
10	36a	75-25	1.9	0.5	1	9.24	33080	17273	1.92
	36b	75-25	1.9	0.5	10	35.98	57977	41237	1.41
15	36c	75-25	1.9	0.5	17	53.90	70197	51103	1.37
	35a	75-25	1.3	2	1	16.28	45167	25412	1.78
20	35b	75-25	1.3	2	10	45.01	78058	52454	1.49
	35c	75-25	1.3	2	17	61.63	91528	60430	1.51
25	36a	75-25	1.9	2	1	12.61	44820	22009	2.04
	36b	75-25	1.9	2	10	40.51	61662	41282	1.49
30	36c	75-25	1.9	2	17	56.86	75826	50472	1.50
	37a	75-25	1.3	5	1	18.78	56169	33899	1.66
35	37b	75-25	1.3	5	10	52.63	85797	53513	1.60
	37c	75-25	1.3	5	17	63.21	96609	60447	1.60
40	38a	75-25	1.9	5	1	16.37	53120	27028	1.97
	38b	75-25	1.9	5	10	47.74	70721	45572	1.55
45	38c	75-25	1.9	5	17	65.39	84045	54312	1.55

ES 2 333 418 T3

TABLA IX

Clave de la muestra	Relación monómero/s olvente	[NOx]/ [I ₀]	% peso Anhídrido Maleico	Tiempo de reacción, hr	% Conversión	Mw	Mn	PD
39a	50-50	1.3	0.5	1	6.62	43379	25216	1.72
39b	50-50	1.3	0.5	10	18.81	68026	45673	1.49
39c	50-50	1.3	0.5	17	22.66	76149	50189	1.52
40a	50-50	1.9	0.5	1	5.21	33695	18965	1.78
40b	50-50	1.9	0.5	10	15.73	55391	38296	1.45
40c	50-50	1.9	0.5	17	19.59	63334	45681	1.39
41a	50-50	1.3	2	1	7.93	47953	28987	1.65
41b	50-50	1.3	2	10	19.80	75655	49326	1.53
41c	50-50	1.3	2	17	29.34	86952	56532	1.54
42a	50-50	1.9	2	1	6.09	41426	22220	1.86
42b	50-50	1.9	2	10	15.13	60103	41940	1.43
42c	50-50	1.9	2	17	19.71	69336	46676	1.49
43a	50-50	1.3	5	1	7.34	49712	28574	1.74
43b	50-50	1.3	5	10	16.87	75502	49040	1.54
43c	50-50	1.3	5	17	20.91	83957	52603	1.60
44a	50-50	1.9	5	1	5.78	48935	25286	1.94
44b	50-50	1.9	5	10	16.79	64223	41188	1.56
44c	50-50	1.9	5	17	21.66	73072	47823	1.53

ES 2 333 418 T3

45a	75-25	1.3	0.5	1	17.29	54402	32788	1.66
45b	75-25	1.3	0.5	10	60.87	89973	61411	1.47
45c	75-25	1.3	0.5	17	63.43	99887	64953	1.54
46a	75-25	1.9	0.5	1	12.05	41971	21226	1.98
46b	75-25	1.9	0.5	10	52.88	71904	50123	1.43
46c	75-25	1.9	0.5	17	64.45	79942	56865	1.41
47a	75-25	1.3	2	1	18.16	51266	29803	1.72
47b	75-25	1.3	2	10	62.61	84629	54241	1.56
47c	75-25	1.3	2	17	70.23	98998	60790	1.63
48a	75-25	1.9	2	1	13.85	42936	23175	1.85
48b	75-25	1.9	2	10	51.39	67031	45929	1.46
48c	75-25	1.9	2	17	64.36	81069	54733	1.48
49a	75-25	1.3	5	1	22.89	59292	27405	2.16
49b	75-25	1.3	5	10	62.80	94182	47819	1.97
49c	75-25	1.3	5	17	65.71	113273	51168	2.21
50a	75-25	1.9	5	1	18.32	52756	25533	2.07
50b	75-25	1.9	5	10	57.35	84899	38189	2.22
50c	75-25	1.9	5	17	65.69	99526	40311	2.67

Ejemplo VI

Se prepararon copolímeros de estireno (Aldrich, 99%) y anhídrido maleico (Aldrich, 95%) por polimerización en masa a 120°C, en presencia de un radical libre estable tipo nitróxido especial (3,3-dimetil-1,1-difenil azabutan-N-óxido, 99%) el cual fue sintetizado por el grupo de la Profa. Martha Albores de la Facultad de Química (Escuela de Química) de la Universidad Nacional Autónoma de México. Como iniciador se utilizó BPO (Akzo, 75%) 0.0065M. Un factorial de 2x2 con algunas réplicas variando la concentración de anhídrido maleico (2 niveles) y la relación nitróxido a iniciador ($[NO_x]/[I_0]$) (dos niveles) se corrió en un reactor combinatorio de polimerización paralela (PPR SymyxTM). La Tabla X muestra los resultados de la conversión y peso molecular a diferentes tiempos de reacción para diferentes experimentos del factorial. Las muestras se caracterizaron por gravimetría para conversión y por GPC de análisis rápido (Symyx, detector ELSD, THF como eluyente, 60°C, columnas B mezcladas Plgel 10 μ m).

ES 2 333 418 T3

TABLA X

	Clave de la muestra	% peso Anhídrido Maleico	Relación [NOx]/[I ₀]	Tiempo de reacción (hr)	% Conversión	Mw	Mn	PD
5	51a	2	1.3	0.3333	24.16	14420	9738	1.48
10	51b	2	1.3	1	34.38	17810	12170	1.46
	51c	2	1.3	3	53.92	22910	15760	1.45
15	51d	2	1.3	5	63.85	28580	20090	1.46
	51e	2	1.3	7	94.66	33660	23090	1.46
20	52a	2	1.3	0.3333	31.50	17920	12040	1.49
	52b	2	1.3	1	36.54	19000	12880	1.48
	52c	2	1.3	3	48.42	23180	15540	1.49
25	52d	2	1.3	5	69.51	29710	20340	1.46
	52e	2	1.3	7	96.07	35460	23930	1.48
30	53a	2	1.9	0.3333	20.05	15270	10170	1.50
	53b	2	1.9	1	30.74	16060	10840	1.48
	53c	2	1.9	3	53.88	22330	15640	1.43
35	53d	2	1.9	5	56.09	25080	17210	1.46
40	56a	5	1.3	0.3333	30.06	22270	14510	1.53
	56b	5	1.3	1	51.29	26530	17650	1.50
	56c	5	1.3	3	62.33	33200	21000	1.58
45	56d	5	1.3	5	17.18	41720	26510	1.57
	56e	5	1.3	7	37.45	51680	31870	1.62
50	55a	5	1.3	0.3333	32.35	25240	16370	1.54
	55b	5	1.3	1	48.89	36670	23480	1.56
	55c	5	1.3	3	60.23	47350	31480	1.50
55	55d	5	1.3	5	86.50	65790	42010	1.57
	55e	5	1.3	7	96.59	68360	43480	1.57
60	56a	5	1.9	0.3333	29.62	24920	16260	1.53
	56b	5	1.9	1	40.27	29120	18960	1.56
	56c	5	1.9	3	73.14	42970	27950	1.56
65	56d	5	1.9	5	82.14	46000	30340	1.52
	56e	5	1.9	7	93.81	92080	45660	2.02

Ejemplo VII

Se copolimerizó estireno (Aldrich, 99%) con 5% de anhídrido maleico (Aldrich, 99%) con peróxido de benzoilo (BPO, Akzo, purificado al 99%), 0.005 M como iniciador y 6 hidroxí, 2,2,6,6 tetrametil-piperidin-N-oxilo (HO-TEMPO, 99%, Ciba, Puebla, México) como radical libre estable. La relación molar HO-TEMPO a BPO fue de 2.5. La polimerizaciones se llevaron a cabo en un Reactor de Polimerización Paralela (PPR Symyx™). La reacción procedió a 120°C. Por gravimetría se determinó la conversión de monómero a diferentes tiempos de reacción. El peso molecular del polímero se determinó por GPC (Waters modelo 610, detector de IR, THF como eluyente, 1 ml/min, a 60°C, con columnas lineales Styragel HR5, HR6, HR3). Los resultados se presentan en la Tabla XI. Las polidispersidades por debajo de 2 se obtuvieron al emplear la relación HO-TEMPO a BPO de 2.5.

TABLA XI

Nombre de la muestra	Anhídrido Maleico		Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn	Mw	PD
	(%)						
57a	5		30	23.86	21591	46082	1.58
57b	5		60	34.02	30007	50086	1.67
57c	5		120	45.47	32140	55394	1.72
57d	5		300	42.83	40165	77219	1.92

Ejemplo VIII

El policarbonato Bisfenol-A (BPA) que se utilizó en los siguientes ejemplos fue Lexan 141 obtenido de General Electric Plastics. El tereftalato de polietileno (PET) fue una resina reciclada con características equivalentes al grado 1101 de KOSA. El poliestireno de alto impacto (HIPS) fue HIPS 4220, un grado de medio impacto y medio flujo (Impacto Izod ranurado = 69.4 J/m (1.3 ft-lb/in), MFI "G" = 8.0 g/10 min.) obtenido de Resirene. La poliamida (PA-6) fue la poliamida-6 ZYTEL 7300 NC010 comercial de Dupont. Dos grados de éter de polifenileno, PPE (Blendex HPP820 y HPP830) que fueron utilizados en los siguientes ejemplos se obtuvieron de General Electric Specialty Chemicals y tienen viscosidad intrínseca en cloroformo a 25°C de 0.40 dl/g. Blendex HPP830 es una mezcla de éter de polifenileno y poliestireno. El modificador de impacto fue un copolímero tribloque lineal hidrogenado (SEBS) Calprene CH 6110 de Dynasol el cual contiene 30% de estireno y presenta una viscosidad Brookfield (al 20% de sólidos en tolueno) de 400 cPs. El poliestireno (PS) fue HH104, un grado de medio flujo (MFI "G" = 4.2 g/10 min) obtenido de Resirene. La fibra de vidrio fue tipo E cortada en hebras de 5 mm de longitud con un recubrimiento tipo amina.

Los copolímeros en bloque de Estireno-ACI empleados en los siguientes ejemplos corresponden a las muestras 17,18,19,20,22,23 sintetizadas en el Ejemplo III.

Todas las mezclas se prepararon mezclando en seco los componentes, seguido por extrusión en una WP ZSK de doble husillo de 30 mm completamente empalmado, corrotante a 150 rpm. Las temperaturas de los segmentos del barril fueron dependientes del sistema a evaluar, en el caso de las mezclas de policarbonato y poliéster el perfil fue 260°C (en la garganta), 270°C, 270°C, 275°C. Para las mezclas de PA6 el perfil fue de 220°C (en la garganta), 230°C, 230°C, 240°C. Para las composiciones de poliestireno-fibra de vidrio el perfil fue de 160°C (garganta), 180°C, 190°C, 195°C. El producto de extrusión se enfrió en agua, se peletizó y se secó en un horno con circulación de aire a 100-110°C previo al moldeo de especímenes de prueba empleando una inyectora Demag Ergotech 80/240 con temperaturas de barril fijas de 275°C para las mezclas de policarbonato y poliéster, de 240°C para las mezclas de poliamida 6, y de 210°C para las composiciones de poliestireno-fibra de vidrio.

La temperatura del molde fue de 50°C en todos los casos. Los valores de impacto Izod se determinaron de acuerdo a la norma ASTM #D256. Las propiedades en tensión se determinaron de acuerdo a la norma ASTM #D638. Las propiedades en flexión se determinaron de acuerdo a la norma #D790. La temperatura de deflexión bajo carga (HDT) se determinó con la norma ASTM #D648.

ES 2 333 418 T3

TABLA XII

Muestra								
Composición (partes en peso)	58	59	60	61	62	63	64	65
Policarbonato	70	70	70	-	-	-	-	-
Tereftalato de polietileno (PET)	-	-	-	70	70	70	-	-
Poliamida 6	-	-	-	-	-	-	70	0
HIPS	30	27	25	30	25	27	30	30
SAM muestra 18-Ejemplo III	-	3	5	-	-	3	-	-
SAM muestra 19-Ejemplo III	-	-	-	-	5	-	-	5
Propiedades	-	-	-	-	-	-	-	-
Resistencia al cede bar (psi)	500 (7250)	521 (7560)	527 (7640)	434 (6300)	446 (6470)	448 (7189)	496 (7189)	520 (7540)
Elongación a la ruptura (%)	82.3	93.1	85.8	10.4	12.9	17	14	22

Las muestras 59-60 y la muestra comparativa 58 muestran que existe una mejora en la resistencia al cede y en la elongación a la ruptura para las mezclas que contienen el copolímero SAM, esta mejora al parecer varía con la cantidad de SAM presente en la mezcla de policarbonato/HIPS. Las muestras 62-63 y la muestra comparativa 61 muestran una tendencia similar a las mezclas de PET y HIPS. En este caso, el grado de mejora también se encuentra correlacionado con el tipo de SAM usado en la mezcla. La muestra 65 también muestra mejoras en las mismas propiedades con respecto a la muestra comparativa 64 para las mezclas de PA6 y HIPS.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 333 418 T3

TABLA XIII

Muestra					
Composición (partes en peso)					
	66	67	68	69	70
PPE HPP820	50	50			
PPE HPP830			50	50	50
Poliamida 6	50	50	50	50	50
SEBS			10	10	10
SMA muestra 17 Ejemplo III		3			
SMA muestra 20 Ejemplo III				5	
SMA muestra 23 Ejemplo III					5
Propiedades					
Impacto Izod ranurado J/m ((ft-lb/in))	16.0 (0.3)	16.0 (0.3)	48.1 (0.9)	64.1 (1.2)	58.7 (1.1)
Impacto Izod sin ranurar J/m ((ft-lb/in))	246 (4.6)	304 (5.7)	1404 (26.3)	NB*	NB*
Resistencia a la tensión bar (psi)	500 (7250)	384 (5570)	464 (6730)	560 (8130)	596 (8640)
Elongación a la ruptura (%)	8.5	6.1	11	70	62
Resistencia a la flexión bar (psi)	712 (10330)	783 (11360)	0.76 (11.04)	0.82 (11.84)	0.84 (12.24)
Módulo en flexión bar (Kpsi)	19167 (278)	20202 (293)	15237 (221)	14962 (217)	16065 (233)

* indica que los especímenes no se rompieron durante la prueba.

La muestra 67 y la muestra comparativa 66 muestran que hay una mejora en la resistencia a la flexión, en el módulo en flexión y en el impacto Izod sin ranurar de las mezclas de PPE y HIPS que contienen al copolímero SAM, esta mejora también se observa en las propiedades de impacto sin ranurar. Las muestras 69-70 y la muestra comparativa 68 muestran una tendencia similar a las mezclas de PPE y HIPS que contienen un modificador de impacto (SEBS). En este caso, la mejora en propiedades se puede observar a lo largo de todas las propiedades, pero es evidente de manera extrema en la elongación a la ruptura. La mejora en propiedades también es dependiente del tipo de SAM usado en la mezcla.

Aún mayor evidencia del efecto compatibilizante del copolímero en bloque SAM es estas mezclas se puede apreciar en las figuras 4A y 4B. En estas figuras, una mezcla no compatibilizada de PPE, SEBS y PA (50/10/50) (Figura 4A) se compara contra una mezcla que contiene el copolímero en bloque SAM (Figura. 4B). El cambio drástico en la morfología proporciona un indicativo del incremento en la adhesión interfacial, la reducción en la tensión interfacial y la estabilización de la morfología que se obtienen con el uso del compatibilizante, este cambio en la morfología a su vez se correlaciona con la mejora en propiedades mecánicas mostrada en la Tabla XIII.

ES 2 333 418 T3

TABLA XIV

Muestra				
Composición (partes en peso)				
	71	72	73	74
Poliestireno HH104	90	87	87	85
Fibra de vidrio	10	10	10	10
SAM muestra 20 Ejemplo III		3		
SAM muestra 22 Ejemplo III			3	
SAM muestra 23 Ejemplo III				5
<u>Propiedades</u>				
Resistencia a la tensión al cede bar (psi) ASTM D790	902 (3080)	1049 (15080)	1040 (15080)	1026 (14880)
Módulo en flexión bar (kpsi)	30268 (439)	36749 (533)	35991 (522)	36266 (526)
Resistencia a la tensión bar (psi) ASTM D638	540 (7830)	638 (9260)	636 (9220)	641 (9300)
Temperatura de deflexión a 1.8 MPa (°C)	87.6	90.2	90.1	96

Las muestras 72-74 y la muestra comparativa 71 muestran que hay una mejora considerable en la resistencia a la flexión, el módulo en flexión, la resistencia a la tensión y la temperatura de deflexión bajo carga para las composiciones de poliestireno y fibra de vidrio que contienen al copolímero en bloque SAM. Al parecer, la mejora en propiedades es independiente del tipo de copolímero en bloque SAM utilizado en la composición.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un copolímero en bloque comprendiendo:

5 el calentamiento de estireno y un anhídrido cíclico insaturado (ACI) en la presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable a temperaturas comprendidas entre 110 y 200°C, ajustando o arreglando la relación de iniciador a monómero con el fin de controlar la longitud total de la cadena, enfriamiento de la mezcla de reacción; y la recuperación de un copolímero en bloque por aislamiento del copolímero en bloque del monómero sin reaccionar, donde la composición del copolímero en bloque comprende:

10 un primer bloque conteniendo un copolímero aleatorio de estireno y un anhídrido cíclico insaturado, y presentando una longitud total entre de 1 y 720 unidades monoméricas; y

15 un segundo bloque conteniendo un bloque de poliestireno básicamente puro presentando una longitud de entre 100 y 2000 unidades monoméricas,

en el cual la polidispersidad es entre 1.2 y 3.

20 2. Un proceso para producir un copolímero en bloque comprendiendo:

el calentamiento del monómero de estireno y un monómero de anhídrido cíclico insaturado (ACI) a un intervalo de temperatura de entre 110°C y 200°C en un reactor,

25 adicionar un iniciador de radicales libres al reactor;

adicionar un radical libre estable al reactor y;

recuperar un copolímero en bloque;

30 en donde el porcentaje de ACI en la cantidad combinada de estireno-ACI está en el intervalo de 0.09 a 18% en peso y en donde el peso molecular deseado del copolímero en bloques se obtiene manipulando o ajustando la relación molar del iniciador de radicales libres a monómero total.

35 3. El proceso según la reivindicación 1 ó 2, en donde la cantidad del radical libre estable con respecto al iniciador está en el intervalo de 1.3 a 3.0 moles por mol de iniciador, preferentemente en el intervalo de 1.6 a 2.5, más preferentemente en el intervalo de 1.9 a 2.5.

40 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el iniciador se utiliza en una proporción de 1 parte de iniciador a un intervalo entre 100 y 12000 de monómero, preferentemente de 1 parte de iniciador a un intervalo entre 200 y 3000 de monómero, más preferentemente de 1 parte de iniciador a un intervalo entre 400 y 500 de monómero.

45 5. El proceso según la reivindicación 1 a 4, en donde el primer bloque tiene algún grado de carácter alternante dado por las razones de reactividad de los monómeros.

6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el ACI es anhídrido maleico o anhídrido itacónico.

50 7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el intervalo de temperatura es entre 120 y 170°C, preferentemente entre 120 y 150°C.

8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el proceso se realiza en un proceso de polimerización de un paso químico.

55 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el porcentaje de ACI en la cantidad combinada de estireno-CA está en el intervalo de 0.3 a 5% en peso, de manera preferida de 0.9 a 2% en peso.

10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

60 en donde la proporción de anhídrido cíclico insaturado en la mezcla de estireno-anhídrido cíclico insaturado está en el intervalo de 0.1 a 16% en peso, y además,

en donde se adiciona un iniciador de radicales libres al reactor, en una relación molar de iniciador d 100 a 12000;

65 se adiciona un radical libre estable, en donde la relación molar del radical libre estable al iniciador es de al menos 1.3 a 0.25 veces el % en peso del ACI con respecto al contenido total del monómero;

enfriar la mezcla de reacción y

recuperar un copolímero en bloque aislando el copolímero en bloque del monómero sin reaccionar;

5 y en donde el copolímero en bloque recuperado tiene un peso molecular mayor que 25,000.

11. El proceso según la reivindicación 10, en donde el peso molecular del copolímero en bloque es de entre 50000 y 100000.

10 12. El proceso según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en donde el iniciador de radicales libres se adiciona al reactor en una relación molar de monómero a iniciador de 100 a 12000, la relación molar del radical libre estable se ajusta de acuerdo con la fórmula $1.3 + 0.25$ veces el por ciento en peso de anhídrido cíclico insaturado con respecto al contenido de monómero total, en donde el por ciento en peso de ACI con respecto al monómero está

15 entre 0.1 y 6%, cuando el proceso es un proceso en masa, y está

entre 0.1 y 16% cuando el proceso es un proceso basado en solvente.

20 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el peso molecular promedio en número de la cadena se controla ajustando o arreglando la concentración molar del iniciador a un valor de alrededor

25 A - $(5 \times 10^{-8} \text{ Mn})$ si el peso molecular deseado es mayor que 61500, y

B - $(3.33 \times 10^{-7} \text{ Mn})$ si el peso molecular deseado es menor que 61500,

30 en donde Mn es un valor objetivo para el peso molecular promedio en número; A está entre 0.005 y 0.01; y B está entre 0.016 y 0.042.

14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el valor de la relación molar de radical libre estable a iniciador es al menos $1.3 + 0.10 \times$ (porcentaje en peso de ACI con respecto al total de monómeros),

35 preferentemente al menos de alrededor de $1.3 + 0.25 \times$ (porcentaje en peso de ACI con respecto al total de monómeros).

40 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el iniciador de radicales libres es seleccionado del grupo compuesto por: 2,2'-Azobis (2-Metilpropanonitrilo), 2,2'-Azobis (2-Metilbutanonitrilo), peróxido de dibenzoilo (BPO), peroxi-2-etilhexanoato de ter-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo, 2,5-Bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano y peroxidietilacetato de ter-butilo.

16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el radical libre estable es un radical libre de nitroxilo, preferentemente en donde al radical libre es seleccionado del grupo compuesto por:

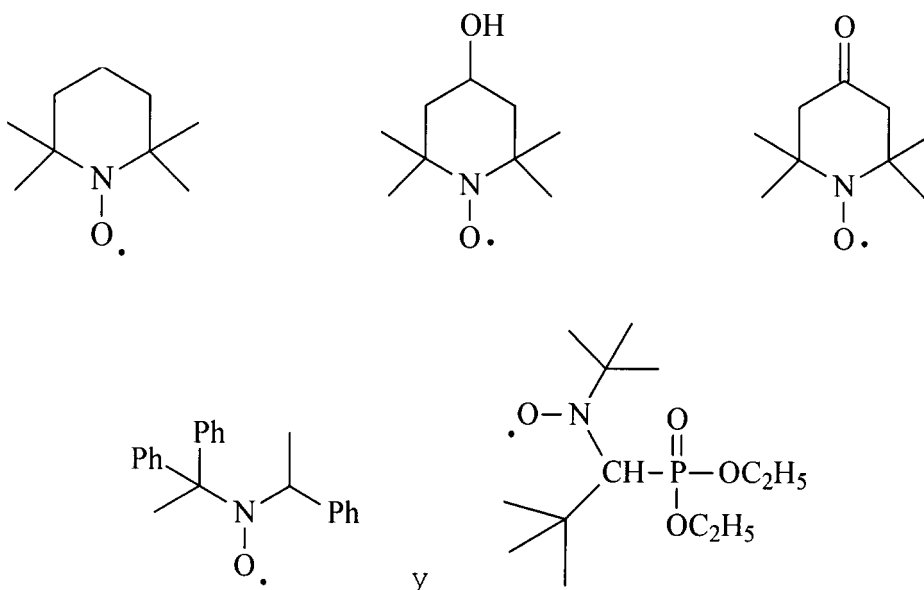
45

50

55

60

65



ES 2 333 418 T3

17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde la mezcla de reacción comprende además un solvente, preferentemente en donde el solvente es acetona, acetato de etilo, cloroformo, tolueno, xileno, etil benceno o mezclas de los mismos.

5 18. El proceso según la reivindicación 17, en donde la presión del proceso se ajusta por arriba de la presión de vapor de la mezcla de reacción.

19. El proceso según la reivindicación 21, en donde la presión del proceso se ajusta para ser igual a, o por arriba de la obtenida por la fórmula:

10

$$2.5 \quad P_0 \quad x_s, \quad \text{si } x_s \text{ es menor que } 0.2 \text{ o}$$

15

$$1.4 \quad P_0 \quad x_s, \quad \text{si } x_s \text{ es igual que o mayor que } 0.2,$$

en donde P_0 es la presión de vapor del solvente a la temperatura de reacción, y x_s es la fracción molar del solvente en la mezcla de solvente y monómero.

20 20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en donde el solvente está presente en una cantidad de 5-95%, preferentemente, en donde el solvente está presente en una cantidad de 10-30%, más preferentemente en una cantidad de 15-25% en peso en base a la mezcla de monómeros y solvente.

25 21. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en donde el solvente está presente en una cantidad de 60-95%, preferentemente, en una cantidad de 70-90%, más preferentemente en una cantidad de 75-88% en peso en base a la mezcla de monómeros y solvente.

22. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en donde el proceso es un proceso en lotes y comprendiendo además:

30

agitar los reactantes en un primer reactor hasta obtener una conversión de 10 a 50%;

manteniendo los reactantes en el primer o un segundo reactor sin agitación hasta que se alcanza una conversión de 90% a 100%.

35 23. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en donde el proceso es un proceso continuo y comprendiendo los pasos de:

40 a) opcionalmente, calentar la mezcla de reacción en un reactor de tipo tubular en el cual la conversión fraccional de monómero a la salida es numéricamente alrededor del doble o mayor que la fracción de masa del ACI en la alimentación (con respecto al monómero total);

b) calentar la mezcla de reacción en un reactor continuo de tanque agitado con conversión de salida entre 10 y 50% en peso; y

45 c) calentar en un reactor de tipo tubular en el cual la conversión a la salida está entre 60 y 100% en peso.

24. El proceso según la reivindicación 23, en donde el paso (a) se omite y el primer intermediario preferido en el paso (b) es alimentación fresca.

50 25. El proceso según la reivindicación 23 o la reivindicación 24, en donde el segundo reactor de tipo tubular es un reactor de flujo tapón vertical alimentado en el fondo.

26. Un copolímero en bloque, comprendiendo:

55 un bloque de un copolímero de estireno y un anhídrido cíclico insaturado; y

un bloque de estireno que tiene una longitud entre 100 y 2000 unidades monoméricas, en donde

60 la polidispersidad está entre 1.2 y 3.0.

27. El copolímero en bloque según la reivindicación 26, en donde la longitud del primer bloque está entre 1 y 720 unidades monoméricas.

65 28. El copolímero en bloque según la reivindicación 27, en donde el primer bloque comprende un copolímero aleatorio de estireno y un anhídrido cíclico insaturado que tiene una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas.

ES 2 333 418 T3

29. El copolímero en bloque según la reivindicación 28, en donde el primer bloque tiene algún grado de carácter alternado dado por las razones de reactividad de los monómeros.

30. La composición según la reivindicación 28 o la reivindicación 29, en donde el bloque de poliestireno contiene un nitrógeno terminal de un solo tipo químico unido covalentemente.

31. El copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, en donde el anhídrido cíclico insaturado es anhídrido maleico o anhídrido itacónico.

32. El copolímero de bloque obtenible mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

33. Un método para la compatibilización de un termoplástico de ingeniería con un polímero termoplástico que es compatible o miscible con poliestireno, comprendiendo: el mezclado de los dos polímeros juntos en proporciones relativas con un copolímero en bloque de estireno y un monómero de anhídrido cíclico insaturado en un reactor, preferentemente un extrusor, en donde el copolímero en bloque está hecho por un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

34. Una composición de polímero termoplástico, comprendiendo:

(a) 1-98% en peso de un termoplástico de ingeniería que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con o ser compatibles con el copolímero en bloque de estireno y un anhídrido cíclico insaturado,

(b) 1-98% en peso de un polímero termoplástico con segmentos poliméricos compatibles o miscibles con el bloque de poliestireno del copolímero en bloque; y

(c) 1-20% en peso del copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32.

35. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 34, en donde

el grupo funcional del termoplástico de ingeniería se selecciona del grupo que consiste de amino (NH_2), amida (NH), carboxilo (COOH) e hidroxilo (OH), y el copolímero en bloque es un copolímero en bloque de estireno y anhídrido maleico.

36. La composición según la reivindicación 34 o la reivindicación 35, en donde el copolímero en bloque es obtenible mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

37. La composición de polímero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 37, en donde el peso molecular del copolímero en bloque de estireno-anhídrido maleico se encuentra dentro del intervalo de 10,000 y 200,000.

38. La composición de polímero termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 37, en donde el copolímero en bloque de estireno-anhídrido maleico comprende entre 0.1 y 18 por ciento en peso de anhídrido maleico.

39. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 38, en donde el polímero termoplástico de ingeniería es seleccionado del grupo que consta de: policarbonatos alifáticos o aromáticos, poliésteres, poliamidas, éter de polifenileno y mezclas de ellos.

40. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 39, en donde el polímero termoplástico es poliestireno de alto impacto o un copolímero en bloque de estireno y butadieno o un copolímero de estireno-metacrilato de metilo.

41. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 34 a 40, en donde

a) el termoplástico de ingeniería es una poliamida y el polímero termoplástico es éter de polifenileno, solo o en mezclas con poliestireno y/o poliestireno de alto impacto y/o copolímero en bloque de estireno-butadieno, o

b) el termoplástico de ingeniería es una poliamida y el polímero termoplástico es poliestireno de alto impacto y/o copolímero en bloque de estireno-butadieno; o

c) el termoplástico de ingeniería es un policarbonato aromático y el polímero termoplástico es poliestireno y/o poliestireno de alto impacto y/o copolímero en bloque de estireno-butadieno, o

d) el termoplástico de ingeniería es un tereftalato de polietileno y el polímero termoplástico es poliestireno y/o poliestireno de alto impacto y/o copolímero en bloque de estireno-butadieno, o

e) el termoplástico de ingeniería es un tereftalato de polibutileno y el polímero termoplástico es poliestireno y/o poliestireno de alto impacto y/o copolímero en bloque de estireno-butadieno.

ES 2 333 418 T3

42. Una composición de polímero termoplástico, comprendiendo:

(a) 40-98% en peso de un polímero termoplástico con segmentos de polímero compatibles o miscibles con el bloque de poliestireno de un copolímero en bloque de estireno-anhídrido maleico;

(b) 1-40% en peso de una carga que contiene grupos funcionales que muestran fuerte afinidad química o que pueden reaccionar con el grupo dicarboxílico del copolímero en bloque de estireno-anhídrido maleico; y

(c) 1-20% en peso de copolímero en bloque de estireno-anhídrido cíclico insaturado.

43. La composición según la reivindicación 42, en donde el copolímero en bloque de estireno-anhídrido cíclico insaturado está hecho por el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

44. La composición según la reivindicación 42 o la reivindicación 43, en donde el polímero termoplástico es poliestireno y/o poliestireno de alto impacto y/o un copolímero en bloque de de estireno-butadieno.

45. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 42 a 44, en donde la carga es fibra de vidrio.

46. Un método para hacer una composición de polímero, comprendiendo:

mezclar un polímero termoplástico compatible o miscible con poliestireno y una carga en proporciones relativas con un copolímero en bloque de estireno y un monómero de anhídrido cíclico insaturado, en un reactor, en donde el copolímero en bloque se hace de acuerdo con un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

47. El método según la reivindicación 46, en donde el reactor es un extrusor.