

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 920**

51 Int. Cl.:
C08F 2/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06795329 .9**

96 Fecha de presentación: **25.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1931716**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **COPOLÍMEROS REACTIVOS EN BLOQUE.**

30 Prioridad:
26.08.2005 US 711890 P
23.08.2006 US 508407

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

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 DE MEXICO C.P. 52000, MX**

72 Inventor/es:
**GONZÁLEZ MONTIEL, Alfonso;
FLORES SANTOS, Leticia y
SALDÍVAR GUERRA, Enrique**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 373 920 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros reactivos en bloque.

CAMPO DE LA INVENCION

5 [0001] La presente invención se relaciona con un procedimiento para hacer copolímeros en bloque que en dos o más bloques tienen un grupo funcional reactivo, por ejemplo, anhídrido, epoxi, amina, amida, hidroxilo o grupos ácidos, a través de polimerización por radicales libres en presencia de un radical libre estable, se relaciona también con una composición de una materia constituida por copolímeros en bloque que contienen uno o más monómeros reactivos en dos o más bloques, obtenidos por polimerización vía radicales libres, y con el uso de la composición de la materia como compatibilizador en el mezclado de polímeros.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

10 [0002] La elaboración de mezclas de polímeros representa una conveniente ruta para obtener materiales con mejor desempeño y mejores costos. Puesto que la mayoría de pares poliméricos son inmiscibles se requiere una estrategia de compatibilización para obtener la máxima sinergia de sus propiedades. Esta estrategia es, por lo general más económica y menos tardada que el desarrollo de nuevos monómeros y o nuevas vías de polimerización que constituyan la base de nuevos materiales poliméricos. Una ventaja adicional de las mezclas de polímeros es que puede lograrse una amplia gama de propiedades tan sólo con cambiar la composición de la mezcla. La compatibilización de las mezclas de polímeros puede lograrse mediante el uso de compatibilizadores, especies moleculares que en las mezclas de polímeros heterogéneos presentan actividades de interfaz. Por lo general, las cadenas de un compatibilizador tienen una estructura de bloques, un bloque constitutivo miscible con un componente de la mezcla y un segundo bloque miscible con el otro componente de la mezcla. Otra opción de compatibilización es la adición de un polímero reactivo, miscible con un componente de la mezcla y reactivo frente a grupos funcionales que estén unidos al segundo componente de la mezcla, lo que da lugar a la formación "in situ" de copolímeros de injerto o de bloque. Esta técnica tiene algunas ventajas con respecto a la adición de los copolímeros de injerto o de bloque ya obtenidos. Comúnmente, los polímeros reactivos pueden obtenerse por copolimerización vía radicales libres o por injerto por fusión de grupos reactivos en cadenas poliméricas químicamente inertes. Por otra parte, los polímeros reactivos sólo generan copolímeros de injerto o de bloque en el punto en el que se necesita, es decir, en la interfaz de una mezcla de polímeros inmiscibles.

15 [0003] Fue rápido el desarrollo exitoso de compatibilizadores que permiten obtener compósitos de poliolefinas, como polipropileno y minerales, vidrio y/o termoplásticos polares, que tienen excelentes propiedades físicas. A principio de la década de los 70 se disponía de compatibilizadores constituidos por polipropileno modificado con derivados del ácido maleico, para la fabricación de materiales poliolefinicos compuestos. La entidad de anhídrido maleico de estos compatibilizadores se hace reaccionar con aminas nucleofílicas y grupos funcionales hidroxilo en poliamidas, poliésteres y policarbonatos y con amino silanos utilizados para modificar la superficie de las fibras de vidrio y otras cargas minerales.

20 [0004] Los intentos realizados para dar una solución análoga a otro importante grupo de polímeros de hidrocarburos, los polímeros estirénicos, no han sido satisfactorios. La modificación del poliestireno con derivados maleicos se da aleatoriamente en la cadena de poliestireno y no está localizada en los extremos de la cadena como en el caso del polipropileno. Del mismo modo, la copolimerización del monómero de estireno y el anhídrido maleico produce un copolímero alternante y la copolimerización del estireno con otros monómeros reactivos nucleófilos es aleatoria a lo largo de la cadena de poliestireno. Estos compatibilizadores candidato contienen grupos funcionales que son reactivos con los nucleófilos presentes en los termoplásticos polares y las cargas modificadas con aminas, por lo tanto interactúan con la fase polar de los compósitos (por ejemplo, vidrio, minerales y o polímeros termoplásticos polares) y producen en ciertos casos dispersiones más uniformes entre un material y otro. Sin embargo, debido a que la arquitectura de estos compatibilizadores candidato es aleatoria, no existen dominios separados y por lo tanto no hay ningún dominio que sea compatible con la fase estirénica del compósito y sea suficientemente grande para enlazar la cadena con el poliestireno en el compósito. En consecuencia, aun con una mejor dispersión entre las fases, no se logra la mejora requerida en las propiedades físicas de la aleación y de hecho algunas veces hay incluso una degradación de las propiedades físicas en comparación con un aleación igual que no contenga el compatibilizador (Dong, C. *et al.*, Polymer, 1996, 37,14,3055-3063; Chang, F., *et al.* Polym. Eng. Sci., 1991, 31, 21, 1509-1519; Jannasch, P. *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 1995, 58, 753-770).

25 [0005] La estrategia que fue exitosa con los compósitos de pliolefinas y no con los de poliestireno, fue estudiada y reportada por Fumio Ide (Ide, F., *et al.*, J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18, 4, 963-74). Como se menciona en la publicación

de patente de los EE.UU. Núm. 2005/004310 A1, los investigadores confirmaron que la presencia de grupos funcionales reactivos, como el anhídrido maleico, eran necesarios en los compatibilizadores pero no suficientes para obtener una buena compatibilización. Además de esto, la ubicación de los grupos funcionales nucleofílicos reactivos dentro de la arquitectura del polímero compatibilizador había sido aleatoria. Los materiales compatibilizadores que presentan una estructura de copolímero en bloque en el cada uno de los bloques es termodinámicamente compatible con uno de los dos materiales poliméricos que se van a mezclar, funcionan mejor como compatibilizadores que sus contrapartes, los copolímeros aleatorios (publicación de patente de los EE.UU. 2004/0077788A1). Se han preparado copolímeros en bloque de estireno bien definidos que contienen grupos reactivos y se han utilizado como compatibilizadores reactivos, pero éstos tienen, por lo general, desventajas importantes como: i) complejas técnicas de síntesis, ii) la presencia de entidades inestables y corrosivas y iii) la adición de un polímero ajeno con diferentes propiedades químicas y físicas (Park, C., *et al.*, *Polymer*, 2001, 42, 7465-7475; patente de los Estados Unidos Núm. 6417274 B1; Koulouri, E.G., *et al.*, *Macromolecules*, 1999, 32, 6242-6248).

[0006] Con el fin de obtener copolímeros en bloque bien definidos destinados a utilizarse como compatibilizadores, se han hecho algunas aproximaciones y una de éstas es el uso de procedimientos de polimerización viva. Los procedimientos de polimerización viva, en la cual se suprimen o se reducen significativamente las reacciones de terminación, permiten la formación de copolímeros en bloque ya que la vida de cada cadena individual se prolonga en periodos comparables con la duración del procedimiento (minutos u horas). Es posible producir copolímeros en bloque con grupos funcionales por medio de polimerización aniónica pero esta técnica tiene algunas limitaciones en la aplicación práctica general. Por un lado requiere condiciones de alta pureza en los monómeros porque las huellas de humedad destruyen el catalizador y en muchos monómeros es difícil de controlar ya que se requieren temperaturas excesivamente bajas. Tampoco es práctica la polimerización de los monómeros que tiene grupos funcionales porque el catalizador puede destruirse por la presencia de varios grupos funcionales. En consecuencia, la aplicación de industrial de esta técnica se limita a pocos monómeros y deja fuera monómeros funcionales de importancia tecnológica.

[0007] Debido a las limitaciones del procedimiento de polimerización aniónica, hay una técnica más prometedora para producir copolímeros en bloque con una amplia gama de monómeros que tiene como base la polimerización viva o casi viva por radicales libres. Esto puede lograrse agregando, en un procedimiento estándar de polimerización por radicales libres, un agente químico que reduce el grado de reacciones de terminación irreversibles o transferencia de cadenas e imparte a la polimerización un carácter de viva o casi viva, la cual también se denomina "polimerización controlada" o polimerización por radicales libres controlada". Existen varias formas de obtener este comportamiento (Sawamoto, *et al.*, *Chem. Rev.* 2001, 101, 3689-3745), pero la mayoría de ellas son limitadas en la práctica industrial porque requieren agentes químicos que no se encuentran fácilmente en el mercado. Entre estas técnicas hay una que es especialmente útil y para la cual los agentes químicos requeridos sí existen en el mercado. Esta técnica es una polimerización por radicales libres casi viva controlada por nitróxidos (polimerización por radicales mediada por nitróxidos, *nitroxide mediated radical polymerization* o NMRP por sus siglas en inglés) y sus derivados (como las alcoxiaminas, patente de los Estados Unidos Núm. 6,455,706 B2, que actúan como radicales libres estables que bloquean los radicales libres y la propagación polimérica y los desbloquean en forma rápida y reversible que permiten cortos periodos de propagación a través de etapas de adición de monómeros (patente de los Estados Unidos Núm. 5,401,804: EP 0 869 137 A1; patente de los Estados Unidos Núm. 6,258,911 B1; patente de los Estados Unidos Núm. 6,262,206 y patente de los Estados Unidos Núm. 6,255,448 B1).

[0008] La polimerización por radicales mediada por nitróxido o NMRP, se ha utilizado para preparar copolímeros dibloque empleados como aditivos para formular composiciones de aceites lubricantes, según lo reporta Visger, *et al.* (patente de los Estados Unidos Núm. 6,531,547 B1) y recientemente se ha utilizado como una técnica para obtener copolímeros dibloque puros que pueden funcionar como compatibilizadores en mezclas de polímeros. La publicación de solicitud de patente de los EE.UU. Núm. 2005/0004310, presentada por Hong, *et al.*, expone la compatibilización de una mezcla de polímero estirénico y poliamidas o polímero estirénico y vidrio, en la que se utilizan dibloques de estireno y un bloque estirénico reactivo. La técnica reportada incluye la purificación del primer bloque sintetizado (diluir con THF, adicionar metanol o agua/metanol y secar) antes de adicionar el segundo monómero, con la finalidad de obtener un bloque de poliestireno puro. Una variante de este enfoque, que se ha aplicado con resultados satisfactorios en mezclas de polifenilén éter y poliamida, (patente de los Estados Unidos Núm. 6,765,062 B2); es la síntesis de polímeros con grupos terminales funcionales mediante alcoxiamina funcional (patente de los Estados Unidos Núm. 6,566,468 B1; publicación de los EE.UU. Núm. 2004/0049043A1). Este enfoque requiere un agente controlador especial que tiene grupos funcionales epoxi y que al parecer no está disponible en el mercado y es más costoso que los agentes controladores simples como el TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) o sus derivados. Otro enfoque de la síntesis de copolímeros en bloque puros consiste en aprovechar la polimerización alternante natural de ciertos monómeros como el anhídrido maleico y el estireno en presencia de un nitróxido, con el fin de controlar el peso molecular y la polidispersidad,

tal como se describe en la publicación de solicitud de patente de los EE.UU. Núm. 2004/0077788A1, de la cesionaria de la presente, titulada Block Copolymers Containing Functional Groups (Copolímeros en bloque que contienen grupos funcionales), la cual se considera parte de la presente, como referencia.

5 **[0009]** Compatibilizadores reactivos descritos en la técnica anterior como satisfactorios son los polímeros en bloque que tienen como base los copolímeros que consisten de un bloque reactivo y un bloque no reactivo o en casos especiales, sólo un monómero reactivo en el extremo de la cadena polimérica. Sin embargo, para obtener bloques puros, se requiere una etapa intermedia de purificación, por ejemplo, evaporación de disolventes, precipitación y evaporación, y esta etapa de purificación aumenta el costo del procedimiento. Sólo en casos en los que los monómeros generan de manera natural una composición alternante, como en el caso del estireno y el anhídrido maleico, se forman bloques como consecuencia de la reactividad para los que no se necesita una etapa de purificación. En consecuencia, existe la necesidad de mejoras en el campo de los compatibilizadores.

10 **[0010]** EUN-SOO PARK, MAL-NAM KIM, IK-MO LEE, HAN SUP LEE, JIN-SAN YOON: "Living radical copolymerization of styrene/maleic anhydride" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 38, no. 12, 18 de mayo de 2000, páginas 2239-2244, describe la copolimerización de estireno/anhídrido maléico (MA) llevada a cabo utilizando peróxido de benzoilo (BPO) y 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO). Se concluye que la copolimerización de estireno/MA procede de forma más rápida y rinde productos con mayor peso molecular en comparación con la homopolimerización de estireno.

15 **[0011]** US 2005/004.310 describe una composición compuesta (composito) que comprende el producto de reacción de una mezcla de un polímero estirénico, un componente polar que tiene grupos funcionales nucleofílicos y un compatibilizador que comprende un residuo de un nitróxido utilizado para regular la polimerización del compatibilizador, un residuo de un iniciador radicalario utilizado para iniciar la polimerización del compatibilizador, y una fracción monomérica polimerizada que tiene al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con los grupos funcionales nucleofílicos presentes en el componente polar del composito a la temperatura a la que los componentes del composito se mezclan.

20 **[0012]** EP 0 945 474 describe un procedimiento para preparar un copolímero de bloque, particularmente cuando el copolímero de bloque comprende un bloque de un poli(vinilo aromático) y un bloque de un poli(vinilo aromático-coacrílico).

25 **[0013]** BERT KLUMPERMAN: "Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions" POLYMER CHEMISTRY, 11 de enero de 2010, discute un posible mecanismo de la copolimerización de estireno y anhídrido maléico.

30 **[0014]** LESSARD B.; MARIC M.: "One-step poly(styrene- alt- maleic anhydride)-block-poly(styrene) copolymers with highly alternating styrene/maleic anhydride sequences are possible by nitroxide-mediated polymerization" MACROMOLECULES, vol. 43, no. 2, 13 de marzo de 2009, está dirigido a copolímeros de bloque de estireno y anhídrido maléico con secuencias de estireno/anhídrido maléico altamente alternantes.

35 **[0015]** US 5,610,250 enseña un procedimiento de polimerización para formar un polímero con una conversión elevada de monómero a polímero y una estrecha polidispersidad, donde dicho polímero está comprendido de un fragmento de iniciador de radicales libres enlazado covalentemente a un extremo y un compuesto de radicales libres estable enlazado covalentemente al otro extremo del polímero.

40 **[0016]** US 6.262.206 describe una composición polimerizable, que comprende un oligómero o monómero etilénicamente insaturado y un compuesto iniciador preparado a partir de un radical libre.

[0017] Sin embargo, también a la vista de estas descripciones todavía existe la necesidad de mejoras en el campo de los compatibilizadores.

RESUMEN DE LA INVENCION

45 **[0018]** La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un copolímero en bloque que tiene un primer bloque con grupos funcionales aportados por un monómero acrílico, en el que no lleva a cabo una etapa de purificación posterior a la polimerización del primer bloque, de tal manera que intencionalmente se deja en el producto de reacción de la primera etapa, una cantidad de monómero residual sin reaccionar, que tiene grupos funcionales. Un segundo bloque se añade al primer bloque para formar el copolímero en bloque. De preferencia, el segundo bloque se polimeriza a partir de al menos un monómero vinílico y el monómero residual sin reaccionar que tiene grupos funcionales. Por lo tanto, los grupos funcionales se adicionan al segundo bloque y también al primer bloque, con lo cual se descubrió un copolímero en bloque que tiene un buen desempeño como compatibilizador.

[0019] En una modalidad, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un copolímero en bloque, que incluye las siguientes etapas: hacer reaccionar un monómero acrílico, que tiene grupos funcionales, con uno o más monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable para formar un producto de reacción, en donde el producto de reacción incluye monómero acrílico sin reaccionar, y hacer reaccionar uno o más monómeros vinílicos con el producto de reacción para formar un segundo bloque, en donde el segundo bloque incorpora el monómero acrílico residual sin reaccionar.

[0020] En una modalidad, la presente invención proporciona un copolímero en bloque que tiene una composición que incluye un primer bloque, el cual contiene unidades monoméricas de un monómero acrílico con grupos funcionales y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque que contiene unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico con grupos funcionales procedente del primer bloque. En una modalidad preferida, el copolímero en bloque está adaptado para utilizarse como compatibilizador en mezclas de materiales, en particular, en mezclas de polímeros termoplásticos.

[0021] En contraste con los compatibilizadores constituidos por los copolímeros en bloque descritos en la técnica anterior, los inventores de la presente descubrieron inesperadamente que los copolímeros en bloque impuros, como los de la presente invención (en los que está presente al menos un tipo de monómero acrílico reactivo en el primero y en el segundo bloque, puesto que los monómeros que quedan de la síntesis del primer bloque no se eliminan y se incorporan en el segundo bloque), pueden funcionar con eficiencia como compatibilizadores reactivos de las mezclas de polímeros termoplásticos. En una modalidad, la presente invención proporciona la siguiente composición de mezcla que es típica de las composiciones en mezcla para las cuales los copolímeros de la invención funcionan como compatibilizadores.

[0022] Una composición de mezcla típica de la invención contiene aproximadamente 1 a 98 % en peso de un primer polímero termoplástico, que tiene grupos funcionales seleccionados a partir del grupo formado por amino, amida, imida, carboxilo, carbonilo, éster carbonato, anhídrido, epoxi, sulfuro, sulfonil, sulfonil, sulfhidril, ciano e hidroxilo, entre aproximadamente 0.01 y 25% en peso de un copolímero en bloque que incluye un primer bloque que tiene unidades monoméricas de un monómero acrílico con grupos funcionales y unidades monoméricas de un monómero vinílico y un segundo bloque que tiene unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico con grupos funcionales procedente del primer bloque, y entre aproximadamente 1 a 98% en peso de un segundo polímero termoplástico, que es miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque y en donde el monómero acrílico tiene grupos funcionales que reaccionarían con los grupos funcionales en el primer polímero termoplástico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0023] Puede lograrse una mejor comprensión de la invención cuando la descripción detallada de las modalidades ejemplificativa se considere junto con los dibujos adjuntos que a continuación se describen.

[0024] La Figura 1 es un procedimiento esquemático de un procedimiento discontinuo según la presente invención.

[0025] La Figura 2 es un procedimiento esquemático de un procedimiento continuo según la presente invención.

[0026] La Figura 3 es una microfotografía de una composición de mezcla según la presente invención.

[0027] Las Figuras 4a y 4b son microfotografías de una composición de mezcla de la técnica anterior.

[0028] La Figura 5 es una microfotografía de una composición de mezcla según la presente invención.

[0029] La Figura 6 es una microfotografía de una composición de mezcla según la técnica anterior.

[0030] La Figura 7 es una microfotografía de una composición de mezcla según la técnica anterior.

[0031] Las Figuras 8a y 8b son microfotografías de una composición de mezcla según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES EJEMPLIFICATIVAS

[0032] La presente invención proporciona un procedimiento, un copolímero en bloque obtenido por el procedimiento, en el cual la composición, la microestructura y el peso molecular del copolímero se controlan cuidadosamente, y las aplicaciones del copolímero en bloque como un compatibilizador. El término "microestructura" se refiere a la secuencia o configuración detallada de las unidades de cada uno de los monómeros en una cadena polimérica promedio o típica. El término "composición" se refiere a la cantidad relativa promedio total de monómeros en las cadenas poliméricas, la cual

puede expresarse en peso o en moles. En particular, una modalidad de la invención comprende copolímeros en bloque que tienen un primer bloque de un copolímero aleatorio con una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas y un segundo bloque que incorpora monómeros residuales que quedaron de la polimerización del primer bloque y uno o más monómeros adicionales, en donde el segundo bloque tiene una longitud entre 100 y 2000 unidades monoméricas.

5 **[0033]** Puede hacerse un copolímero en bloque según la presente invención mediante un procedimiento en dos etapas que consiste en: (1) hacer reaccionar un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o más monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable para formar un producto de reacción, en donde el producto de reacción incluye monómero acrílico residual sin reaccionar, y (2) hacer reaccionar uno o más monómeros vinílicos con el producto de reacción de la etapa uno para formar un segundo bloque, en donde el segundo
10 bloque incorpora el monómero acrílico residual sin reaccionar. Los monómeros se polimerizan mediante un radical libre estable y un iniciador de radicales libres tradicional o una alcoxiamina y en una segunda etapa se adicionan monómeros y opcionalmente más iniciador. Como opción, pueden utilizarse disolventes en cada una de las etapas.

[0034] El producto de reacción de la primera etapa incluye un primer bloque que es un copolímero del monómero acrílico y uno o más monómeros vinílicos y una cantidad del monómero acrílico que no se polimerizó. En la segunda
15 etapa, uno o más monómeros vinílicos se polimerizan con el monómero acrílico que quedó de la primera etapa para adicionarse al primer bloque y formar el segundo bloque del copolímero en bloque. Una porción inicial del primer bloque puede que tienda a tener una mayor proporción del monómero acrílico porque el monómero acrílico puede agotarse antes de que se forme una porción final del segundo bloque por polimerización del o los monómeros vinílicos en la casi ausencia de monómero acrílico.

20 **[0035]** El copolímero en bloque de la presente invención tiene varias aplicaciones, una de las cuales es la de compatibilizador para preparar mezclas de diferentes materiales, por ejemplo, de dos diferentes termoplásticos o un termoplástico y vidrio o arcilla, que de otra forma serían completamente inmiscibles. Los compatibilizadores usados en el pasado para las mezclas eran casi siempre un copolímero en bloque con un primer bloque compatible con un primer material y un segundo bloque compatible con un segundo material, en donde el primero y el segundo bloques estaban
25 prácticamente puros. Los inventores de la presente descubrieron de manera inesperada que un copolímero en bloque que tiene un segundo bloque relativamente impuro, en el que el segundo bloque incluye monómero usado en el primer bloque, funcionan bien.

SÍNTESIS QUÍMICA DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE

30 **[0036]** En una primera etapa, un monómero acrílico que tiene grupos funcionales se copolimeriza en un reactor con al menos un monómero vinílico, utilizando un iniciador de radicales libres y un radical libre estable, lo cual forma un primer bloque en el reactor. La reacción se lleva a cabo de tal manera que al término de la primera etapa queda una cantidad residual de monómero acrílico sin reaccionar, por lo que el primer bloque se mezcla con el monómero acrílico residual sin reaccionar. Puede utilizarse un disolvente en la primera etapa si se considera necesario. En el mismo reactor o en un reactor diferente, se hace reaccionar al menos un monómero vinílico con el primer bloque y el monómero acrílico
35 residual sin reaccionar para añadir un segundo bloque al primer bloque y formar un copolímero en bloque que tiene al menos un primero y un segundo bloques. El primer bloque por lo general contiene más grupos funcionales aportados por el monómero acrílico que el segundo bloque, pero el segundo bloque tiene algunos grupos funcionales porque el monómero acrílico residual sin reaccionar procedente de la primera etapa se adicionó a la cadena polimérica del segundo bloque.

40 **[0037]** El producto de reacción de la primera etapa incluye un copolímero del monómero acrílico y el o los monómeros vinílicos, el cual comprende el primer bloque del copolímero en bloque con grupos funcionales y una cantidad variable de monómeros sin reaccionar, incluido el monómero acrílico que no se polimerizó. La cantidad de monómero acrílico con grupos funcionales incorporado en el primer bloque y contenido en los monómeros residuales, puede calcularse mediante un software comercial como el POLYRED (un paquete abierto para el análisis y diseño por computadora de sistemas de polimerización en desarrollo, en el Laboratorio de Ingeniería y Reacciones de Polimerización de la
45 Universidad de Winsconsin). En general, la composición del copolímero constituido por el primer bloque, dependerá de la composición inicial, la conversión final y las relaciones de reactividad (para una definición de relaciones y valores de reactividad de una diversidad de pares de monómeros, véase J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, cuarta edición, John Wiley and Sons, Inc. II/181). La cantidad de monómero acrílico funcional en los monómeros residuales puede determinarse de manera experimental mediante técnicas analíticas comunes como cromatografía de gases, resonancia magnética nuclear (RMN) o cualquier técnica que permita la cuantificación de un monómero en una mezcla de monómeros. Si durante la primera etapa se utiliza disolvente, se debe tomar en cuenta la
50 cantidad de disolvente para corregir el por ciento en peso determinado (% p) de un monómero particular en la mezcla

remanente de monómeros sin reaccionar. Si la técnica puede cuantificar todas las especies contenidas en el producto de reacción de la primera etapa (RMN, por ejemplo), entonces puede cuantificar la cantidad de monómero acrílico funcional en los monómeros residuales (moléculas de monómero acrílico funcional*100/(cantidad total de moléculas de monómeros) y la cantidad de monómero acrílico funcional incorporado en el polímero (moléculas de monómero acrílico funcional en el polímero*100/cantidad total de moléculas de monómero en el polímero).

[0038] Los monómeros residuales del primer bloque contienen al menos 1% p/p del monómero acrílico con grupos funcionales, pero con mayor preferencia en el intervalo de 5 a 95% p/p y con la máxima preferencia en el intervalo de 5 a 85% p/p. En la segunda etapa, uno o más monómeros vinílicos se copolimerizan con el monómero acrílico y otros monómeros que quedan de la primera etapa y se adicionan al primer bloque para formar el segundo bloque del copolímero en bloque. La cantidad de monómero acrílico funcional en el segundo bloque dependerá de la concentración del monómero acrílico residual funcional en los monómeros residuales del primer bloque, en la primera conversión del bloque y de la cantidad de monómeros adicionados en la segunda etapa. La composición del segundo bloque en diferentes conversiones también puede calcularse con el software comercial POLYRED, que incluye el cálculo de tres o más monómeros que están implicados en la polimerización del segundo bloque. La concentración preferida del monómero acrílico con grupos funcionales, en el copolímero en bloque, varía entre aproximadamente 0.5 y 70 por ciento en peso, pero con mayor preferencia en el intervalo de 0.5 a 50% p/p. La cantidad total de monómero acrílico funcional incorporado en el copolímero en bloque puede cuantificarse mediante técnicas como RMN.

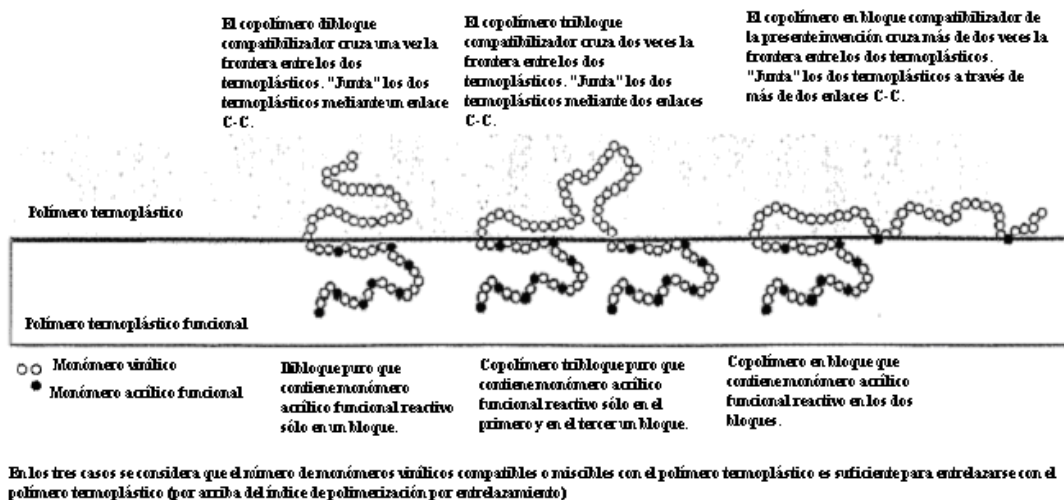
[0039] La síntesis de copolímeros en bloque mediante un procedimiento en el que el primer bloque no se purifica o no se ha convertido al 100% fue estudiada en 1994 por Georges *et al.* (patente de los Estados Unidos Núm. 5,401,804). Más recientemente, Visger, *et al.* (patente de los Estados Unidos Núm. 6,531,547B1) y Po, *et al.* (WO 2004/005361A1) expusieron la síntesis de copolímeros en bloque mediante un procedimiento que incluye la polimerización de al menos un monómero de vinilo aromático hasta que se obtiene un cierto grado de conversión (5 a 95% moles en el caso de Visger y 5 a 99% en el caso de Po) y luego adicionar un monómero derivado de ácido metacrílico (Po) o un monómero acrílico y opcionalmente monómeros vinílicos aromáticos adicionales (Visger). Po analizó la ventaja de no aislar el primer bloque en términos de eliminar la costosa fase de precipitación y recuperación del primer bloque polimérico. En contraste con la técnica anterior, en la presente invención un monómero acrílico funcional se polimeriza en el primer bloque (en lugar de un monómero vinílico aromático), con el fin de incorporar grupos reactivos (grupos epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida e hidroxilo) que se requieren en las diferentes aplicaciones descritas a continuación (por ejemplo, reaccionar con un polímero termoplástico funcional en mezclas poliméricas). En comparación con la técnica anterior, en la presente invención, la conversión de monómeros en el primer bloque y la cantidad de monómero acrílico funcional se calculan para garantizar la presencia del monómero acrílico residual funcional que se va a incorporar en bloques posteriores y no sólo como un medio para facilitar la siguiente etapa de polimerización evitando una etapa de purificación. En la presente invención, descubrimos de manera inesperada que la presencia de grupos reactivos en el segundo bloque, es útil para la aplicación de estos copolímeros en bloque como compatibilizadores para diferentes mezclas y compósitos. La presencia del monómero acrílico funcional en los bloques posteriores tiene al menos dos ventajas.

[0040] Una ventaja es que el monómero acrílico modifica la polaridad de los siguientes bloques para coincidir con la polaridad de uno de los componentes de la mezcla polimérica. La ventaja de utilizar monómeros acrílicos funcionales es que, en general, son más polares que monómeros como los monómeros vinílicos aromáticos y en la presencia de una cantidad controlada de monómeros acrílicos funcionales en el segundo y/o los bloques siguientes, pueden elevar la polaridad y mejorar su miscibilidad con diferentes materiales, por ejemplo, los polímeros termoplásticos.

[0041] Otra ventaja es que el caso de aplicaciones como los compatibilizadores de mezclas, los investigadores anteriores habían demostrado un mejor desempeño de los copolímeros dibloque puros con respecto a los copolímeros aleatorios. De este modo, la necesidad de una etapa de purificación para el primer bloque es un requisito para obtener buenos resultados (Stott, P., publicación de los EE.UU. Núm. 2005/004310 A1), a menos que los monómeros utilizados en la síntesis del primer bloque formaran estructuras como las de un bloque alternante, eliminando así la necesidad de una etapa de purificación (Saldivar, *et al.*, publicación de los EE.UU. Núm. 2004/0077788A1). Por el contrario, en el presente trabajo, los inventores de la presente descubrieron de manera inesperada que los copolímeros dibloque que no se purificaron después de que se sintetizó el primer bloque y que incluyen grupos reactivos funcionales tanto en el primero como en el segundo bloque o en bloques sucesivos, funcionan bien como compatibilizadores. Los inventores de la presente consideran que una de las posibles explicaciones de este comportamiento es que el segundo bloque (miscible con un polímero termoplástico no funcional) que contiene grupos funcionales reactivos (incorporados de los monómeros sin reaccionar de la primera etapa), tiene capacidad para unirse al polímero termoplástico reactivo en diferentes puntos, como se ilustra en la Ilustración 1, mejorando la interfaz de contacto entre un polímero termoplástico

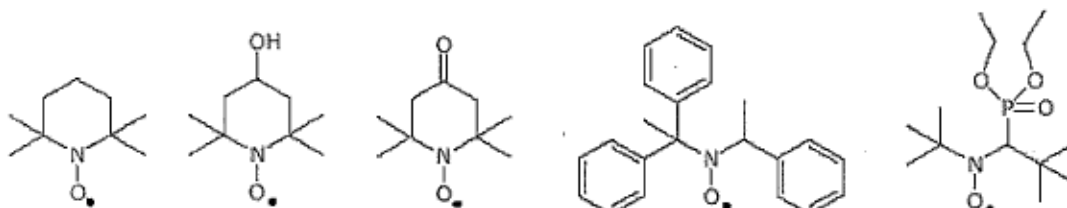
reactivo y uno no reactivo. (Véase, por ejemplo, una comparación entre el comportamiento de un dibloque frente a un tribloque, y la estructura estable formada por un tribloque en la publicación de Chin-An, *et al.*, *Macromolecules*, 1997, 30, 549-560). En el caso de copolímeros aleatorios, esta ventaja no siempre se obtiene ya que los grupos funcionales están distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena y probablemente el número de unidades monoméricas de monómeros vinílicos miscibles con el polímero termoplástico no es lo suficientemente grande para formar enlaces con el monómero termoplástico, y aunque se une fuertemente al polímero termoplástico funcional, su interacción con éste no es tan buena.

ILUSTRACIÓN 1



La Ilustración 1, es una representación esquemática de la estructura de un dibloque puro, un tribloque puro y un copolímero en bloque que contiene monómero acrílico funcional en los dos bloques, según la presente invención.

[0042] Un radical libre estable preferido que se utiliza en el procedimiento de la invención contiene el grupo ●O-N< y se selecciona entre la familia de compuestos radicales nitroxilo. Los ejemplos típicos de compuestos radicales nitroxilo incluyen, entre otros,



[0043] Otros compuestos de la familia incluyen los que se mencionan en la patente de los Estados Unidos Núm. 4,521,429, cedida a Solomon *et al.*, WO2004014926(A3), cedida a Couturier, Jean Luc, *et al.* US2003125489, cedida a Nesvadba Peter, *et al.*, US2001039315, cedida a Nesvadba Peter, *et al.* En casos en los que se polimerizan cantidades mayores de monómero metacrílico, se prefieren nitroxidos como terbutil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitroxido o terbutil-1-fenil-2-metilpropil nitroxido.

[0044] Los iniciadores de radicales libres preferidos para utilizarse en el procedimiento de la invención, incluyen compuestos peróxido y azo. Los ejemplos típicos incluyen, entre otros, 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo), peróxido de dibenzoilo (BPO), teramilperoxi-2-etilhexanoato, terbutilperoxi-2-etilhexanoato, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano y terbutil peroxidietilacetato.

[0045] Aunque el método de polimerización por radicales mediada por nitroxido se menciona aquí de manera

específica para preparar los compatibilizadores de la presente invención, los expertos en la técnica observarán que puede utilizarse cualquiera de los otros métodos muy conocidos de polimerización por radicales, denominados polimerización "viva", "seudoviva" o "controlada". Estos métodos de polimerización por radical libre estable incluyen la presencia de especies que terminan las cadenas de manera reversible por: i) escisión hemolítica reversible de especies covalentes, ii) formación reversible de radicales hipervalentes persistentes y iii) transferencia degenerativa. (Moad, G.; Solomon, D., The Chemistry of Radical Polymerization 2ª edición, Elsevier, UK, 2006, capítulo 9; Controlled Radical Polymerization, Matyjaszewski, K. editor, American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, Capítulo 1; Sawamoto, *et al.*, Chem. Rev. 2001, 101, p. 3691). Estos métodos incluyen, entre otros, *iniferters*, *iniferters* organosulfurados, reacciones de transferencia reversible adición-fragmentación (RAFT), polimerización por radicales centrados en azufre, polimerización por radicales de transferencia de átomos (ATRP), polimerización por radicales de transferencia de átomos inversa (ATRP inversa), polimerización por radicales vía complejos metálicos, polimerización por radicales centrados en oxígeno, polimerización por transferencia de yodo, polimerización vía teluros, polimerización vía estibina. Cualquiera de estos métodos puede usarse para producir una polimerización por radical libre estable, según la presente invención.

[0046] En la presente invención, uno de los monómeros es un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y que se adiciona durante la primera etapa. Los monómeros acrílicos contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono con doble enlace y unidos directamente al carbono del carbonilo (C=C-CO-). Los grupos funcionales contenidos en los monómeros acrílicos incluyen, entre otros, grupos epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida e hidroxilo. Los monómeros acrílicos preferidos que tienen grupos funcionales incluyen: metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo.

[0047] En la presente invención, se adicionan uno o más monómeros vinílicos en la primera etapa y en la segunda etapa del procedimiento de polimerización. Un monómero vinílico es un compuesto que tiene un grupo vinilo C=C-. Ejemplos de monómeros vinílicos son: estireno, estirenos sustituidos, etileno, isopreno, isobutileno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, acrilatos sustituidos, metacrilatos sustituidos, acrilonitrilo, N-fenil maleimida, N-ciclohexil maleimida, anhídrido maleico. Los monómeros vinílicos preferidos en la primera etapa incluyen estireno, estirenos sustituidos, acrilatos, metacrilatos, acrilatos sustituidos y metacrilatos sustituidos. Los monómeros vinílicos preferidos para la segunda etapa incluyen estireno, estirenos sustituidos, acrilonitrilo, maleimidias sustituidas N-aromáticas, maleimidias N-alquil sustituidas, anhídrido maleico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilatos alquil sustituidos, acrilatos aril sustituidos, metacrilatos alquil sustituidos, metacrilatos aril sustituidos y metacrilato de 2-hidroxietilo.

[0048] En una modalidad, el monómero acrílico funcional se selecciona a partir del grupo formado por metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-hidroxietilo, ácido acrílico y metacrilato de 2-dietilaminoetilo, y el monómero vinílico utilizado en la primera etapa es estireno. En una modalidad, los monómeros vinílicos en la segunda etapa se pueden seleccionar, en forma no limitativa, entre el grupo formado por estireno, N-fenil maleimida, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo.

[0049] En una modalidad preferida, el monómero acrílico funcional es metacrilato de glicidilo.

[0050] En una modalidad preferida, el estireno se usa como monómero vinílico en la segunda etapa.

[0051] En una modalidad específica, el monómero vinílico en la segunda etapa incluye maleimidias N-aromáticas sustituidas o maleimidias N-alquil sustituidas.

[0052] En una modalidad específica, el monómero vinílico en la segunda etapa se selecciona a partir del grupo formado por estireno, estirenos sustituidos, acrilonitrilo, maleimidias sustituidas N-aromáticas, maleimidias N-alquil sustituidas, anhídrido maleico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilatos alquil sustituidos, acrilatos aril sustituidos, metacrilatos alquil sustituidos, metacrilatos aril sustituidos y metacrilato de 2-hidroxietilo.

[0053] En una modalidad específica, el monómero acrílico se selecciona a partir del grupo formado por metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo.

[0054] En una modalidad específica, los monómeros vinílicos de la primera etapa se seleccionan a partir de un grupo formado por estireno, estirenos sustituidos, acrilatos sustituidos y metacrilatos sustituidos.

[0055] En una modalidad específica, el monómero acrílico se selecciona a partir del grupo formado por monómeros acrílicos funcionales que tienen grupos epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida e hidroxilo.

[0056] En una modalidad específica, el o los monómeros en la segunda etapa, es estireno.

[0057] En una modalidad más específica, el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo y el monómero vinílico usado

en la primera etapa es estireno.

[0058] En una modalidad más específica, el monómero acrílico es ácido acrílico y el monómero vinílico en la primera etapa es estireno.

5 **[0059]** En una modalidad más específica, el monómero acrílico es metacrilato de 2-hidroxietilo y el monómero vinílico en la primera etapa es estireno.

[0060] En una modalidad más específica, el monómero acrílico es metacrilato de 2-dietilaminoetilo y el monómero vinílico en la primera etapa es estireno.

[0061] En una modalidad más específica, el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo, el monómero usado en la primera etapa es estireno y los monómeros vinílicos usados en la segunda etapa son estireno y N-fenilmaleimida.

10 **[0062]** En una modalidad más específica, el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo, el monómero vinílico usado en la primera etapa es estireno y los monómeros vinílicos usados en la segunda etapa son estireno, N-fenilmaleimida y metacrilato de metilo.

15 **[0063]** En otra modalidad más específica, el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo, el monómero vinílico usado en la primera etapa es estireno y los monómeros vinílicos usados en la segunda etapa son estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

[0064] En la presente invención, la proporción de monómero acrílico funcional en la primera etapa está en el intervalo aproximado de 0.1 a 98 por ciento en peso, con mayor preferencia en el intervalo aproximado de 5 a 95 por ciento en peso.

20 **[0065]** En la presente invención, el producto de reacción de la primera etapa contiene monómeros residuales sin reaccionar. Los monómeros residuales del primer bloque contienen al menos 1% p/p del monómero acrílico con grupos funcionales, pero con mayor preferencia el contenido está en el intervalo de 5 a 95% p/p y con la máxima preferencia en el intervalo de 5 a 85% p/p. El porcentaje en peso o masa de un componente es el peso o masa del componente dividido entre el peso o masa de la mezcla que contiene el componente y se indica por % p/p o % en peso o peso %.

25 **[0066]** En casos en los que los monómeros no reaccionan con ácidos, éstos pueden usarse como promotores para reducir el tiempo de reacción. Los promotores incluyen, entre otros, ácidos fuertes, ácidos minerales, ácidos sulfónicos, arcillas ácidas, ácidos sulfónicos orgánicos, ácidos carboxílicos, sales de ácidos de cualquiera de estos ácidos y monoésteres de ácidos sulfurosos y sulfúricos.

[0067] Condiciones de procedimiento

30 **[0068]** Las condiciones de síntesis de la reacción de polimerización para obtener los copolímeros de la presente invención se describen a continuación. Puede emplearse el procedimiento en masa o en solución. Para el procedimiento en solución puede usarse cualquier disolvente que forme una solución con los monómeros iniciales, el iniciador y el radical libre estable o alcóxiamina. En los casos en los que se adiciona un disolvente durante la segunda etapa, puede usarse cualquier disolvente que forme una solución con el bloque inicial, los monómeros residuales y los monómeros adicionales. Los disolventes típicos incluyen hidrocarburos aromáticos o aromáticos sustituidos y también hidrocarburos alifáticos y alifáticos sustituidos. Si se usan, los disolventes preferidos son los aromáticos sustituidos, con mayor preferencia tolueno, xileno o etilbenceno o disolventes polares como acetona, cloroformo, acetato de etilo o agua. Si se usan, de preferencia, el disolvente está presente en cantidades aproximadas de 5 a 95% en peso con base en la mezcla de monómeros y disolvente.

40 **[0069]** Con un bajo porcentaje de disolvente, el procedimiento con disolvente es similar al procedimiento en masa, y el disolvente se usa principalmente para controlar la velocidad de reacción, para eliminar mejor el calor de reacción, disminuir la viscosidad y permitir composiciones más grandes de monómeros que no son miscibles en todas las proporciones (por ejemplo, estireno/anhídrido maleico o estireno/N-fenilmaleimida o estireno/archilamida) sin que se separen las fases. Se prefiere un porcentaje bajo de disolvente 10 a 30% en peso y con mayor preferencia 15 a 25% en peso con respecto a la mezcla de monómeros y disolvente. Un porcentaje de disolvente menor de aproximadamente 5% es casi como no utilizarlo y no se evidencian las ventajas de usar disolvente. Puede ser mejor cambiar a un procedimiento en masa en lugar de usar un porcentaje muy bajo de disolvente.

45 **[0070]** Con un alto porcentaje de disolvente, el procedimiento en solución es un procedimiento en solución típico que presenta una viscosidad mucho menor, menor velocidad de reacción así como un control más fácil de la temperatura y la eliminación del calor generado por la reacción de polimerización. El porcentaje alto de disolvente, de preferencia varía entre aproximadamente 60 y 95 por ciento en peso, con más preferencia entre aproximadamente 70 y 90% en peso y

con la máxima preferencia entre aproximadamente 75 y 88% en peso con respecto a la mezcla de monómeros y disolvente. Un mayor porcentaje de disolvente de aproximadamente 95% implica la producción de una cantidad demasiado pequeña de polímero y el procedimiento se vuelve ineficiente. Pueden usarse porcentajes de disolventes entre aproximadamente 30 y 60% aunque no se recomiendan, porque hay demasiada dilución para que ofrezcan la ventaja de la alta productividad de un procedimiento en masa y demasiada concentración para obtener los beneficios de la baja viscosidad de un procedimiento en solución típico.

[0071] Las temperaturas de procedimiento preferidas están en el intervalo aproximado de 70 a 180°C, pero con mayor preferencia en el intervalo aproximado de 90 a 170°C y con la máxima preferencia entre aproximadamente 110 y 130°C. Las temperaturas inferiores a 70°C aproximadamente, no permiten que el radical tipo nitróxido actúe como entidad polimérica viva que se bloquea y desbloquea, como se explicará con detalle más adelante, porque a estas temperaturas el radical tipo nitróxido anula el carácter "vivo" de la polimerización. Las temperaturas arriba de aproximadamente 200°C favorecen muchas reacciones secundarias y el carácter "vivo" de la polimerización también se anula en estas condiciones.

[0072] El iniciador normalmente se usa en una proporción aproximada de 1 parte de iniciador por aproximadamente 50 a 12,000 partes en moles de monómeros, con mayor preferencia aproximadamente 1 mol de iniciador por aproximadamente 100 a 3,000 moles de monómero y con la máxima preferencia aproximadamente 1 mol de iniciador por aproximadamente 100 a 1,500 moles de monómero. Las proporciones molares aproximadas de 1 parte de iniciador por menos de aproximadamente 50 partes de monómero producen un polímero de peso molecular muy bajo que por lo general no es muy bueno en aplicaciones relacionadas con la compatibilización de mezclas de polímeros.

[0073] Los iniciadores antes mencionados tienen vidas medias de unos cuantos minutos o menos, por lo general, menos de 10 minutos, a las temperaturas de procedimiento preferidas. La cantidad de radical libre estable (SFR, por sus siglas en inglés) con respecto al iniciador, de preferencia, está en el intervalo aproximado de 1 a 1.9 moles por mol de iniciador, con mayor preferencia, entre aproximadamente 1 y 1.6 moles por mol de iniciador. Las relaciones proporcionales entre SFR e iniciador menores a aproximadamente 1 mol de SFR por mol de iniciador inducen la pérdida del carácter vivo de la polimerización. Sin embargo, las relaciones proporcionales mayores de aproximadamente 1.9 moles de SFR por mol de iniciador pueden hacer demasiado lenta la reacción y hacer incosteable al procedimiento. También, pueden añadirse cantidades adicionales de iniciador en la segunda etapa de la polimerización.

[0074] Después de cargar los ingredientes, monómeros, iniciador y radical libre estable o una alcoxiamina en lugar del iniciador y nitróxido, en el reactor y calentar rápidamente hasta la temperatura apropiada, la mayor parte de las cadenas poliméricas iniciarán pronto la reacción, puesto que el iniciador se descompondrá muy rápido a la temperatura especificada. La iniciación casi simultánea de la mayor parte de las cadenas contribuirá a reducir la polidispersidad. También, poco después de la iniciación y de haber adicionado sólo una o unas pocas unidades monoméricas, cada cadena polimérica viva (en crecimiento o activa) quedará latente o inactiva (desactivación) después de haber sido bloqueada por el radical libre estable, el cual estará ligeramente en exceso con respecto al número de cadenas viva o en crecimiento. La cadena latente o inactiva permanecerá así durante algún tiempo hasta que el radical libre estable se libere otra vez (activación) y la cadena se vuelva activa o viva otra vez y pueda adicionar una o más unidades monoméricas hasta que se vuelva inactiva otra vez. El ciclo de estados activo-latente-activo-latente se repite varias veces hasta que ya no hay monómero para reaccionar o hasta que la temperatura baja a la mínima para la activación del radical libre estable o sea menos de 100°C para la mayoría de los radicales nitroxilo disponibles.

[0075] Las reacciones de terminación irreversible como las que se dan al acoplar reacciones entre dos cadenas vivas, se impiden debido a la baja concentración eficaz del polímero vivo. El procedimiento resultante es similar a un verdadero procedimiento vivo (por ejemplo, la polimerización aniónica) y por lo tanto, se considera casi vivo (también llamado "controlado"). Puesto que todas las cadenas crecen casi a la misma velocidad y se inician casi al mismo tiempo, la distribución de peso molecular tiende a ser estrecha con polidispersidad relativamente baja. Es bien sabido en la técnica que el grado de "vitalidad" de esta polimerización se puede medir por el grado de linealidad del crecimiento en peso molecular promedio en número con conversión y por el cambio de las curvas de la distribución de peso molecular hacia valores mayores a medida que la polimerización avanza.

[0076] Después de calentar de 1 a 10 horas, más común de 1 a 6 horas, se logra una conversión aproximada de 10 a 95%, más comúnmente de 40 a 85%. Hasta este punto, se ha formado un primer bloque de un copolímero aleatorio "pseudovivo", con o sin cierto grado de alternancia. En este punto, se adiciona una mezcla de uno o más monómeros vinílicos. Estos monómeros junto con los monómeros que quedan de la primera etapa constituirán el segundo bloque. Una vez que la solución se calienta otra vez, las cadenas seguirán creciendo debido a los ciclos repetitivos latente-vivo, adicionando unidades monoméricas del monómero residual (sin reaccionar) procedente de la primera etapa y también de

los monómeros adicionados en la segunda etapa, según su reactividad, hasta que todo el monómero se agota o la reacción se termina de alguna otra forma.

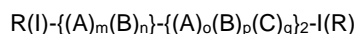
[0077] En el procedimiento descrito, la temperatura puede ser constante y fijarse en uno de los valores mencionados en las modalidades preferidas de la presente invención o se puede aumentar de manera gradual dentro del intervalo establecido en las modalidades preferidas de esta invención, con el fin de acelerar el agotamiento del monómero después de las etapas de conversión inicial.

ESTRUCTURA DE LOS COPOLÍMEROS EN BLOQUE

[0078] Los copolímeros en bloque según la presente invención tienen un primer bloque que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico con grupos funcionales y unidades monoméricas de un monómero vinílico y un segundo bloque que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico con grupos funcionales del primer bloque.

[0079] Dado el procedimiento de síntesis descrito en lo anterior y el hecho de que la relación proporcional de reactividades determina la composición instantánea de las cadenas poliméricas que se adicionan a la cadenas en crecimiento, cada bloque principal o porción del copolímero mostrará cierta variación en la composición, haciendo estrictamente de cada una de las porciones principales un copolímero en gradiente. De esta forma, estos bloques o porciones tendrán algo de carácter aleatorio así como algo de carácter de gradiente. El carácter que domine en cada bloque o porción dependerá de cuan diferentes sean las relaciones de reactividad y de la secuencia de adición de los monómeros durante la síntesis. También, el procedimiento de síntesis determinará la composición promedio de cada bloque o porción principal en la cadena del copolímero final. En caso de que los monómeros vinílicos adicionados en la segunda etapa tiendan a alternarse con los monómeros restantes de la primera etapa, la polimerización dará origen a un tribloque, ya que una vez que el monómero que tiende a alternar se agota, los otros monómeros seguirán y se homopolimerizarán o copolimerizarán.

[0080] Una composición típica de los copolímeros obtenidos es:



en donde,

R es el residuo de un nitróxido usado para regular la polimerización del compatibilizador;

I es el residuo de un iniciador de radicales usado para iniciar la polimerización o el grupo alquilo lábil unido originalmente al oxígeno del grupo nitróxido contenido en la alcoxiamina;

A es un monómero acrílico con grupos funcionales, B y C son monómeros vinílicos, iguales o diferentes;

m es un entero de 5 a 500;

n es un entero de 1 a 400;

o es un entero de 1 a 450; o es menor que m;

p es un entero de 0 a 350; p es menor que n; y

q es un entero de 1 a 900.

[0081] Considerando la composición de estos bloques o porciones principales del copolímero resultante final obtenido, una posible arquitectura tendrá: i) un bloque de copolímero A y B aleatorio en su mayor parte (con variación de composición), ii) una porción o bloque de copolímero en su mayor parte gradiente, que consiste de un terpolímero A, B y C (es posible que sólo A y C si el monómero B se agota durante la primera etapa) y iii) hacia el final de la segunda porción o bloque, la cadena consistirá sólo de un bloque de C y posiblemente A, que puede considerarse un bloque de por sí. En caso de que algo del monómero B permanezca después de la primera etapa, el segundo bloque o una porción será un copolímero en gradiente gradualmente enriquecido en C y menos enriquecido en B.

[0082] Pueden incluirse más monómeros en los copolímeros en bloque. Por ejemplo, si se adiciona un cuarto monómero D éter la síntesis del primer bloque, la estructura resultante incluirá monómero D en el primero y segundo bloques, en una concentración que depende de su concentración inicial y su reactividad. De este modo, la composición de este dibloque podría describirse como: $R(I)-\{(A)_m(B)_n(D)_r\}-\{(A)_o(B)_p(D)_t(C)_q\}-I(R)$ en donde r es un entero de 1 a 400 y t es un entero menor que r. Si el monómero D se adiciona durante la síntesis del segundo bloque, la estructura resultante incluirá D sólo en el segundo bloque. De este modo, la composición de este dibloque se podría describir como: $R(I)-\{(A)_m(B)_n\}-\{(A)_o(B)_p(C)_q(D)_t\}-I(R)$, en donde t es un entero de 1 a 400. En caso de que el monómero D tiende a alternarse

con los monómeros restantes de la primera etapa, la polimerización dará lugar a un tribloque debido a que el monómero D se agota, los otros monómeros seguirán y se homopolimerizarán o copolimerizarán.

[0083] Los grupos funcionales contenidos en los monómeros acrílicos pueden ser, entre otros grupos, epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida e hidroxilo. Los monómeros acrílicos preferidos que tienen grupos funcionales incluyen metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo.

[0084] Ejemplos de monómeros vinílicos son estireno, estirenos sustituidos, etileno, isopreno, isobutileno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, acrilatos sustituidos, metacrilatos sustituidos, acrilonitrilo, N-fenil maleimida, N-ciclohexil maleimida, anhídrido maleico. Los monómeros vinílicos preferidos en el primer bloque son estireno, estirenos sustituidos, acrilatos, metacrilatos, acrilatos sustituidos y metacrilatos sustituidos.

[0085] Los monómeros vinílicos preferidos en el segundo bloque son estireno, estirenos sustituidos, acrilonitrilo, maleimidias N-aromáticas sustituidas, maleimidias N-alquil sustituidas, anhídrido maleico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilatos alquil sustituidos, acrilatos aril sustituidos, metacrilatos alquil sustituidos, metacrilatos aril sustituidos y metacrilato de 2-hidroxietilo.

[0086] En una modalidad específica el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo y el monómero vinílico en el primer y segundo bloques es el estireno.

[0087] En una modalidad específica el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo, el monómero vinílico en el primer bloque es estireno y los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno y N-fenilmaleimida.

[0088] En una modalidad específica el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo, el monómero vinílico usado en el primer bloque es estireno y los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno, N-fenilmaleimida y metacrilato de metilo.

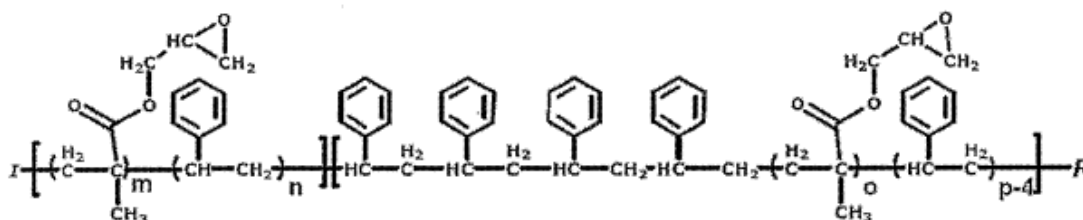
[0089] En una modalidad específica el monómero acrílico es metacrilato de glicidilo, el monómero vinílico en el primer bloque es estireno y los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

[0090] La concentración preferida del monómero acrílico residual funcional en los monómeros residuales del primer bloque, varía aproximadamente de 1 a 95% p/p, pero con mayor preferencia en el intervalo aproximado de 5 a 85% p/p.

[0091] La concentración preferida del monómero acrílico con grupos funcionales en el copolímero en bloque, varía aproximadamente de 0.5 a 70 por ciento en peso, pero con mayor preferencia en el intervalo aproximado de 0.5 a 50% p/p.

[0092] Para llevar a cabo la modalidad específica 1, que se muestra más adelante, en un sistema de monómeros, A es metacrilato de glicidilo, B es estireno y C es estireno. El metacrilato de glicidilo tiende a reaccionar de manera aleatoria con el estireno formando un primer bloque que consiste de poli(estireno-co-metacrilato de glicidilo). En la segunda etapa, se adiciona estireno y se obtiene un bloque en gradiente que contiene menos moléculas de metacrilato de glicidilo, puesto que el metacrilato de glicidilo que queda del primer bloque se diluye con más estireno adicionado en la segunda etapa, formando la modalidad 1. La cantidad de unidades monoméricas en el primer bloque puede controlarse con la conversión del primer bloque y la cantidad de unidades monoméricas en el segundo bloque puede controlarse con la cantidad de monómero adicionado en la segunda etapa o con la conversión final. La composición de cada bloque puede controlarse por el por ciento de moles de monómero adicionadas durante la primera y la segunda etapas.

Modalidad 1



En donde:

I es el residuo de un iniciador de radicales utilizado para iniciar la polimerización del grupo alquilo lábil originalmente

unido a un oxígeno del grupo nitróxido contenido en una alcoxiamina;

R es el residuo de un nitróxido utilizado para regular la polimerización del compatibilizador;

m es un entero de 5 a 500;

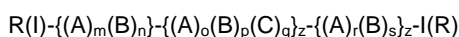
n es un entero de 1 a 400;

5 o es un entero de 1 a 450; o es menor que m; y

p es un entero de 0 a 350.

10 **[0093]** Considerando la composición de estos bloques o porciones principales del copolímero resultante final obtenido, una posible arquitectura tendrá: i) un bloque de copolímero A y B aleatorio en su mayor parte (con variación de composición), ii) un copolímero alternante constituido por un terpolímero A, B y C o un copolímero alternante de A y C o un copolímero alternante de B y C, dependiendo de las reactividades de cada monómero, y iii) una vez que el monómero C se agota, el monómero o monómeros restantes seguirán la homopolimerización o copolimerización y formarán un tercer bloque.

[0094] Otra composición típica del copolímero obtenido es:



15 en donde,

R es el residuo de un nitróxido usado para regular la polimerización del compatibilizador;

I es el residuo de un iniciador de radicales usado para iniciar la polimerización o el grupo alquilo lábil unido originalmente al oxígeno del grupo nitróxido contenido en la alcoxiamina;

A es un monómero acrílico con grupos funcionales, B y C son monómeros vinílicos diferentes;

20 m es un entero de 5 a 500;

n es un entero de 1 a 400;

o es un entero de 1 a 450; o es menor que m;

p es un entero de 0 a 350; p es menor que n;

q es un entero de 1 a 900;

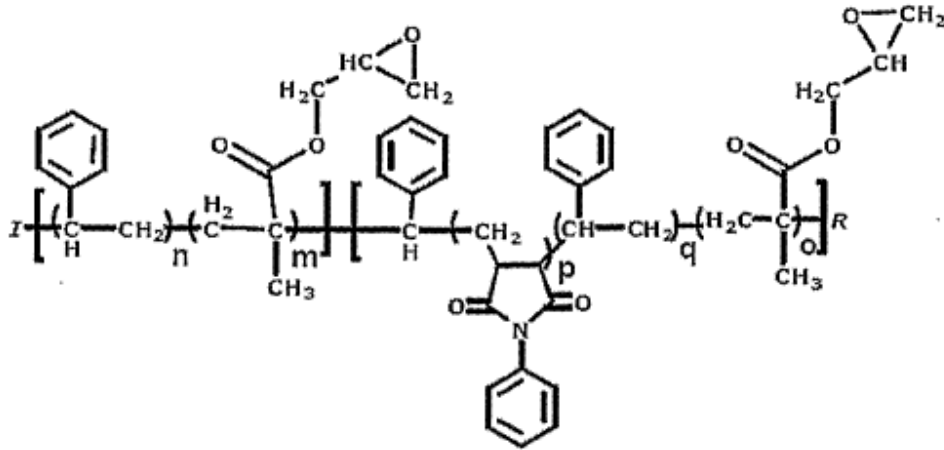
25 r es un entero de 0 a 450; r es igual o menor que o; y

s es un entero de 0 a 350; s es igual o menor que p.

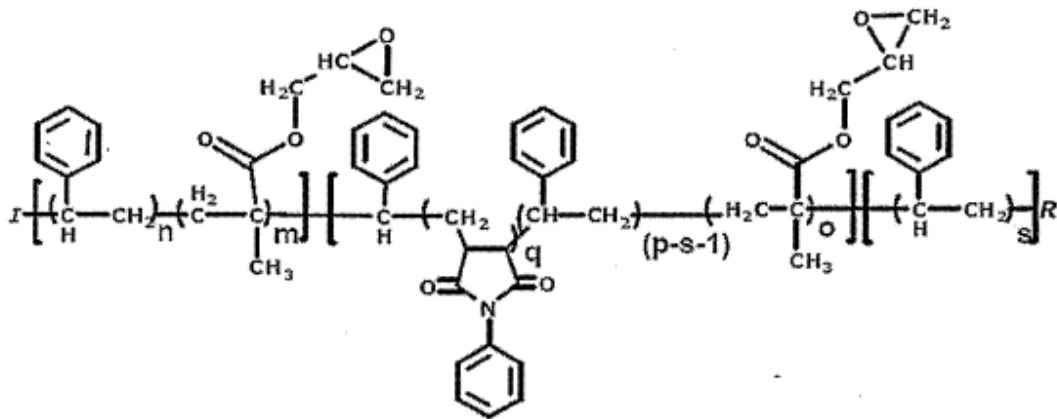
30 **[0095]** En una modalidad específica, los monómeros son: A = metacrilato de glicidilo, B = estireno, C = N-fenilmaleimida y D = estireno. Los monómeros A y B se adicionan en la primera etapa y producen un copolímero aleatorio. Después de que se llega a 66-70% de conversión, se adicionan los monómeros C y D. En este segundo bloque, el estireno alternará con la N-fenilmaleimida incorporando también el metacrilato de glicidilo que queda. Dependiendo de las proporciones de los monómeros A, B, C y D y de la conversión lograda en el segundo bloque, el segundo bloque puede ser: i) principalmente un bloque alternante o ii) principalmente un bloque alternante y después de que se agotan los monómeros C y A, el monómero B/D puede seguir formando un tercer bloque de homopolímero o iii) principalmente un bloque alternante y después de que el monómero C se agota, los monómeros B/D y A pueden seguir formando un tercer bloque de copolímero. Las estructuras obtenidas en cada caso (i, ii, y iii) se muestran más adelante como modalidades 2a, 2b y 2c.

35

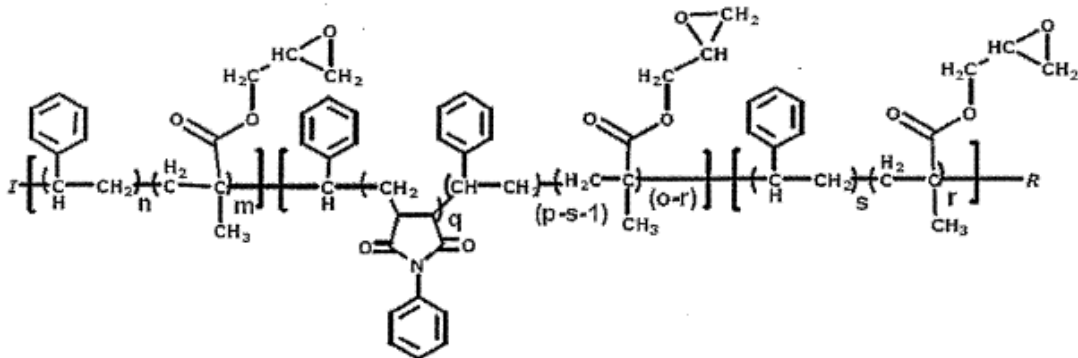
Modalidad 2a



Modalidad 2b



5 Modalidad 2c



En donde en la modalidad 2a, 2b y 2c:

I es el residuo de un iniciador de radicales usado para iniciar la polimerización del compatibilizador o el grupo alquilo lábil

unido originalmente al oxígeno del grupo nitróxido contenido en la alcoxiamina;

R es el residuo de un nitróxido usado para regular la polimerización del compatibilizador;

m es un entero de 5 a 500;

n es un entero de 1 a 400;

5 o es un entero de 1 a 450; o es menor que m;

p es un entero de 0 a 350; p es menor que n;

q es un entero de 1 a 900;

r es un entero igual o menor que o; y

s es un entero menor que p.

10 **[0096]** Las diferentes estructura que se muestran en las modalidades 2a, 2b y 2c pueden obtenerse modificando las proporciones de monómeros y las conversiones del primero y el segundo bloque, lo cual a este procedimiento muy versátil para obtener una variedad de estructuras.

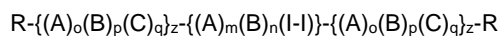
15 **[0097]** Los copolímeros en bloque de la presente invención usan monómeros acrílicos como "portadores" de grupos funcionales ya que casi todos los grupos funcionales importantes pueden encontrarse en los monómeros acrílicos comerciales y son relativamente económicos. Por ejemplo, el grupo epoxi puede introducirse por medio del metacrilato de glicidilo, el grupo ácido por medio del ácido acrílico, el grupo anhídrido por medio del anhídrido maleico, el grupo amino por medio del metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, el grupo amida por medio de acrilamida o maleimida y el grupo hidroxilo por medio de metacrilato de 2-hidroxietilo. Otra ventaja es que el monómero acrílico funcional que se incorpora en el segundo bloque puede aumentar su polaridad haciéndolo más miscible con ciertos polímeros termoplásticos (esta polaridad puede regularse al ajustar la cantidad de monómero acrílico funcional residual y la cantidad de monómeros
20 adicionados en la segunda etapa), ya que los monómeros acrílicos, en general, tienen polaridades más altas en comparación con otros monómeros como los monómeros vinílicos aromáticos. La presencia de monómeros acrílicos funcionales en el primer bloque y en los monómeros que quedan sin reaccionar de la primera etapa, da origen a una mezcla con una polaridad suficientemente alta para incorporar directamente en la segunda etapa otros monómeros muy
25 polares como la N-fenilmaleimida y el metacrilato de metilo, sin tener que adicionar un disolvente. La disponibilidad y variedad comercial de grupos funcionales que se encuentran en monómeros acrílicos relativamente económicos y la elevada polaridad de este tipo de monómeros representan ventajas con respecto al uso de monómeros vinílicos aromáticos con grupos funcionales, como los que se describen en la patente de los Estados Unidos Núm. 6,531,547 B1 y en la publicación de solicitud de patente internacional Núm. WO 2004/005361 A1.

30 **[0098]** Dependiendo de la naturaleza de los monómeros acrílicos funcionales, los copolímeros en bloque pueden ser solubles en agua, pueden tener carga o cargas positiva o negativa en los grupos funcionales o pueden ser neutros. Dependiendo también de la naturaleza de los monómeros acrílicos funcionales y de los monómeros vinílicos, los copolímeros en bloque pueden formar copolímeros anfifílicos. En los procedimientos de la técnica anterior para la producción de copolímeros en bloque por medio de polimerización viva, es necesaria una secuencia de varias etapas
35 químicas: en una primera etapa, el monómero que forma el primer bloque se homopolimeriza hasta que se consume, si se van a obtener bloques puros. Si el primer monómero no se consume en su totalidad es necesario eliminarlo antes de adicionar el segundo monómero. En otra etapa química, se adiciona un segundo monómero que se polimeriza y alarga las cadenas vivas formadas durante la primera etapa y así se genera un segundo bloque. La necesidad de eliminar el monómero residual antes de que la adición del segundo monómero represente una etapa más y probablemente difícil, se evita mediante el procedimiento de la presente invención.

Copolímero tribloque

45 **[0099]** Según la presente invención, un copolímero tribloque puede hacerse mediante un procedimiento de dos etapas que consisten en: 1) hacer reaccionar un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o más monómeros vinílicos, en presencia de un agente controlador bifuncional (véase, por ejemplo, patente de los Estados Unidos Núm. 6,258,911 B1) para formar un producto de reacción, en donde el producto de reacción incluye monómero acrílico residual sin reaccionar, y 2) hacer reaccionar uno o más monómeros vinílicos con el producto de reacción de la primera etapa, en donde los bloques formados incorporan el monómero acrílico residual sin reaccionar. Como opción, pueden usarse disolventes en una o en las dos etapas. También como opción, pueden usarse iniciadores de radicales en una o en las dos etapas.

50 **[00100]** Una posible estructura de los copolímeros tribloque es:



en donde:

R es el residuo de un nitróxido o agente controlador usado para regular la polimerización del compatibilizador;

5 I-I es el residuo de una molécula usada para iniciar la polimerización o el grupo alquilo lábil unido originalmente al oxígeno del grupo nitróxido contenido en la alcoxiamina;

A es un monómero acrílico que tiene grupos funcionales, B y C son monómeros vinílicos, iguales o diferentes;

m es un entero de 5 a 500;

n es un entero de 1 a 400;

o es un entero de 1 a 450; o es menor que m;

10 p es un entero de 0 a 350; p es menor que n; y

q es un entero de 1 a 900.

[00101] Dependiendo de los diferentes monómeros vinílicos adicionados durante la primera y la segunda etapa, la cantidad de agente controlador e iniciador y la conversión en cada etapa, puede obtenerse una amplia variedad de estructuras.

15 **[00102]** Un procedimiento que puede utilizarse para obtener copolímeros tribloque, que contienen monómeros acrílicos funcionales en dos o tres de sus bloques, consiste en continuar la polimerización después de que se haya logrado una cierta conversión de la polimerización del segundo bloque. Como opción, el tercer bloque puede sintetizarse después que el dibloque se purifica al disolverlo en uno o más monómeros vinílicos. Como opción, puede adicionarse más iniciador y también opcionalmente puede usarse disolvente.

20 PROCEDIMIENTO DISCONTINUO

[00103] La presente invención también proporciona un procedimiento químico discontinuo para llevar a cabo la reacción de polimerización, la cual se hace en dos etapas de procedimiento en la forma siguiente:

- a) Una primera etapa que consiste en adicionar al reactor y con agitación todos los reactivos que son el primer bloque del copolímero en bloque y calentar para lograr conversiones de aproximadamente 14 a 95%, y
- 25 b) Una segunda etapa que consiste en adicionar los monómeros adicionales al producto del primer reactor y continuar la reacción en un diferente reactor o reactores sin agitación, hasta lograr conversiones de aproximadamente 90 a 100%.

[00104] El reactor utilizado en la primera etapa es un reactor con buena agitación provisto de un impulsor tipo hélice o tipo ancla. Este reactor tiene que tener también algún medio de intercambio térmico con el exterior mediante un dispositivo que puede ser una cubierta o funda o un serpentín para calentamiento y enfriamiento. Después de lograr conversiones en el intervalo de 14 a 95%, con mayor preferencia de 50 a 90%, la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta y la agitación se dificulta, así que el producto de reacción se transfiere a un tanque de mezclado, en donde se adicionan más monómeros antes de que se haga la transferencia final a un reactor en el que la reacción se completa. De preferencia, este segundo reactor es un tanque sin dispositivo de agitación para facilitar la limpieza, por ejemplo, un reactor o reactores con forma de losa o cilíndrica. Este segundo reactor también debe estar provisto con alguna forma de intercambio térmico, por ejemplo, una cubierta o funda exterior, inmersión en un fluido térmico o cualquier otro medio similar. Después de lograr una alta conversión que puede promoverse al aumentar la temperatura a medida que el tiempo de reacción transcurre, el polímero se retira del reactor o reactores de la segunda etapa y se deposita en piezas más pequeñas en un molino mecánico. Las conversiones finales menores de aproximadamente 90% no son convenientes porque se deja mucho monómero residual que afecta las propiedades y manejo del producto final.

30
35
40

Figura 1

[00105] Con referencia a la Figura 1, se muestra un procedimiento discontinuo (10) según la presente invención. Una solución de radical nitroxilo, un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o más monómeros vinílicos se adicionan a un tanque (12) que está conectado 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). Un catalizador o iniciador se vierte en el tanque (22) el cual está conectado por la línea (24) a una bomba (26). La bomba (26) bombea el catalizador o iniciador a través de la línea (28) al reactor (20). El reactor (20) es un reactor de tanque con agitación continua y está conectado por la línea (30) a una bomba (32). Después de que se forma el primer bloque de copolímero en bloque en el reactor (20), el copolímero y el

45

monómero sin reaccionar se bombean con la bomba (32) a través de la línea (34) al tanque de mezclado (36). Una solución de uno o más monómeros vinílicos, se adiciona al tanque (38). El contenido del tanque (38) fluye a través de la línea (40) a una bomba (42) que bombea el contenido a través de una línea (44) al tanque de mezclado (36). Estos monómeros formarán parte del segundo bloque del copolímero en bloque. El tanque de mezclado con agitación (36) se conecta mediante la línea (46) a una bomba (48). Después de que los monómeros adicionales se mezclan perfectamente, la solución se bombea por medio de la bomba (48) a través de una línea (50) hacia un conjunto de moldes de losa (52). La conversión en el reactor (20) por lo general está en el intervalo aproximado de 14 a 95%. Los moldes de losa (52) actúan como un segundo depósito de reactor que no tiene agitación y el calor que se genera se elimina esquemáticamente a través de una línea (54) que va a un baño térmico (56). Pueden usarse varios métodos para eliminar calor, por ejemplo, mediante el reactor revestido o por circulación de los reactantes a través del intercambiador de calor. El polímero sólido que viene de los moldes de losa se muele mediante un granulador (58), por lo general, un granulador de cuchilla rotatoria o un molino de martillo. El producto molido queda entonces listo para empacarse u opcionalmente se puede secar en un horno para eliminar algo de monómero residual que hubiera quedado de la etapa de polimerización final.

[00106] El monómero acrílico que tiene grupos funcionales, uno o más monómeros vinílicos, radical nitroxilo e iniciador puede adicionarse directamente al reactor (20). El peso molecular del copolímero puede controlarse al ajustar o manipular la proporción entre el iniciador y el monómero y/o la proporción entre el radical nitroxilo y el iniciador. Más adelante se presentan ejemplos que dan una mejor idea del impacto que tienen estas proporciones en el peso molecular. De esta manera, puede controlarse la microestructura del copolímero en bloque y hacerse según se desee. El reactor (20) se ha presentado como un reactor de tanque con agitación continua, pero pueden usarse otros tipos de reactores, de preferencia, que permitan algún tipo de agitación. El reactor (52) se ha mostrado como un reactor tipo molde de losas, pero puede usarse otro tipo de reactores, como el reactor tubular, de preferencia, que tenga una zona de reacción latente.

PROCEDIMIENTO CONTINUO

[00107] La presente invención también proporciona un procedimiento continuo en solución o en masa para llevar a cabo la reacción de polimerización, el procedimiento comprende dos etapas en serie:

- a) Una primera etapa que consiste en calentar la mezcla de reacción en un reactor de tanque con agitación continua y con conversiones de salida entre 14 y 95% en peso, y
- b) Una segunda etapa que consiste en calentar en un reactor tipo mezclador-amasador en el que la conversión de salida está entre aproximadamente 60 y 100%.

[00108] El reactor usado en la primera etapa es similar al recién descrito para el procedimiento discontinuo; es decir, un reactor con buena agitación provisto de impulsor tipo hélice o tipo ancla y con medios de intercambio térmico con el exterior. Las conversiones preferidas están entre aproximadamente 10 y 95%, con mayor preferencia entre 50 y 90% a las temperaturas preferidas en esta invención. Las conversiones menores de 10% aproximadamente harán ineficiente el uso del primer reactor y las conversiones mayores de 95% aproximadamente harán difícil el procedimiento de controlar, debido a la alta viscosidad de la mezcla de reacción y pueden ampliar demasiado la distribución del peso molecular del polímero haciendo al material heterogéneo. El segundo reactor es un mezclador-amasador, tal como se muestra, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos Núm. 4,824,257, 5,121,992 y 7,045,581 y en la publicación Núm. WO2006034875, que permiten mayor conversión sin ampliar demasiado la distribución de peso molecular y facilitan el transporte del polímero y la eliminación de calor. Los mezcladores-amasadores presentan distribuciones de tiempos de residencia más estrechos que sus contrapartes, los tanques con agitación, y es bien sabido en la técnica que para las reacciones de polimerización viva o casi viva, la distribución de peso molecular del polímero se determina por la distribución de tiempos de residencia del reactor. Por otra parte, puesto que la conversión en el segundo reactor es mayor que en el primero, la viscosidad también será muy alta y en esas condiciones los mezcladores-amasadores ofrecen una forma ideal para transportar el polímero y eliminar el calor de reacción, ya que estos reactores tienen, por lo general, una mejor relación entre área y volumen para intercambiar el calor. Las conversiones de salida menores de 60% aproximadamente hacen ineficiente el uso del segundo reactor y dejan demasiado monómero sin reaccionar. Después del segundo reactor, el procedimiento tiene que disponer de algún medio para eliminar el monómero sin reaccionar, por ejemplo, equipo de devolatilización o un extrusor con ventilación. El monómero sin reaccionar puede recuperarse y reciclarse en el procedimiento.

Figura 2

[00109] Con referencia a la Figura 2, se muestra esquemáticamente un procedimiento continuo (60) según la presente

invención. Una solución de radical nitroxilo, un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o más monómeros vinílicos se adicionan al tanque (62). El contenido del tanque (62) fluye a través de una línea (64) a una bomba (66), la cual bombea el contenido a través de una línea (68) al reactor (70) que puede ser un reactor de tanque con agitación continua. En el tanque (72) se adiciona un catalizador o iniciador y el contenido del tanque (72) fluye a través de una línea (74) a la bomba (76) que bombea el catalizador o iniciador a través de una línea (78) al reactor (70). El primer bloque del copolímero en bloque se forma en el reactor (70), en donde, de preferencia, la conversión está en el intervalo aproximado de 14 a 95%. El copolímero y el monómero sin reaccionar salen del reactor (70) por la línea (80) hacia la bomba (82) que bombea el fluido a través de una línea (84) hacia el reactor tipo tubular (86) que puede ser un mezclador-amasador. Una solución de uno o más monómeros vinílicos, se adiciona al tanque (88). El contenido del tanque (88) fluye a través de una línea (90) hacia una bomba (92) que bombea el contenido a través de una línea (94) al reactor (86). Una conversión que varía entre aproximadamente 60 y 100% se logra en el reactor (86) y el copolímero en bloque y el monómero sin reaccionar salen del reactor (86) a través de una línea (96) hacia el desvolatilizador (98). El monómero se recupera del desvolatilizador (98) a través de una línea (100) y fluye a un condensador (102). Se forma un condensado y fluye por una línea (104) a un tanque de condensado (106). El copolímero en bloque se extrae del desvolatilizador (98) a través de una línea (108) hacia una bomba (110) para transferirse. El peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero en bloque (b) fluctúa aproximadamente entre 5,000 y 300,000. El Mn del copolímero en bloque, de preferencia, fluctúa entre aproximadamente 5,000 y 200,000, con mayor preferencia, entre aproximadamente 10,000 y 150,000 y con la máxima preferencia, entre aproximadamente 20,000 y 120,000.

COMPATIBILIZACIÓN DE LA MEZCLA

[00110] Otra modalidad de esta invención es el uso de los copolímeros en bloque reactivos como compatibilizador en composiciones, que comprenden:

- (a) 1 a 98% de un termoplástico que tiene grupos funcionales seleccionados a partir del grupo formado por: amino, amida, imida, carboxilo, carbonilo, éster carbonato, anhídrido, epoxi, sulfa, sulfonilo, sulfínico, sulfhidrilo, ciano e hidroxilo;
- (b) 0.01 a 25% en peso de un copolímero en bloque constituido por:

un primer bloque que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico con grupos funcionales y unidades monoméricas de un monómero vinílico; y

- ii) un segundo bloque que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico con grupos funcionales proveniente del primer bloque, en donde el copolímero en bloque contiene grupos funcionales capaces de reaccionar con las entidades químicas del termoplástico incluidos los termoplásticos que tienen los grupos funcionales en el componente (a); y

(c) 1 a 98% en peso de un polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque descrito en el componente (b).

[00111] La invención proporciona así muchas aplicaciones en las que el copolímero en bloque de la invención se usa como compatibilizador, que proporciona una composición para una mezcla compatibilizada y también un método para usar el compatibilizador.

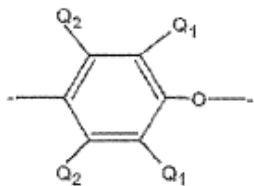
[00112] Los polímeros miscibles o compatibles con el primer bloque del copolímero en bloque mencionado anteriormente, incluyen aquellos que se pueden describir como homopolímeros hidrogenados o parcialmente hidrogenados y polímeros aleatorios, ahusados o en bloque (copolímeros, incluidos los terpolímeros, tetrapolímeros, etc.) de dienos conjugados y/o compuestos aromáticos monovinílicos. Los dienos conjugados incluyen isopreno, butadieno, 2,3-dimetilbutadieno y/o mezclas de los mismos, como isopreno y butadieno. Los compuestos aromáticos monovinílicos incluyen cualquiera de los siguientes y sus mezclas: compuestos monoaromáticos vinílicos como el estireno o los estirenos alquilados sustituidos en los átomos de carbono alfa del estireno, como el alfa-metilestireno o en los carbonos del anillo, como o-, m- y p-metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, terbutilestireno (por ejemplo, p-terbutilestireno). También, se incluyen los vinilxilenos, metilestirenos 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, por ejemplo, el 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 ahusados incluyen aquellos obtenidos a partir de los monómeros anteriores preparados con los métodos conocidos en la técnica. Otros polímeros no estirénicos miscibles o compatibles con el segundo bloque del copolímero, incluyen, entre otros, polifenilén éter (PPE), polivinilmetil éter y tetrametil

5 policarbonato, metacrilato de metilo, acrilatos alquil sustituidos, metacrilatos alquil sustituidos y sus copolímeros con estireno. También están comprendidas las poliolefinas, en donde el término poliolefinas se define como un polímero en los que la mayor parte de sus monómeros son olefinas y pueden ser polietileno, polipropileno o copolímeros de etileno y propileno o acetato de vinilo. También están comprendidos los termoplásticos de ingeniería como los policarbonatos alifáticos y aromáticos (por ejemplo, policarbonato de bisfenol A), poliésteres (como poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno)), poliamidas, poliacetales, polifenilén éter o mezclas de los mismos. Todos estos termoplásticos de ingeniería se preparan según los procedimientos comerciales conocidos. Referencias a estos procedimientos pueden encontrarse en publicaciones técnicas como la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1988, en el capítulo de ingeniería de polímeros termoplásticos.

10 Polímeros termoplásticos que tienen grupos funcionales

[00113] Los polímeros termoplásticos preferidos que tienen grupos funcionales se seleccionan a partir del grupo formado por: policarbonatos alifáticos y aromáticos (como el policarbonato de bisfenol A), poliésteres (como el poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno)), poliamidas, poliacetales, polifenilén éter, poliolefinas con grupos funcionales epoxi, anhídrido o ácido, polisulfonas, poliuretanos y mezclas de los mismos. Todos estos termoplásticos de ingeniería se preparan según los procedimientos comerciales conocidos. Referencias a estos procedimientos pueden encontrarse en publicaciones técnicas como la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1988, en el capítulo de ingeniería de polímeros termoplásticos. A continuación se muestran detalles específicos de los termoplásticos obtenidos por técnicas de policondensación.

15 [00114] Los polifenilén éteres y las poliamidas de la presente invención son como las que se describen en la patente de los Estados Unidos Núm. 5,290, 863, la cual se considera parte de la presente, como referencia. Los polifenilén éteres constituyen una pluralidad de unidades estructurales que tienen la fórmula:



(I)

25 [00115] En cada unidad, cada Q1 individual es de manera independiente halógeno, alquilo de cadena corta primario o secundario (es decir, alquilo que contiene hasta 7 átomos de carbono), fenilo, haloalquilo, aminoalquilo, hidrocarboniloxi o halohidrocarboniloxi, en donde al menos dos átomos de carbono separan el halógeno y los átomos de oxígeno; y cada Q2 es de manera independiente hidrógeno, halógeno, alquilo de cadena corta primario o secundario, fenilo, haloalquilo, hidrocarboniloxi o halohidrocarboniloxi según se definen para Q1.

30 [00116] Ejemplos de grupos alquilo de cadena corta primarios adecuados 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. Ejemplos de grupos alquilo de cadena corta secundarios son isopropilo y sec-butilo.

[00117] De preferencia, cualquiera de los radicales alquilo son de cadena recta en lugar de ramificada. Con la máxima frecuencia, cada Q1 es alquilo o fenilo, en especial alquilo C1-4 y cada Q2 es hidrógeno. Los polifenilén éteres adecuados se exponen en un gran número de patentes.

35 [00118] Los polifenilén éteres, por lo general, se preparan por acoplamiento oxidativo de al menos un compuesto monohidroxiaromático correspondiente. Los compuestos monohidroxiaromáticos que en particular son útiles y están fácilmente disponibles son: 2,6-xilenol, en donde cada Q1 es metilo y cada Q2 es hidrógeno y en donde el polímero resultante se caracteriza como poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén éter) y 2,3,6-trimetilfenol, en donde cada Q1 y un Q2 son metilo y el otro Q2 es hidrógeno.

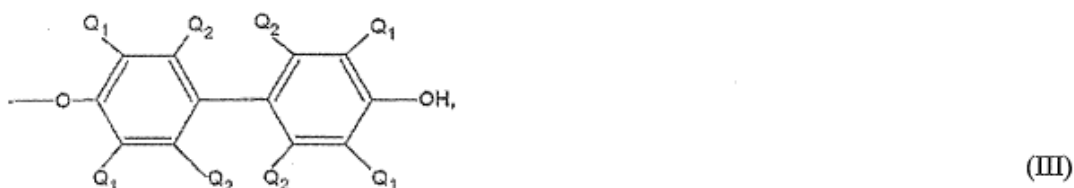
40 [00119] Se incluyen los polifenilén éteres en homopolímero y en copolímero. Los homopolímeros adecuados son los que contienen, por ejemplo, unidades de 2,6-dimetil-1,4-fenilén éter. Los copolímeros adecuados incluyen copolímeros aleatorios que contienen estas unidades combinadas, por ejemplo, con unidades 2,3,6-trimetil-1,4-fenilén. Muchos copolímeros aleatorios adecuados así como homopolímeros, se describen en la literatura de patentes.

[00120] También están incluidos los polifenilén éteres que contienen entidades que modifican propiedades como el peso molecular, la viscosidad de fusión y/o la resistencia al impacto. Estos polímeros se describen en la literatura de

patentes y pueden prepararse por injerto en el polifenilén éter, en la forma acostumbrada, monómeros vinílicos como acrilonitrilo y compuestos vinil aromáticos (como estireno) o polímeros como poliestirenos o elastómeros. El producto normalmente contiene entidades con injerto y sin injerto. Otros polímeros adecuados son los polifenilén éteres acoplados en los que el agente de acoplamiento se hace reaccionar, en la forma acostumbrada, con los grupos hidroxilo de dos cadenas de polifenilén éter para producir un polímero de alto peso molecular que contiene el producto de reacción de los grupos hidroxilo y el agente de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento ilustrativos son policarbonatos de bajo peso molecular, quinonas, heterociclos y formales.

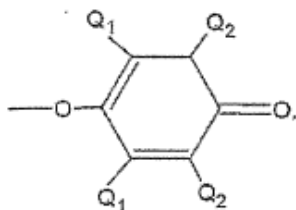
[00121] El polifenilén éter tiene, por lo general, un peso molecular promedio en número en el intervalo aproximado de 3,000 a 40,000 y un peso molecular promedio en peso en el intervalo aproximado de 20,000 a 80,000, según se determina por cromatografía de permeación en gel. Con la máxima frecuencia su viscosidad intrínseca está en el intervalo aproximado de 0.15 a 0.6 dl/g, según se determina en cloroformo a 25°C.

[00122] Los polifenilén éteres que pueden emplearse para los fines de la presente invención, incluyen aquellos que contienen moléculas que tienen al menos uno de los grupos terminales de las fórmulas:



en donde Q_1 y Q_2 son tal como se definieron en lo anterior; cada R_1 es hidrógeno o alquilo de manera independiente, siempre y cuando el número total de átomos de carbono en los dos radicales R_1 sea 6 o menos; y cada R_2 es hidrógeno o un radical alquilo C_{1-6} primario de manera independiente. De preferencia, cada R_1 es hidrógeno y cada R_2 es alquilo, en especial metilo o n-butilo.

[00123] Polímeros que contienen grupos terminales aminoalquilo sustituidos de la fórmula (II) pueden obtenerse al incorporar una monoamina primaria o secundaria adecuada como uno de los constituyentes de la mezcla de reacción de acoplamiento oxidativo, en especial cuando se usa un catalizador que contiene cobre o manganeso. Estas aminas, en especial las dialquilaminas y de preferencia la di-n-butilamina y la dimetilamina, con frecuencia se quedan químicamente unidas al polifenilén éter, con la máxima frecuencia mediante el reemplazo de uno de los átomos α -hidrógeno de uno o más radicales Q_1 . El punto de reacción principal es el radical Q_1 adyacente al grupo hidroxilo en la unidad terminal de la cadena polimérica. Durante el procesamiento posterior y/o el mezclado, los grupos terminales aminoalquil sustituidos pueden participar en varias reacciones, probablemente generando un intermedio tipo quinona *methide* de fórmula:



(IV)

con varios efectos benéficos que con frecuencia incluyen un aumento en la resistencia al impacto y la compatibilización con otros componentes de mezclas, como se señala en las referencias citadas en la patente de los Estados Unidos Núm. 5,290,863.

5 **[00124]** A partir de lo anterior, será evidente para los expertos en la técnica que los polifenilén éteres previstos para utilizarse en la presente invención, incluyen todos los que se conocen en la actualidad sin considerar las variaciones en las unidades estructurales o las particularidades químicas auxiliares.

10 **[00125]** Las poliamidas incluidas en la presente invención son las que se preparan por medio de la polimerización de un ácido monoamino monocarboxílico o una lactama del mismo que tenga por lo menos 2 átomos de carbono entre el grupo amino y ácido carboxílico, o proporciones prácticamente equimolares de una diamina que contenga al menos 2 átomos de carbono entre los grupos amino y un ácido dicarboxílico, o de un ácido monoaminocarboxílico o una lactama del mismo como se definió antes junto con proporciones prácticamente equimolares de una diamina y un ácido dicarboxílico. El término proporciones "prácticamente equimolares" incluye tanto las proporciones estrictamente equimolares como las ligeras desviaciones de las mismas y que se presentan en las técnicas convencionales para estabilizar la viscosidad de las poliamidas resultantes. El ácido dicarboxílico puede usarse en la forma de un derivado funcional del mismo, por ejemplo, un éster o un cloruro de ácido.

15 **[00126]** Ejemplos de los ácidos monoaminocarboxílicos o lactamas de los mismos que son útiles para preparar las poliamidas, incluyen aquellos compuestos que contienen de 2 a 16 átomos de carbono entre los grupos amino y ácido carboxílico, los átomos de carbono forman un anillo que contiene el grupo CO(NH) en el caso de la lactama. Como ejemplos particulares de ácidos aminocarboxílicos y lactamas se pueden mencionar el ácido aminocaproico, la butirilactama, pivalolactama, caprolactama, capril lactama, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama y ácidos 3- y 4-aminobenzoicos.

20 **[00127]** Las diaminas adecuadas para usarse en la preparación de las poliamidas incluyen las alquil, aril y alquilarilaminas de cadena recta y cadena ramificada. Las diaminas ilustrativas son: trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, octametilendiamina, hexametilendiamina (que con frecuencia se prefiere), trimetilhexametilendiamina, m-fenilendiamina y m-xililendiamina.

25 **[00128]** Los ácidos dicarboxílicos se pueden representar por la fórmula:



30 en donde B es un grupo aromático o alifático divalente que contiene por lo menos 2 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos alifáticos con el ácido sebásico, ácido octadecanodioico, ácido subérico, ácido glutárico, ácido pimélico y ácido adípico.

35 **[00129]** Pueden emplearse poliamidas cristalinas y amorfas, se prefieren las especies cristalinas por su resistencia frente a los disolventes. Los ejemplos típicos de las poliamidas o nylon como se denominan con frecuencia, incluyen por ejemplo, poliamida-6 (policaprolactama), 6,6 (polihexametilen adipamida), 11, 12, 4,6, 6,10 y 6,12 así como las poliamidas derivadas del ácido tereftálico y/o 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. Las mezclas y/o copolímeros de dos o más de las poliamidas anteriores o prepolímeros de las mismas, respectivamente, también quedan dentro del alcance de la presente invención. Las poliamidas preferidas son las poliamidas 6, 4,6, 6,6, 6,9, 6,10, 6,12, 11 y 12, con la máxima preferencia, la poliamida 6,6. Las poliamidas termoplásticas comerciales pueden usarse convenientemente en la práctica de esta invención y se prefieren las poliamidas cristalinas lineales que tienen un punto de fusión entre 165 y 230°C.

40 **[00130]** Los poliésteres que pueden emplearse como componentes en las composiciones de la invención son, en general, de peso molecular relativamente alto y pueden ser polímeros ramificados o lineales. Estos incluyen poliésteres

como el tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de policiclohexan-bis-metileno (PCT) y elastómeros termoplásticos o combinaciones de estos poliésteres elastoméricos termoplásticos con otros de los poliésteres anteriores como el PBT. Los poliésteres adecuados para las composiciones de la presente invención incluyen, en general, productos de condensación de dioles y ácidos dicarboxílicos saturados lineales o derivados reactivos de los mismos. De preferencia, son ésteres glicólicos poliméricos del ácido tereftálico y ácido isoftálico. Estos polímeros se encuentran disponibles comercialmente o pueden prepararse mediante las técnicas conocidas, por ejemplo, alcoholísis de ésteres del ácido ftálico o con derivados haluro de los mismos, y procedimientos similares. Estos polímeros y los métodos para su preparación se describen con detalle en las referencias citadas en la patente de los Estados Unidos Núm. 5,290,683 y en algunas otras.

5 [00131] Los poliésteres preferidos son de la familia constituida por tereftalatos o isoftalatos de glicoles poliméricos de alto peso molecular que tienen unidades repetitivas de fórmula:



en donde n es un número entero de 2 a 10 y más comúnmente de 2 a 4 y mezclas de estos ésteres que incluyen copoliésteres de ácidos tereftálico e isoftálico de hasta 30 por ciento en moles de unidades isoftálicas.

15 [00132] Los poliésteres que se prefieren en especial son el poli(tereftalato de etileno) y el poli(tereftalato de 1,4-butileno).

[00133] En especial, cuando es importante la alta resistencia a la fusión se prefieren las resinas de poli(tereftalato de 1,4-butileno) de alta viscosidad de fusión que incluyen pequeñas cantidades, por ejemplo, hasta 5 por ciento en moles con base en las unidades tereftalato, de un componente ramificado que contiene al menos tres grupos que forman éster. El componente de ramificación puede ser uno que proporcione ramificaciones en la porción de la unidad ácido del poliéster o en la porción de la unidad glicol o puede ser un híbrido. Ejemplos de estos componentes de ramificación son los ácidos tri- o tetracarboxílicos, como el ácido trimésico, ácido piromelítico y los ésteres alquilo de cadena corta de los mismos, o de preferencia, tetraoles, como pentaeritritol, trioles como el trimetilolpropano o ácidos dihidroxicarboxílicos y ácidos hidroxidicarboxílicos y sus derivados como el hidroxitereftalato de dimetilo y lo similar. La adición de un poliepóxido, como el triglicidil isocianurato, que se sabe aumenta la viscosidad de la fase poliéster por medio de ramificación, puede ayudar a mejorar las propiedades físicas de las mezclas de la presente.

25 [00134] Las resinas de poli(tereftalato de 1,4-butileno) ramificadas y su preparación, se describen en la patente de los Estados Unidos Núm. 3,953,404.

[00135] De manera ejemplificativa, los poliésteres de alto peso molecular útiles en la práctica de la invención, tienen una viscosidad intrínseca mínima aproximada de 0.2 decilitros por gramo y más comúnmente de aproximadamente 0.4 a 1.5 decilitros por gramo, según se determina en solución en orto-clorofenol o una mezcla 60/40 de fenol/tetracloroetano a una temperatura de 25°C a 30°C.

30 [00136] Los poliésteres lineales incluyen poli(dicarboxilatos de alquileno) termoplásticos y análogos alicíclicos de los mismos. Estos, por lo general, contienen unidades estructurales de fórmula:



35 en donde R8 es un radical hidrocarburo alifático divalente saturado o alicíclico que contiene aproximadamente 2 a 10 y comúnmente 2 a 8 átomos de carbono y A2 es un radical aromático divalente que contiene aproximadamente 6 a 20 átomos de carbono. Normalmente se preparan mediante la reacción de al menos un diol como etilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,4-ciclohexandimetanol con al menos un ácido dicarboxílico aromático como el ácido tereftálico o isoftálico o ésteres de alquilo de cadena corta de los mismos. Los tereftalatos de polialquileno, en particular, se prefieren los tereftalatos de polietileno y polibutileno y sobre todo este último. Estos poliésteres son muy conocidos en la técnica como se observa en

las referencias citadas en la patente de los Estados Unidos Núm. 5,290,863.

[00137] Los poliésteres lineales tienen por lo general pesos moleculares promedio numéricos en el intervalo aproximado de 20,000 a 70,000 según se determina por la viscosidad intrínseca 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 distorsión térmica es un factor importante, el peso molecular del poliéster debe ser relativamente alto, por lo general, mayor de 40,000 aproximadamente.

[00138] Los policarbonatos adecuados para usarse en las composiciones de la presente incluyen policarbonatos alifáticos y aromáticos. La materia prima para los policarbonatos alifáticos son los dioles y los carbonatos, por ejemplo, el carbonato de dietilo o di fenilo que se obtienen por fosgenación de compuestos hidroxilo o 1,3-dioxolan-2-onas formadas a partir de CO₂ y oxiranos. Los policarbonatos alifáticos también pueden prepararse a partir de 1,3-dioxan-2-onas obtenidas por despolimerización térmica de los policarbonatos correspondientes.

[00139] Los métodos actuales para la preparación de policarbonatos alifáticos incluyen la transesterificación de dioles con dialquil carbonatos de cadena corta, dioxolanonas o carbonato de difenilo en presencia de catalizadores como metales alcalinos, estaño y compuestos de titanio. La polimerización con apertura de anillo de carbonatos cíclicos de seis miembros (1,3-dioxan-2-onas), en presencia de carbonatos bicíclicos que actúan como agentes de reticulación, da lugar a termofijos duros y resistentes. Los policarbonatos reticulados con propiedades sobresalientes también se obtienen por polimerización vía radicales libres de dietilenglicol bis(alilcarbonato). Con base en el carbonato de etilenglicol, se han encontrado otras rutas con fosgeno, iniciando con CO₂ y urea o dialquil carbonato como intermediario o a partir de CO. Otras rutas involucran la polimerización catiónica o por apertura de anillo y radicales libres de ésteres orto cíclicos de ácido carbónico. Estas reacciones dan origen a poliéter policarbonatos.

[00140] Los pesos moleculares de los policarbonatos alifáticos lineales son dependientes del procedimiento y están entre 500 y 5,000. Los policarbonatos con pesos moleculares de hasta aproximadamente 30,000 se obtienen por transesterificación, mientras que aquellos con un peso molecular mayor de 50,000 se preparan por polimerización de carbonatos que tienen anillos de seis miembros.

[00141] Entre los policarbonatos preferidos están los homopolímeros de policarbonatos aromáticos. Las unidades estructurales en estos homopolímeros, en general, tienen la fórmula:



en 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 como los que corresponden a los compuestos dihidroxiaromáticos descritos mediante el nombre o la fórmula, de manera genérica o específica, en la patente de los Estados Unidos Núm. 4,217,438. También, están incluidos los radicales que contienen entidades no hidrocarbónicas. Estas pueden ser sustituyentes como cloro, nitro, alcoxi y lo similar y también radicales de enlace como tio, sulfoxi, sulfona, éster, amida, éter y carbonilo. Sin embargo, con la máxima frecuencia, todos los radicales A₃ son radicales hidrocarburo.

[00142] De preferencia, los radicales A₃ tienen la fórmula:



en donde cada A₄ y A₅ es un radical aromático divalente de un solo anillo e Y es un radical de puenteo en el que uno o dos átomos separan a A₄ de A₅. Los enlaces de valencia libre en la fórmula IX están por lo general en las posiciones meta- o para- de A₄ y A₅ con respecto a Y. Estos valores A₃ pueden considerarse como derivados de los bisfenoles de fórmula HO(A₄(Y(A₅(OH. En lo sucesivo se harán frecuentes referencias a los bisfenoles, pero deberá entenderse que también pueden emplearse valores A₃ derivados de compuestos adecuados distintos de los bisfenoles.

[00143] En la fórmula IX, los valores A₄ y A₅ pueden ser fenileno sin sustituir o derivados sustituidos del mismo, los sustituyentes ilustrativos son uno o más entidades alquilo, alqueno (por ejemplo, entidades susceptibles de reticularse-injertarse como vinilo y alilo), halo (en especial, cloro y/o bromo), nitro, alcoxi y lo similar. Se prefieren los radicales fenileno sin sustituir. De preferencia, tanto A₄ como A₅ son p-fenileno, aunque los dos pueden ser o- o m-fenileno o uno

puede ser o-fenileno o m-fenileno y el otro p-fenileno.

[00144] El radical de puenteo, Y, es uno en el cual uno o dos átomos, de preferencia, uno, separan a A₄ de A₅. Con la máxima frecuencia en un radical hidrocarburo y en particular un radical saturado como metileno, ciclohexilmetileno, 2-[2,2,1]-bicicloheptilmetileno, etileno, 2,2-propileno, 1,1-(2,2-dimetilpropileno), 1,1-ciclohexileno, 1,1-ciclopentadecileno, 1,1-ciclododecileno o 2,2-adamantileno, en especial y radical gemcitabina-alquileno. Sin embargo, también se incluyen radicales insaturados y radicales que están total o parcialmente compuestos de átomos distintos al carbono y al hidrógeno. Ejemplos de estos radicales son 2,2-dicloroetilideno, carbonilo, tio, oxi y sulfota. Por razones de disponibilidad y particular conveniencia para los fines de esta invención, el radical de fórmula IX preferido es el radical 2,2-bis(4-fenileno)propano, que se deriva del bisfenol-A y en el que Y es isopropilideno y A₄ y A₅ son cada uno p-fenileno.

[00145] Se conocen varios métodos para preparar homopolímeros de policarbonato. Éstos incluyen el método interfacial y otros en los que el fosgeno se hace reaccionar con bisfenoles, métodos de transesterificación en los que los bisfenoles se hacen reaccionar con diaril carbonatos y métodos que involucran la conversión de oligómeros de policarbonato cíclico en policarbonatos lineales. Este último método se expone en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 4,605,731 y 4,644,053.

[00146] Un fenol polihídrico preferido es un fenol dihídrico como el bisfenol A. Las resinas de policarbonatos adecuadas para la práctica de la presente invención puede ser cualquiera de las resinas de policarbonato comerciales. El peso molecular promedio en peso de las resinas de policarbonato adecuadas (según se determina por cromatografía de permeación en gel con relación al poliestireno) puede fluctuar de aproximadamente 20,000 a 500,000, de preferencia de aproximadamente 40,000 a 400,000. Sin embargo, es frecuente que las composiciones en las que los policarbonatos tienen un peso molecular en el intervalo aproximado de 80,000 a 200,000 tengan propiedades favorables.

[00147] También es posible usar en la mezcla polimérica según la presente invención una mezcla de diferentes policarbonatos, por ejemplo, un policarbonato aromático, tal como se mencionó en lo anterior.

Uso del copolímero en bloque como compatibilizador

[00148] Por lo general, un mínimo de aproximadamente 0.5% en peso de copolímero reactivo en bloque de la invención y de preferencia, una cantidad en el intervalo aproximado de 1 a 7, será suficiente para observar efectos de compatibilización en una composición de mezcla termoplásticos de ingeniería en la que se usa, por ejemplo, mejoras en las propiedades mecánicas. El copolímero en bloque también puede usarse en cantidades superiores a las mínimas pero limitadas a un intervalo que afecte positivamente las características de mezcla sin degradar considerablemente otras características que se busquen. De este modo, las mezclas típicas comprenderán lo siguiente: (a) termoplástico que tiene grupos funcionales, 98-1% en peso, (b) polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, 1-98% en peso; y (c) copolímero reactivo en bloque, 1-20% en peso. Las mezclas preferidas de esta invención comprenden entre aproximadamente 40 y 90% en peso de termoplástico que tiene grupos funcionales, 10 a 60% en peso de termoplásticos miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque y aproximadamente 2 a 5% en peso del copolímero reactivo en bloque. Este intervalo de composiciones por lo general producirá materiales con propiedades al impacto y resistencia mecánica mejoradas.

[00149] Por lo general, las composiciones de mezclas de la invención pueden prepararse mezclando en cualquier orden el termoplástico que tiene grupos funcionales, el termoplástico miscible/compatible con uno de los bloques del copolímero y el copolímero reactivo en bloque de la invención y sometiendo la mezcla a temperaturas suficientes para fundir la mezcla, por ejemplo, 180°C y más. Este mezclado y calentamiento puede llevarse a cabo utilizando equipo de procesamiento de polímeros convencional como el acostumbrado en la técnica, por ejemplo, mezcladores por lotes, extrusores de tornillo simples o múltiples, amasadoras continuas, etc. Por otra parte, las composiciones compatibilizadas de la presente invención pueden contener varios aditivos, por ejemplo, estabilizadores, retardantes de flama, antioxidantes, cargas, auxiliares de procedimiento y pigmentos en cantidades normales y convencionales, dependiendo del uso final al que se destinen. Como ejemplos de cargas pueden mencionarse, por ejemplo, óxidos metálicos como óxido de hierro y níquel, no metálicos como fibra de carbón, silicatos (por ejemplo, mica, silicato de aluminio (arcilla)), dióxido de titanio, hojuelas de vidrio, microesferas de vidrio, fibra de vidrio, fibras poliméricas, etc. Entones, si se usan los aditivos y cargas convencionales se mezclan mecánicamente y las composiciones de la invención se moldean según los métodos conocidos.

Aplicaciones adicionales para el copolímero en bloque como compatibilizador

[00150] En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es poliestireno.

- [00151]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es poliestireno de alto impacto.
- 5 **[00152]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es poliestireno de alto impacto, y para preparar la composición, el copolímero en bloque con grupos funcionales se mezcla por fusión primero con la resina de policarbonato que previamente se ha hidrolizado para aumentar el número de grupos funcionales disponibles. El producto de esta etapa de extrusión se seca y luego fundido se procesa con más policarbonato y poliestireno de alto impacto para preparar la composición final.
- 10 **[00153]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un copolímero de estireno, acrilonitrilo y butadieno (ABS).
- [00154]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un copolímero de 15 estireno, acrilonitrilo y acrilato de n-butilo.
- [00155]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un copolímero de estireno, acrilonitrilo, butadieno y acrilato de n-butilo.
- 20 **[00156]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un polifenilén éter.
- [00157]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es una mezcla de poliestireno de alto impacto y polifenilén éter.
- 25 **[00158]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un copolímero en bloque hidrogenado de estireno y un monómero dieno.
- [00159]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primero y el segundo bloques.
- 30 **[00160]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primer bloque. Los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno y N-fenilmaleimida.
- 35 **[00161]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primer bloque. Los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno, N-fenilmaleimida y metacrilato de metilo.
- [00162]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales es policarbonato y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y 40 estireno como monómero vinílico en el primer bloque. Los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.
- [00163]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero en bloque de 45 estireno y monómero dieno.
- [00164]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un copolímero en bloque hidrogenado de estireno y monómero dieno.
- 50 **[00165]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del

grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero acrílico estireno.

5 **[00166]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es poliestireno.

[00167] En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es poliestireno de alto impacto.

10 **[00168]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero de estireno, acrilonitrilo y butadieno.

15 **[00169]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero de estireno, acrilonitrilo y acrilato de n-butilo.

20 **[00170]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero de estireno, acrilonitrilo, butadieno y acrilato de n-butilo.

[00171] En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primero y segundo bloques.

25 **[00172]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primer bloque. Los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno y N-fenilmaleimida.

30 **[00173]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primer bloque. Los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno, N-fenilmaleimida y metacrilato de metilo.

35 **[00174]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno y mezclas de los mismos y el copolímero reactivo en bloque comprende metacrilato de glicidilo como monómero acrílico con grupos funcionales y estireno como monómero vinílico en el primer bloque. Los monómeros vinílicos en el segundo bloque son estireno, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

40 **[00175]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es poliestireno.

[00176] En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es poliestireno de alto impacto.

45 **[00177]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero de estireno, acrilonitrilo y butadieno.

50 **[00178]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero

termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero de estireno, acrilonitrilo y acrilato de n-butilo.

5 **[00179]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, es un copolímero de estireno, acrilonitrilo, butadieno y acrilato de n-butilo.

10 **[00180]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un polifenileno éter.

10 **[00181]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es una mezcla de poliestireno de alto impacto y polifenileno éter.

15 **[00182]** En una modalidad específica, el polímero termoplástico que tiene grupos funcionales se selecciona a partir del grupo formado por polipentametileno carboxiamida, polihexametileno adipamida y mezclas de las mismas y el polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque es un copolímero en bloque hidrogenado de estireno y monómero dieno.

Composiciones de mezclas

20 **[00183]** Por lo general, un mínimo de aproximadamente 0.5% en peso de copolímero reactivo en bloque de la invención y de preferencia, una cantidad en el intervalo aproximado de 1 a 7% en peso, será suficiente para observar efectos de compatibilización en las composiciones de mezcla termoplástica en la que se usa, por ejemplo, mejoras en las propiedades mecánicas. El copolímero en bloque también puede usarse en cantidades superiores a las mínimas pero limitadas a un intervalo que afecte positivamente las características de mezcla sin degradar considerablemente otras características que se busquen. De este modo, las mezclas típicas comprenderán lo siguiente: (a) polímero termoplástico que tiene grupos funcionales, 98-1% en peso, (b) polímero termoplástico miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, 1-98% en peso; y (c) copolímero reactivo en bloque, 1-20% en peso. Las mezclas preferidas de esta invención comprenden entre aproximadamente 40 y 90% en peso de polímeros termoplásticos que tienen grupos funcionales, 10 a 60% en peso de polímeros termoplásticos miscibles o compatibles con poliestireno y aproximadamente 2 a 5% en peso del copolímero reactivo en bloque. Este intervalo de composiciones por lo general producirá materiales con propiedades al impacto y resistencia mecánica mejoradas.

35 **[00184]** En general, las composiciones de mezclas de la invención pueden prepararse mezclando en cualquier orden el polímero termoplástico que contiene grupos funcionales, el termoplástico miscible/compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque y el copolímero reactivo en bloque de la invención y sometiendo la mezcla a temperaturas suficientes para fundir la mezcla, por ejemplo, 180°C y más. Este mezclado y calentamiento puede llevarse a cabo utilizando equipo de procesamiento de polímeros convencional como el acostumbrado en la técnica, por ejemplo, mezcladores por lotes, extrusores de tornillo simples o múltiples, amasadoras continuas, etc. Por otra parte, las composiciones compatibilizadas de la presente invención pueden contener varios aditivos, por ejemplo, estabilizadores, retardantes de flama, antioxidantes, cargas, auxiliares de procedimiento y pigmentos en cantidades normales y convencionales, dependiendo del uso final al que se destinen. Como ejemplos de cargas pueden mencionarse, por ejemplo, óxidos metálicos como óxido de hierro y óxido de níquel; no metálicos como fibra de carbón, silicatos (por ejemplo: mica, silicato de aluminio (arcilla)), dióxido de titanio, hojuelas de vidrio, microesferas de vidrio, fibra de vidrio, fibras poliméricas, etc. Si se usan, los aditivos y cargas convencionales se mezclan mecánicamente y las composiciones de la invención se moldean entonces según los métodos conocidos.

Capa ligante

45 **[00185]** Los copolímeros en bloque funcionales se pueden usar como compatibilizadores de polímeros termoplásticos que funcionan como capa de material ligante o de amarre para unir entre sí, por adhesión, capas de películas plásticas y formar una estructura laminada con las mismas. El procedimiento común para usar las capas ligantes incluye el extruir dos capas plásticas y una capa ligante, en donde la capa ligante se encuentra entre las dos capas plásticas.

Uso con arcillas

50 **[00186]** Se puede usar una mezcla de copolímeros en bloque funcionales y arcilla para eficazmente incorporar y dispersar arcillas en polímeros termoplásticos. Los polímeros termoplásticos incluyen aquellos que pueden describirse

como homopolímeros hidrogenados o parcialmente hidrogenados y polímeros aleatorios, ahusados o en bloque (copolímeros, incluidos los terpolímeros, tetrapolímeros, etc.) de dienos conjugados y/o compuestos aromáticos monovinílicos. Los dienos conjugados incluyen isopreno, butadieno, 2,3-dimetilbutadieno y/o mezclas de los mismos, como isopreno y butadieno. Los compuestos aromáticos monovinílicos incluyen cualquiera de los siguientes y sus mezclas: compuestos monoaromáticos monovinílicos como el estireno o los estirenos alquilados sustituidos en los átomos de carbono alfa del estireno, como el alfa-metilestireno o en los carbonos del anillo, como o-, m- y p-metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, terbutilestireno (por ejemplo, p-terbutilestireno). También se incluyen los vinilxilenos, metilestirenos 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, por ejemplo, el 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 ahusados incluyen aquellos obtenidos a partir de los monómeros anteriores preparados con los métodos conocidos en la técnica. Otros polímeros no estirénicos miscibles o compatibles con el segundo bloque del copolímero incluyen, entre otros, polifenilén éter (PPE), polivinilmetil éter y tetrametil policarbonato, metacrilato de metilo, acrilatos alquil sustituidos, metacrilatos alquil sustituidos y sus copolímeros con estireno. También están comprendidas las poliolefinas, en donde el término poliolefinas se define como un polímero en los que la mayor parte de sus monómeros son olefinas y pueden ser polietileno, polipropileno o copolímeros de etileno y propileno o acetato de vinilo. También están comprendidos los termoplásticos de ingeniería como los policarbonatos monómeros alifáticos y aromáticos (por ejemplo, policarbonato de bisfenol A), poliésteres (como poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno), poliamidas, poliacetales, polifenilén éter o mezclas de los mismos. Todos estos termoplásticos de ingeniería se preparan según los procedimientos comerciales conocidos. Las referencias a estos procedimientos pueden encontrarse en publicaciones técnicas como la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1988, en el capítulo de ingeniería de polímeros termoplásticos.

[00187] Puede usarse una mezcla de copolímeros en bloque funcionales y arcilla para incorporar y eficazmente dispersar arcillas en los polímeros funcionales. Los polímeros funcionales incluyen, entre otros: policarbonatos alifáticos y aromáticos (como el policarbonato de bisfenol A), poliésteres (como el poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno)), poliamidas, poliacetales, polifenilén éter, poliolefinas con grupos funcionales epoxi, anhídrido o ácido, polisulfonas, poliuretanos y mezclas de los mismos.

[00188] Puede usarse una mezcla de copolímeros en bloque funcionales, arcilla y una poliolefina con grupos funcionales para incorporar y eficazmente dispersar arcillas en poliolefinas sin grupos funcionales y mejorar sus propiedades mecánicas.

EJEMPLOS

[00189] Los siguientes ejemplos ilustran varios aspectos de la presente invención. Puede obtenerse una amplia variedad de propiedades en diferentes mezclas tan sólo cambiando el peso molecular del bloque del compatibilizador, la cantidad de monómeros reactivos y la conversión del primer bloque. Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle, pero no deberán interpretarse como limitativos de la presente invención. El alcance de la invención se determina adecuadamente por las reivindicaciones que finalmente se someterán a consideración.

Preparación de copolímeros dibloque

[00190] Reactivos: Metacrilato de glicidilo de Dow Química Mexicana, S.A. de C.V; BPO de Akzo Nobel; 4-hidroxi-TEMPO de CIBA; N-fenilmaleimida, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y acrilato de butilo de Sigma-Aldrich. 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxi (4-hidroxi-TEMPO) de CIBA. Estos reactivos se usaron tal como se recibieron. El estireno de Quimir se usó tal cual (Ejemplos 1, 7-9, 14-17) o se lavaron con solución de NaOH para eliminar el inhibidor y se secaron con sulfato de sodio anhidro.

[00191] Ejemplos 2-6, 8, 10-14. Procedimiento general (véase el Cuadro 1 para la cantidad de reactivos en cada ejemplo). El estireno (St), metacrilato de glicidilo (GMA), nitróxido e iniciador (peróxido de benzoilo, BPO) se colocaron en un reactor de vidrio con doble cubierta y el oxígeno se eliminó mediante burbujeo de nitrógeno durante 3 minutos. Se circuló aceite precalentado a 131°C a través de la cubierta exterior y la mezcla se mantuvo en agitación a 145 rpm. Después de que se logró la conversión deseada, se suspendió el calentamiento y se adicionó al reactor más estireno y monómeros opcionales (véase el Cuadro 2) y continuó la agitación. Después de 3 minutos de agitación, la reacción continuó en el reactor de vidrio hasta lograr 10 a 20% de conversión o directamente se vertió en un segundo reactor. Se burbujeó nitrógeno y el reactor se sumergió en baño de aceite, previamente calentado a 125-130°C, durante 18 a 24 horas para obtener la conversión deseada.

5 [00192] Ejemplos 1, 7, 9. Estireno (St), metacrilato de glicidilo (GMA), nitróxido e iniciador (peróxido de benzoilo, BPO) se adicionaron a un reactor de 20 litros de acero inoxidable y doble cubierta y el oxígeno se eliminó presurizando el reactor con nitrógeno (a 6 kg/cm²) y liberando la presión tres veces. Se circuló aceite precalentado a través de la cubierta exterior hasta que se tuvo una temperatura de 127 a 129°C y entonces se inició la agitación (60 a 80 rpm). Después de que se obtuvo la conversión deseada, se suspendió el calentamiento y se adicionó al reactor más estireno y monómeros opcionales (véase el Cuadro 2) y continuó la agitación. Después de 3 minutos de agitación, el producto de reacción se vertió directamente en un reactor de molde de losa. Se burbujeó nitrógeno a través del producto de reacción y se hizo circular aceite a través del reactor de molde de losa de doble cubierta, con el fin de mantener una temperatura interna de 127-129°C. El calentamiento continuó hasta obtener la conversión deseada. El producto se liberó del reactor de molde de losa y se trituró para obtener un copolímero dibloque en forma de gránulos.

10

Cuadro 1. Copolímeros dibloque. Composición de la primera etapa

Ejemplo Número	PRIMERA ETAPA					
	St (mmol)	GMA(mmol)	GMA (%mol) ²	Nitróxido (mmol)	BPO (mmol)	Conversión (%)
1	179.86	35.88	16.6	0.56	0.43	70.00
2	179.88	35.72	16.5	0.56	0.43	70.00
3	214.32	8.91	4.0	0.62	0.48	85.20
4	293.71	58.86	16.3	4.31	3.32	89.58
5	200.78	4.15	2.0	0.86	0.66	80.76
6	530.58	47.28	8.1	2.48	1.91	85.00
7	265.90	52.78	16.5	0.83	0.64	82.90
8	266.24	52.86	16.5	0.83	0.64	70.00
9	163.99	36.43	18.1	0.72	0.55	70.00
10	190.20	27.94	12.7	0.70	0.54	78.18
11	211.25	41.97	16.5	0.66	0.51	76.07
12	205.03	40.74	16.5	0.64	0.49	76.07
13	474.19	94.10	16.5	1.50	1.15	66.40
14	460.76	91.8	16.5	1.44	1.11	70.00

^a Considerando la proporción inicial entre GMA y St

15 *NOTA: El Cuadro 1 muestra cantidades calculadas para la síntesis de 100 g de dibloque, mientras que las cantidades reales se aumentaron o disminuyeron dependiendo del tamaño de los reactores usados en cada caso.*

Cuadro 2. Copolímeros dibloque. Composición de la segunda etapa

Ejemplo Número	SEGUNDA ETAPA					TOTAL
	St (mmol)	Acrilato de butilo (mmol)	Metacrilato de butilo (mmol)	N-fenilmaleimida (mmol)	Conversión	GMA (%mol) ^b
1	729.52	0.00	0.00	0.00	99	3.8
2	730.57	0.00	0.00	0.00	99	3.8
3	731.68	0.00	0.00	0.00	99	0.9

4	572.32	0.00	0.00	0.00	99	6.3
5	750.95	0.00	0.00	0.00	99	0.4
6	357.11	0.00	0.00	0.00	99	5.0
7	619.55	0.00	0.00	0.00	99	5.6
8	620.38	0.00	0.00	0.00	99	5.6
9	745.24	0.00	0.00	0.00	97	3.8
10	547.99	148.43	0.00	0.00	97	3.1
11	421.99	217.38	0.00	0.00	98	4.7
12	409.55	0.00	210.89	0.00	97	4.7
13	292.73	0.00	0.00	36.09	92	10.5
14	248.62	0.00	0.00	52.64	92	10.3

^b Considerando la proporción entre GMA total y monómeros (1^a y segunda etapa)

NOTA: El Cuadro 2 muestra cantidades calculadas para la síntesis de 100 g de dibloque, mientras que las cantidades reales se aumentaron o disminuyeron dependiendo del tamaño de los reactores usados en cada caso.

5 **[00193]** Las distribuciones de peso molecular relativas al poliestireno se determinaron a través por GPC (ASTM D3536-91) utilizando un equipo Waters 410, detector RI, eluente THF, 1.0 mL/min, a 40°C; columnas de Styragel lineal HR 4 y HR 3. Los resultados se presentan en el Cuadro 3.

Cuadro 3. propiedades de los copolímeros dibloque

Número de ejemplo de copolímero dibloque	PRIMERA ETAPA			TOTAL		
	Mn	Mw	PDI	Mn	Mw	PDI
1	20212	22546	1.12	92618	142527	1.54
2	24068	29870	1.24	64771	109887	1.70
3	27682	30585	1.10	92060	138132	1.50
4	7826	8857	1.13	16994	20353	1.20
5	15269	16837	1.10	50648	76101	1.50
6	15965	17994	1.13	25329	30624	1.21
7	27526	32698	1.19	49768	74509	1.50
8	32331	38528	1.19	65338	96507	1.48
9	24144	27555	1.14	67697	105233	1.55
10	23490	30595	1.30	70528	153445	2.18
11	20813	25741	1.24	61006	125348	2.05
12	20813	25741	1.24	50622	91606	1.81
13	27569	34447	1.25	45396	74289	1.64
14	32331	38528	1.19	35273	66288	1.88

10 **[00194]** Metacrilato de glicidilo residual (GMA). Con el fin de determinar la cantidad de GMA residual, se analizó la

mezcla de reacción del Ejemplo 2 (primera etapa, después de obtener 70% de conversión) por medio de cromatografía de gases y la cantidad de GMA se determinó con una curva de calibración de GMA a una concentración conocida.

[00195] El Cuadro 4 muestra los datos de la curva de calibración utilizada para determinar el contenido de GMA: los estándares contienen una cantidad variable de GMA y una cantidad fija de tolueno como estándar interno, los dos disueltos en THF. El cromatograma se integra y se calculan las áreas relativas (área del pico de GMA/área de tolueno), se utiliza regresión lineal para correlacionar el área relativa del pico con la concentración de GMA (áreas relativas = $0.4192 \cdot (\text{concentración de GMA}) + 0.1138$; $R^2 = 0.9972$). Una muestra de 100 mg de la mezcla de reacción del Ejemplo 2 (primera etapa, después de obtener 70% de conversión) se disolvió en THF y se adicionó la misma cantidad de tolueno como un estándar interno como el utilizado en los estándares.

10 Cuadro 4. Datos de la curva de calibración de cromatografía de gases utilizada para determinar el % p/p de GMA.

Concentración de estándares de GMA (mg/mL)	Área del pico (relativo al estándar interno)
0	0
1.0424	0.602686
5.212	2.59247
10.424	4.40227
15.636	6.273665
20.848	9.029951
26.06	11.10497

15 **[00196]** La mezcla del Ejemplo 2, primera etapa, muestra un cromatograma con un área relativa del pico de 2.203, que corresponde (utilizando la ecuación de regresión lineal) a una concentración de 4.984 mg/mL. Tomando en cuenta la cantidad de muestra, esto corresponde a 4.34% p/p de GMA. Puesto que esta muestra tiene 70% de conversión, sólo 30% de la muestra contiene monómeros y la concentración de GMA en los monómeros equivale entonces a 14.47% p/p ($4.34 \text{ g de GMA} \cdot 100 \text{ g de mezcla de reacción} / 30 \text{ g de mezcla de monómero restante}$).

20 **[00197]** Síntesis de materiales de referencia. Con el fin de comparar el desempeño de dibloques preparados en los Ejemplos 1-14, se prepararon tres copolímeros aleatorios. Procedimiento general (véase el Cuadro 5 para la cantidad de reactivos en cada ejemplo). Estireno (St), metacrilato de glicidilo (GMA), nitróxido e iniciador (peróxido de benzoilo, BPO) se adicionaron a un reactor, se burbujeó nitrógeno a través de la mezcla y el reactor se sumergió en un baño de aceite, el cual se calentó previamente a 125-130°C, durante 20-24 horas para obtener la conversión deseada.

Cuadro 5. Síntesis de copolímeros aleatorios.

Exemplo número	Composición análoga al ejemplo del Cuadro 1, número:	St (mmol)	GMA (mmol)	N-fenil maleimida (mmol)	Nitróxido (mmol)	BPO (mmol)	Conversión (%)	GMA* (% mol)
15	14	745.38	91.48	52.64	1.44	1.11	99.00	10.3
16	8	886.63	52.85	0.00	0.83	0.64	99.00	5.6
17	2	910.47	35.71	0.00	0.56	0.43	99.00	3.8

*Considerando la proporción relativa de GMA total respecto al monómero

Nota: El Cuadro 5 muestra cantidades calculadas para la síntesis de 100 g del dibloque, mientras que las cantidades

reales se aumentaron o disminuyeron dependiendo del tamaño de los reactores utilizados en cada caso.

- 5 **[00198]** La cantidad de unidades monoméricas en cada bloque puede controlarse con la conversión del primer bloque, la conversión total y la cantidad de iniciador y agente controlador. La composición de cada bloque puede controlarse por el por ciento de moles de monómeros adicionadas durante la primera y la segunda etapas. Esto se entiende mejor observando los Ejemplos 1 a 11, en los que diferentes cantidades totales de metacrilato de glicidilo (el ejemplo 4 tiene 6.3% moles de GMA mientras que el ejemplo 5 tiene 0.4% moles) y diferentes pesos moleculares en los dos bloques (el Ejemplo 4 tiene un peso molecular promedio en número (Mn) en el primer bloque de 7826, mientras que el Ejemplo 8 tiene un Mn de 32331; el Ejemplo 1 tiene un Mn total de 92619, mientras que el Ejemplo 4 tiene un Mn total de 16994), dependiendo de la composición inicial de monómeros, nitróxido e iniciador y de la cantidad de estireno adicionado en la segunda etapa, la conversión del primer bloque y la conversión total. La cantidad total de monómero acrílico funcional (GMA, en este caso) puede controlarse por la cantidad inicial de GMA adicionada, la conversión del primer bloque y la cantidad de monómeros adicionados en la segunda etapa. Por ejemplo, los Ejemplos 2, 7 y 11 tienen el mismo por ciento de GMA adicionado en la primera etapa (16.5% moles), pero dado que la cantidad de estireno adicionada en la segunda etapa es diferente, tienen diferentes cantidades totales de GMA. En ejemplos que contienen GMA y estireno en la primera etapa, puesto que las reactividades de los dos monómeros son similares, el por ciento en moles de GMA inicial adicionado en la primera etapa es similar (pero inferior) al por ciento en moles incorporado en el primer bloque. Para el Ejemplo 2, la cantidad de GMA residual en los monómeros residuales, se cuantificó mediante cromatografía de gases (véase la descripción al pie del Cuadro 3) y se obtuvo 14.47% p/p en comparación con el por ciento en peso inicial que es 21.33%.
- 10
- 15
- 20 **[00199]** Otro sistema, en el que un grupo reactivo está contenido en los dos bloques, es el que consiste en metacrilato de glicidilo y estireno en la primera etapa y N-fenilmaleimida y estireno en la segunda etapa (Ejemplos 13 y 14). En estos ejemplos, dado que la N-fenilmaleimida tiende a alternar, el copolímero será un tribloque, en el que el segundo bloque contiene N-fenilmaleimida y el tercer bloque estará formado principalmente por poliestireno.

Mezclas de polímeros

- 25 Compatibilización de mezclas de copolímero poliestireno acrílico y PET

[00200] Ejemplos 18 a 24. Materias primas: polímero aleatorio comercial poli(estireno-co-acrilato de butilo) (66 moles % de estireno) y PET del grado que se utiliza para botellas (I.V. 0.75-0.9 dL/g, medido en 60/40 fenol/diclorobenceno a 25°C).

[00201] Ejemplos 18 a 24. Procedimiento de mezclado

- 30 **[00202]** Se prepararon mezclas en una proporción relativa de 90/10 de PET en *pellets* y copolímero acrílico, según el Cuadro 6. Para los Ejemplos 51 56, el compatibilizador se adicionó durante el procesamiento. Las mezclas se analizaron utilizando aumento de 100X en un microscopio óptico para las partículas grandes y si éstas no eran observables a 100X, la morfología de las mezclas se determinó con un microscopio electrónico de transmisión Carl Zeiss EM910 120 kV, después de preparar microtomos a temperatura ambiente. Las secciones se tiñeron con vapores de RuO₄.

- 35 Cuadro 6. Composición de mezclas de copolímero poliestireno acrílico/PET

Ejemplo de mezcla número	Copolímero dibloque del Cuadro 1	Copolímero dibloque de			PET (g)	Poli(estireno-co-acrilato de butilo) (g)	Copolímero dibloque
		PET/poli(estireno-co-acrilato de butilo)					
18	1	90	10	5	51.4	5.7	2.9
19	7	90	10	5	51.4	5.7	2.9
20	9	90	10	5	51.4	5.7	2.9
21	10	90	10	5	51.4	5.7	2.9
22	11	90	10	5	51.4	5.7	2.9
23	12	90	10	5	51.4	5.7	2.9
24	ninguno	90	10	0	54.0	6.0	0.0

Cuadro 7. Análisis microscópico de las mezclas 18 a 24

Ejemplo de mezcla número	Tamaño de partícula (μm)	
	Máximo	Promedio
18	3.55	1.01
19	1.36	0.44
20	2.32	0.33
21	3.70	1.21
22	36.35	3.02
23	23.75	3.15
24	10.76	0.44

5 **[00203]** En los experimentos 18 a 24, el desempeño de los diferentes copolímeros en bloque, se evalúa en términos de la reducción del tamaño de partícula en las mezclas poliméricas. El Cuadro 7 muestra que la mayor parte de los copolímeros en bloque reducen eficazmente el tamaño máximo de partícula (con excepción de los Ejemplos 22 y 23, cuyo deficiente desempeño puede atribuirse a problemas reológicos de mezclado ocasionados por la baja Tg de los copolímeros que contienen acrilato o metacrilato de butilo). El desempeño de los copolímeros en bloque depende de una diversidad de variables como el número de grupos funcionales en cada bloque, el peso molecular de cada bloque y la composición (polaridad). En la presente invención, estas variables pueden ajustarse con facilidad con la finalidad de obtener una variedad de compatibilizadores de diferentes composiciones y pesos moleculares que pueden evaluarse para determinar las correlaciones entre estructura/composición y desempeño.

10 **[00204]** Con referencia a las Figuras 3, 4a y 4b, las fotografías TEM de los Ejemplos 20 y 24 muestran cómo el poli(estireno-co-acrilato de butilo (partículas oscuras) está distribuido en la matriz de PET. En el caso del Ejemplo 24, las fotografías en las Figuras 4a y 4b muestran una mezcla sin compatibilizador que consiste en una población de partículas pequeñas (menores a 0.44 micrómetros, μm) y una población de partículas muy grandes (alrededor de 10 micrómetros). En el caso del ejemplo 20, que se muestra en la Figura 3, la adición de sólo 5% de un compatibilizador mejora notablemente la dispersión de poli(estireno-co-acrilato de butilo y se obtiene una distribución más homogénea, con un tamaño promedio de partícula de 0.33 μm y un tamaño máximo de partícula de 2.32 μm .

20 Compatibilización de mezclas de PET y poli(estireno-co-metacrilato de metilo).

[00205] Ejemplos 25 a 34. Materias primas: PET amorfo (plástico Eastman, copoliéster EASTAR 6763 natural) y poli(estireno-co-metacrilato de metilo) (CET 115 de Resirene). El PET se secó previamente a presión reducida durante 4 horas a 65°C.

25 **[00206]** Ejemplos 25 a 34. Procedimiento general de mezclado: Todos los componentes se mezclaron físicamente en seco en las proporciones indicadas en el siguiente cuadro (Cuadro 8) para producir 60 g de la mezcla. La mezcla se mezcló entonces con un mezclador Haake a 60 rpm a 150°C durante 5 minutos después de que se logró un momento de torsión constante. Las muestras se analizaron utilizando aumentos de 100X en un microscopio óptico para las partículas grandes y si éstas no eran observables a 100X, la morfología de las mezclas se determinó con un microscopio electrónico de transmisión Carl Zeiss EM910 120 kV, después de preparar microtomos a 0°C. Las secciones se tiñeron con vapores de RuO₄.

30

Cuadro 8. Composición de mezclas de PET/poli(estireno-co-metacrilato de metilo)

Ejemplo de mezcla número	Copolímero dibloque del Cuadro 1	Copolímero dibloque PET/poli(estireno-co-metacrilato de metilo)			PET (g)	Poli(estireno-co-metacrilato de metilo) (g)	Copolímero dibloque
25	1	80	20	3	46.6	11.7	1.7
26	3	80	20	3	46.6	11.7	1.7
27	4	80	20	3	46.6	11.7	1.7
28	5	80	20	3	46.6	11.7	1.7
29	6	80	20	3	46.6	11.7	1.7
30	6	80	20	0.5	47.8	11.9	0.3
31	6	80	20	5	45.7	11.4	2.9
32	7	80	20	3	46.6	11.7	1.7
33	9	80	20	3	46.6	11.7	1.7
34	NINGUNO	80	20	0	48.0	12.0	0.00

Cuadro 9. Análisis microscópico de las mezclas 25 a 34

5

Ejemplo de mezcla número	Tamaño de partícula (nm)		
	Mínimo	Máximo	Promedio
25	224	1268	530
26	113	800	408
27	60	807	354
28	611	1845	1010
29	133	706	347
30	95	1265	462
31	91	2133	292
32	111	1070	464
33	326	1277	640
34	732	6168	1632

10

[00207] Los Ejemplos 25 a 34 muestran la compatibilización de PET y poli(estireno-co-metacrilato de metilo). En estos ejemplos las tres mediciones estadísticas de tamaño de partícula considerado (mínimo, máximo y promedio) se reducen eficazmente al utilizar diferentes copolímeros en bloque (véase el Cuadro 9). Dado que la mezcla 34, sin compatibilizador, contiene partículas grandes de poli(estireno-co-metacrilato de metilo), esta mezcla pudo observarse en un microscopio óptico. Como puede observarse en la Figura 6, la microfotografía de la mezcla 34 muestra poli(estireno-co-metacrilato de metilo) disperso en PET con un tamaño de partícula promedio de 1632 nm. Por el contrario, la fotografía TEM del ejemplo 29 que se presenta en la Figura 5, muestra cómo una mezcla compatibilizada tiene tamaños

promedios de partícula considerablemente pequeños de 347 nm y que incluso la partícula más grande es menor que el tamaño mínimo de partícula obtenido sin un compatibilizador.

Compatibilización de mezclas de tereftalato de polietileno y SEBS

5 **[00208]** Ejemplos 35 a 40. Materias primas: PET del grado que se utiliza para botellas (I.V. 0.8 dL/g, medido en 60/40 fenol/diclorobenceno a 25°C) secado durante 2h a 130°C antes de utilizarlo; SEBS CH-6110 de Dynasol.

10 **[00209]** Ejemplos 35 a 40. Procedimiento general de mezclado: todos los componentes se mezclaron físicamente por mezclado en seco en las proporciones indicadas en el siguiente cuadro (Cuadro 10) para producir 2 kg de la mezcla. La mezcla se extruyó en un extrusor de tornillo doble ZSK-30 de Coperion y un perfil de temperatura de 248-270°C. Las muestras se cortaron en forma de pellets y se secaron. Los materiales se inyectaron a una temperatura de 260-275°C y una temperatura de moldeo de 65 a 70°C. Los materiales inyectados se evaluaron conforme a los métodos ASTM D638 y ASTM D256 como se muestra en el Cuadro 11.

Cuadro 10. Composición de mezclas de PET/SEBS

Ejemplo de mezcla número	Copolímero dibloque del Cuadro 1 ó 5	PET/SEBS ^a /Dibloque ^a			PET (g)	SEBS(g)	Dibloque (g)
35	16	75	20	5	1500.0	400.0	100.0
36	8	75	20	5	1500.0	400.0	100.0
37	16	80	15	5	1600.0	300.0	100.0
38	8	80	15	5	1600.0	300.0	100.0
39	ninguno	70	30	0	1400.0	600.0	0.0
40	ninguno	70	30	0	1400.0	600.0	0.0

15 En todos los casos se usó SEBS CH6170 con la única excepción del Ejemplo número 40, en el que se usó SEBS CH6110.

Cuadro 11. Propiedades mecánicas del Ejemplo 35 a 40

Ejemplo de mezcla número	Resistencia a la tensión, límite ASTM D638 Kpsi (MPa)	Deformación por tracción, límite(%) ASTM D638	Resistencia a la tensión, ruptura ASTM D638 Kpsi (MPa)	Deformación por tracción, ruptura (%) ASTM D638	Impacto Izod con muesca (0.125pulg. – 0.317cm) ASTM D256 Lb-pie/pulg (J/cm)
35	4.58(31.6)	4.78	-	0.00	11.27 (6.01)
36	4.65 (32.1)	4.81	-	0.00	13.71 (7.31)
37	5.17 (35.6)	4.79	2.57 (17.7)	134.42	1.63 (0.87)
38	5.28 (36.4)	4.90	-	0.00	11.35 (6.05)
39	ND	ND	ND	ND	1.34 (0.71)

40	ND	ND	ND	ND	0.89 (0.47)
----	----	----	----	----	----------------

ND: No determinada

[00210] La compatibilización de PET y SEBS que se muestra en los ejemplos 35 a 40 se obtiene al utilizar diferentes copolímeros en bloque reactivos. En estos ejemplos, para fines de comparación, se incluye también un copolímero aleatorio con la misma composición (Ejemplos 35 y 37, que contienen el polímero 16). Las propiedades mecánicas de estas mezclas muestran que el copolímero en bloque reactivo 8 tiene mejores propiedades en comparación con el copolímero aleatorio en composiciones análogas (Cuadro 11, mezcla 35 vs. 36 y mezcla 37 vs. 38). Al comparar el impacto Izod con muesca de estas mezclas se obtienen mejores valores de impacto con el copolímero en bloque 8 que con el copolímero aleatorio 16 (mezcla 35 vs. 36 y mezcla 37 vs. 38). La mezcla sin compatibilizador se evaluó utilizando incluso más SEBS (30% de SEBS) para enfatizar que aun con altas cantidades de modificador de impacto, la mezcla tiene propiedades al impacto muy deficientes.

[00211] Los Ejemplos 35 a 40 muestran cómo los copolímeros en bloque de la presente invención pueden modificar eficazmente las propiedades al impacto del PET reciclado haciéndolo compatible con el SEBS.

Compatibilización de mezclas de policarbonato y acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/ABS)

[00212] Ejemplos 41 a 53: Materias primas: Se adquirió policarbonato Lexan 121 de General Electric y Terluran GP35 (ABS) de BASF. Los materiales se secaron durante 4 horas antes de utilizarse.

[00213] Ejemplos 41 a 53. Procedimiento general de mezclado: Todos los componentes se mezclaron físicamente por mezclado en seco, en las proporciones que se indican en el siguiente cuadro (Cuadro 12) para producir 2 kg de la mezcla. La mezcla se extruyó utilizando un extrusor de doble tornillo ZSK-30 de Coperion y un perfil de temperatura de 248 a 270°C. Las muestras se cortaron en *pellets* y se secaron. Los materiales se inyectaron a una temperatura de 265 a 275°C y una temperatura de moldeo de 45°C. Los materiales inyectados se evaluaron conforme a los métodos ASTM D638 y ASTM D256, tal como se muestra en el Cuadro 13.

[00214] El Ejemplo 48 se analizó con un microscopio óptico utilizando un aumento de 100X. Como se muestra en la Figura 7, una microfotografía de la mezcla 48 muestra una morfología continua conjunta. Por el contrario, para la mezcla compatibilizada del Ejemplo 53 que se muestra en las Figuras 8a y 8b, las partículas observadas a 100X eran más pequeñas y tuvieron que analizarse también con TEM (Jeol 200KV), después se prepararon microtomos a 0°C y se tiñeron con vapores de RuO₄ (el ABS se muestra en color oscuro en la fotografía). La microfotografía del Ejemplo 53, Figuras 8a y 8b, muestra una notable mejora en el tamaño de partícula del ABS disperso en PET, en comparación con la mezcla sin compatibilizador. El tamaño de partícula promedio es de 0.867 micrómetros.

Cuadro 12. Composición de mezclas PC/ABS

Ejemplo de mezcla número	Copolímero dibloque del Cuadro 1 ó 5	PET/ABS/Dibloque ^a			PET(g)	ABS(g)	Dibloque (g)
41	ninguno	50	50	0	1000.0	1000.0	0.0
42	13	50	50	5	952.4	952.4	95.2
43	14	50	50	5	952.4	952.4	95.2
44	ninguno	60	40	0	1200.0	800.0	0.0
45	15	60	40	3	1165.0	776.7	58.3
46	14	50	50	3	970.9	970.9	58.3
47	14	60	40	3	1165.0	776.7	58.3
48	ninguno	70	30	0	1400.0	600.0	0.0
49	14	70	30	5	1333.3	571.4	95.2
50	13	60	40	5	1142.9	761.9	95.2

51	14	60	40	5	1142.9	761.9	95.2
52	13	70	30	5	1333.3	571.4	95.2
53	14	70	30	3	1359.5	582.5	58.3

Cuadro 13. propiedades mecánicas de los Ejemplos 41 a 53

Ejemplo de mezcla número	Resistencia a la tensión, límite ASTM D638 Kpsi (MPa)	Deformación por tracción, límite(%) ASTM D638	Resistencia a la tensión, ruptura ASTM D638 Kpsi (MPa)	Deformación por tracción, ruptura (%) ASTM D638	Impacto Izod con muesca (0.125pulg. – 0.317cm) ASTM D256 Lb-pie/pulg (J/cm)
41	6.75 (46.5)	2.99	2.82 (19.4)	334.13	0.29 (0.15)
42	7.02 (48.4)	4.31	18.05 (124)	358.72	0.81 (0.43)
43	7.14 (49.2)	4.62	16.38 (113)	348.26	1.01 (0.53)
44	7.46 (51.4)	4.52	6.78 (46.7)	343.35	1.13 (0.60)
45	7.46 (51.4)	4.79	19.49 (134)	333.00	1.53 (0.81)
46	7.06 (48.7)	4.34	20.92 (144)	346.84	3.04 (1.62)
47	7.66 (52.8)	4.95	21.68 (149)	346.05	4.27 (2.27)
48	7.96 (54.9)	5.03	12.88(88.8)	338.14	4.44 (2.37)
49	8.16 (56.3)	5.23	17.78 (123)	349.01	4.87 (2.61)
50	7.61 (52.5)	5.00	21.00 (145)	340.34	5.12 (2.73)
51	7.59 (52.3)	4.91	19.09 (132)	350.98	5.44 (2.90)
52	8.13(56.1)	5.17	16.77 (166)	349.73	5.47 (2.91)
53	8.12 (56)	5.28	22.25 (153)	344.56	6.27 (3.34)

5 **[00215]** El Cuadro 13 muestra las propiedades mecánicas y el impacto Izod con muesca de mezclas PC/ABS determinado utilizando: i) diferentes proporciones de PC y ABS, ii) diferentes compatibilizadores, iii) un copolímero aleatorio con peso molecular y composición análogos al del copolímero en bloque evaluado. El mejor desempeño del copolímero en bloque (Cuadro 13, Ejemplo 47 con el dibloque del Ejemplo 14) comparado con el copolímero aleatorio (Ejemplo 45 con el copolímero en bloque aleatorio del Ejemplo 15) se manifiesta en todas las propiedades mecánicas de la mezcla y se observa de manera más notable en el valor del impacto Izod con muescas. De hecho, el impacto obtenido con un copolímero aleatorio (1.53 lb-pie/pulg (0.81 J/cm), Ejemplo 45) es similar al obtenido sin un compatibilizador (1.13 lb-pie/pulg (0.60 J/cm), Ejemplo 44) y es menor que el obtenido con el copolímero dibloque (4.27 lb-pie/pulg (2.27 J/cm), Ejemplo 47). Se obtienen mejores propiedades al impacto en mezclas que contienen más policarbonato, 6.24 lb-pie/pulg (3.33 J/cm) en la mezcla compatibilizada con 3% en peso contra 4.44 lb-pie/pulg (2.37 J/cm) en la mezcla sin compatibilizador.

[00216] Los Ejemplos 41 a 53 muestran cómo los copolímeros en bloque de la presente invención pueden mejorar las propiedades al impacto del policarbonato al hacerlo más compatible con el ABS.

Compatibilización de mezclas de policarbonato y poliestireno de alto impacto

[00217] Ejemplos 54 a 56. Materias primas: Policarbonato Lexan 121 y 1421 de General Electric; el poliestireno de alto

impacto (HIPS) que contiene 40 de caucho se adquirió como un grado especial de Resirene; aditivo de flujo Joncryl ADP 1200 de Johnson Polymers y el antioxidante U-626 de Crompton. Los polímeros se secaron antes de utilizarse.

5 **[00218]** Ejemplos 54 a 56. Procedimiento general de mezclado. Todos los componentes se mezclaron físicamente por mezclado en seco en las proporciones indicadas en el siguiente cuadro (Cuadro 14). La mezcla se extruyó en un extrusor de doble tornillo (ZSK-30 de Coperion) y un perfil de temperatura de 255 a 270°C. Las muestras se cortaron en *pellets* y se secaron. Los materiales se inyectaron a una temperatura de 265 a 275°C en un molde a una temperatura de 45°C. El impacto Izod con muesca de los materiales inyectados se evaluó conforme al método ASTM D256 tal como se muestra en el Cuadro 14.

10 Cuadro 14. Composición de mezclas PC/HIPS e impacto Izod

Ejemplo de mezcla número	Copolímero dibloque del Cuadro 1 ó 5	Lexan 121/Lexan 141/HIPS 40/copolímero dibloque				Lexan 121 (g)	Lexan 141 (g)	HIPS 40 (g)	Copolímero dibloque (g)	Impacto Izod con muesca (0.125pul g. – 0.317cm) ASTM D256 Lb-pie/pulg (J/cm)
		47.50	20.5	32.00	.					
54	ninguno	47.50	20.5	32.00	.	712.50	307.50	480.00	0.00	3.6 (1.92)
55	16	47.50	20.5	32.00	3	712.50	307.50	480.00	45.00	4.6 (2.45)
56	2	47.50	20.5	32.00	3	712.50	307.50	480.00	45.00	6.1 (3.25)

15 **[00219]** Las propiedades al impacto Izod con muesca de la mezcla PC/HIPS se evalúa en los ejemplos 54 a 56 utilizando el copolímero en bloque 2 (véase el cuadro 1), el copolímero aleatorio 16 (véase el cuadro 5) y no se usa compatibilizador. Los resultados manifiestan que el copolímero en bloque tiene un mejor desempeño que el que se obtiene utilizando el copolímero aleatorio como compatibilizador y por supuesto mejor que el de la mezcla sin compatibilizador.

20 **[00220]** Los Ejemplos 54 a 56 muestran cómo los copolímeros en bloque de la presente invención, pueden mejorar las propiedades al impacto del policarbonato haciéndolo más compatible con el poliestireno de alto impacto.

[00221] Habiendo descrito la invención en lo anterior, serán evidentes para los expertos en la técnica las diversas modificaciones de las técnicas, procedimientos, materiales y equipo. Se pretende que todas estas variaciones dentro del alcance y espíritu de la invención se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un copolímero en bloque, que consiste en:

hacer reaccionar un monómero acrílico que tiene grupos funcionales con uno o más monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable en una primera etapa para formar un producto de reacción, en donde el producto de reacción incluye monómero acrílico residual sin reaccionar; y

en una segunda etapa hacer reaccionar uno o más monómeros vinílicos con el producto de reacción de la primera etapa para formar un segundo bloque, en donde el segundo bloque incorpora el monómero acrílico residual sin reaccionar.

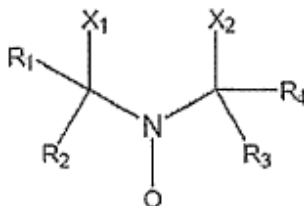
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el monómero acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste en metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde el monómero vinílico en la primera etapa es estireno.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los monómeros vinílicos en la segunda etapa se seleccionan a partir del grupo que consiste en estireno, N-fenilmaleimida, metacrilato de metilo y acrilato de butilo.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el producto de reacción incluye al menos 0.03 por ciento en moles de monómero acrílico residual sin reaccionar.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el radical libre estable se forma a partir de una alcoxiamina o es un radical libre nitroxilo, que preferentemente tiene la fórmula estructural:



en donde R_1 y R_4 se seleccionan de manera independiente a partir del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo y alquilo o arilo sustituidos con un heteroátomo y en donde R_2 y R_3 se seleccionan de manera independiente a partir del grupo consistente en alquilo, arilo y alquilo o arilo sustituidos con un heteroátomo; y X_1 y X_2 se seleccionan de manera independiente a partir del grupo que consiste en halógeno, ciano, COOR_{11} (en donde R_{11} es alquilo o arilo), amido, $\text{S-C}_6\text{H}_5$, $\text{S-COCH}_3\text{-OCOC}_2\text{H}_5$, fosfonato, fosfato, carbonilo, arilo, alquenoilo, alquilo o pueden unirse para formar una estructura cíclica con el nitrógeno; o

el radical libre estable se selecciona a partir del grupo que consiste en 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi, terc-butil 1-dietilfosfeno-2,2-dimetilpropil nitroxido, terc-butil 1-fenil-2-metilpropil nitroxido y derivados de los mismos.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el radical libre iniciador se selecciona a partir del grupo que consiste en: 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo), peróxido de dibenzoilo (BPO, por sus siglas en inglés), terc-amilperoxi-2-etilhexanoato, terc-butilperoxi-2-etilhexanoato, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano y terc-butil peroxidietilacetato.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación molar de monómero total respecto al iniciador está en el intervalo aproximado de 50 a 12,000.

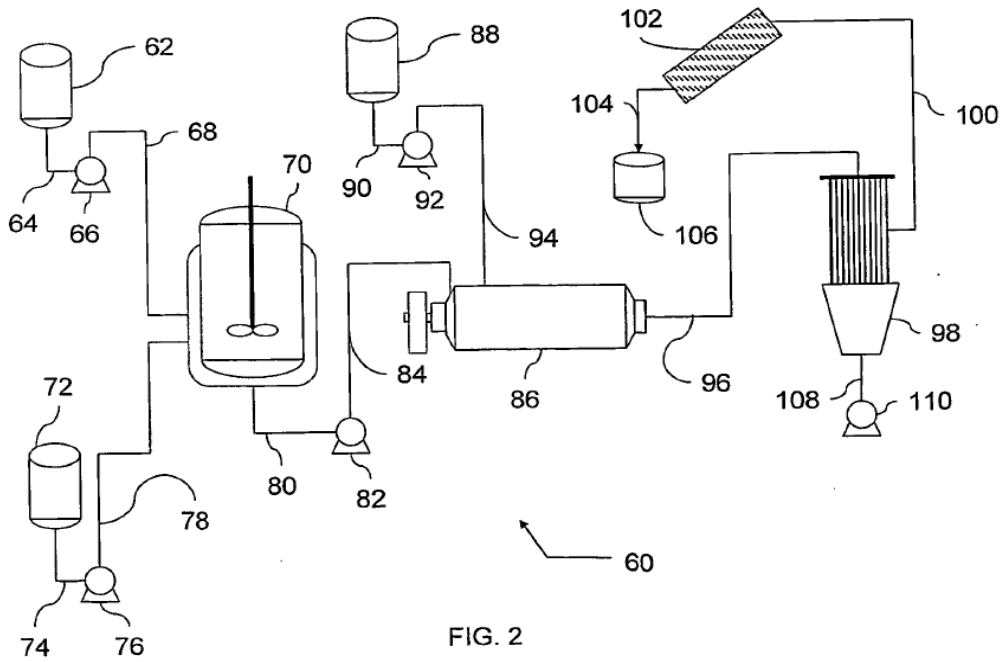
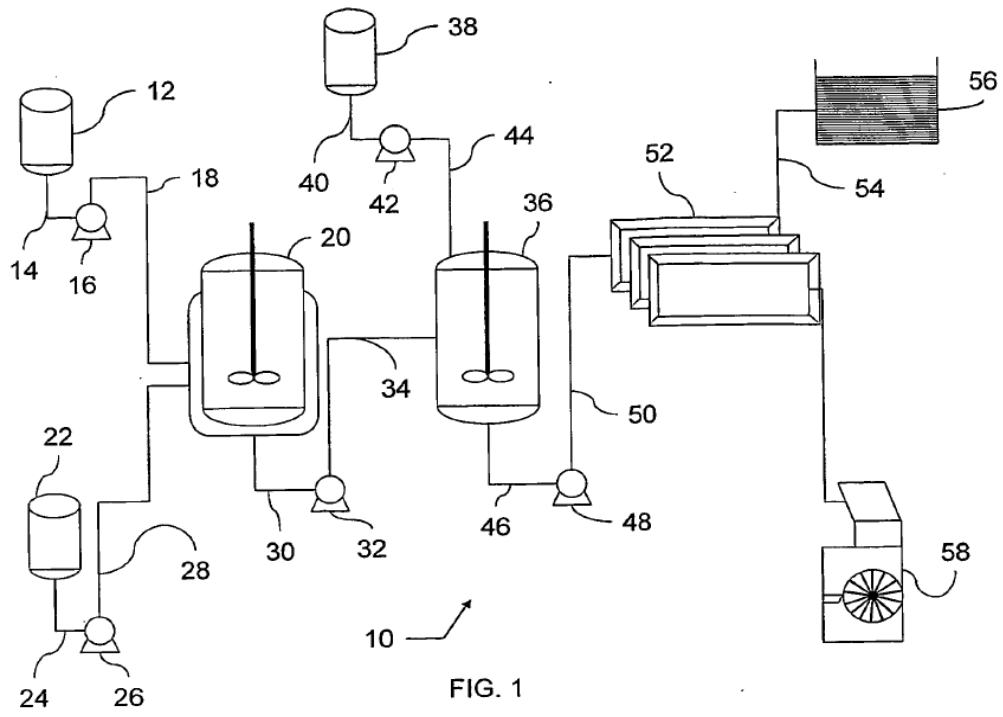
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que además comprende adicionar más iniciador durante la segunda etapa.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la primera etapa se lleva a cabo en un reactor de tanque con agitación, hasta obtener una conversión aproximada de 14 a 95%.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde la segunda etapa se lleva a cabo en un segundo reactor sin agitación, hasta obtener una conversión aproximada de 90 a 100%.

12. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en donde el segundo reactor es un reactor de molde de losa.
13. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde la segunda etapa se lleva a cabo en un segundo reactor con agitación hasta obtener una conversión aproximada de 60 a 100%.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde el segundo reactor es un reactor amasador.
- 5 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la temperatura de reacción del procedimiento es de 70 a 180°C, preferentemente en el intervalo de 90 a 170°C y más preferentemente entre 110 y 130°C.
16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende:
- 10 en una primera etapa hacer reaccionar estireno y un monómero acrílico seleccionado a partir del grupo que consiste en metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico y metacrilato de 2-dietilaminoetilo en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable basado en nitróxido a una temperatura que varía entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 135°C hasta obtener una conversión entre aproximadamente 14 y aproximadamente 90 por ciento para formar un producto de reacción que incluye un primer bloque y monómero residual, en donde el producto de reacción incluye al menos aproximadamente 0.03 por ciento en moles de monómero acrílico no reaccionado residual; y
- 15 en una segunda etapa hacer reaccionar uno o más monómeros seleccionados a partir del grupo porque consiste en estireno, N-fenilmaleimida, metacrilato de metilo y acrilato de butilo con el producto de reacción de la primera etapa para formar un segundo bloque que contiene unidades monoméricas del monómero acrílico de la primera etapa.
17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde se usa un disolvente en la primera etapa y/o en la segunda etapa.
- 20 18. Un copolímero en bloque que tiene una composición que comprende:
- un primer bloque comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico con grupos funcionales seleccionado a partir del grupo que consiste en metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo, y unidades monoméricas de un monómero vinílico;
- 25 y
- un segundo bloque que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico con grupos funcionales del primer bloque.
19. El copolímero en bloque según la reivindicación 18, en donde el monómero acrílico con grupos funcionales en el copolímero en bloque varía entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 70 por ciento en peso.
- 30 20. El copolímero en bloque según la reivindicación 18 ó 19, en donde los monómeros residuales del primer bloque contienen por lo menos 1% p/p del monómero acrílico con grupos funcionales.
21. El copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en donde los monómeros vinílicos del primer bloque se seleccionan a partir del grupo que consiste en estireno, estirenos sustituidos, acrilatos sustituidos y metacrilatos sustituidos.
- 35 22. El copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en donde el monómero vinílico del segundo bloque se selecciona a partir del grupo que consiste en estireno, estirenos sustituidos, acrilonitrilo, maleimidias sustituidas N-aromáticas, maleimidias N-alquil sustituidas, anhídrido maleico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilatos alquil sustituidos, acrilatos aril sustituidos, metacrilatos alquil sustituidos, metacrilatos aril sustituidos y metacrilato de 2-hidroxietilo.
- 40 23. Una composición de polímero termoplástico, que comprende:
- 1-98% en peso de un primer termoplástico que tiene grupos funcionales seleccionados a partir del grupo que consiste en amino, amida, imida, carboxilo, carbonilo, éster carbonato, anhídrido, epoxi, sulfo, sulfonil, sulfonil, sulfhidril, ciano e hidroxilo;
- 45 0.01 a 25% en peso del copolímero en bloque según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, en donde el copolímero en bloque contiene un grupo funcional que es capaz de reaccionar con un grupo funcional del termoplástico; y
- 1 a 98% en peso de un segundo polímero termoplástico, en donde el segundo polímero termoplástico es miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22.

24. La composición según la reivindicación 23, en donde el copolímero en bloque se prepara mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
25. El polímero termoplástico según la reivindicación 23 ó 24, en donde el peso molecular promedio en número del copolímero en bloque varía entre aproximadamente 5,000 y aproximadamente 200,000.
- 5 26. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, en donde el primer polímero termoplástico, que tiene grupos funcionales, se selecciona a partir del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, polifenilén éter, poliolefinas con grupos funcionales epoxi, anhídrido o ácido, polisulfonas, poliuretanos, policarbonatos alifáticos o aromáticos, y mezclas de los mismos.
- 10 27. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en donde el segundo polímero termoplástico que es miscible o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, se selecciona a partir del grupo formado por poliestireno, poli estirenos sustituidos, copolímeros aleatorios estirénicos, copolímero en bloque estirénicos, poliestireno de alto impacto, copolímeros en bloque hidrogenados de estireno y un monómero dieno, polifenilén éter, poliácridatos, polimetacrilatos, copolímeros aleatorios de acrilatos, copolímeros en bloque de acrilatos, copolímeros aleatorios de metacrilatos, copolímeros en bloque de metacrilatos, poliolefinas, poliuretanos, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímeros acrílicos de fluoruro de polivinilideno estireno, copolímeros que contienen unidades de estireno y acrilonitrilo, copolímeros que contienen unidades de estireno acrilonitrilo y butadieno, copolímeros que contienen unidades de estireno acrilonitrilo y acrilato de n-butilo, copolímeros que contienen unidades de estireno acrilonitrilo, butadieno y acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.
- 15 28. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, que además comprende uno o más aditivos para polímeros seleccionados a partir del grupo que consiste en estabilizantes, antioxidantes, auxiliares de flujo, retardantes de flama, modificadores de impacto, agentes nucleantes, pigmentos y cargas.
- 20 29. Un material de capa ligante para unir entre sí, por adhesión, capas de película plástica para formar una estructura laminada con las mismas, el material de capa ligante comprendiendo un copolímero en bloque obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 o comprendiendo un copolímero en bloque que tiene una composición según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22.
- 25 30. Un método para hacer un laminado que comprende extruir dos capas plásticas y una capa ligante, en donde la capa ligante se encuentra entre las dos capas plásticas y que tiene una composición según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22.



Imágen TEM de la Mezcla 20

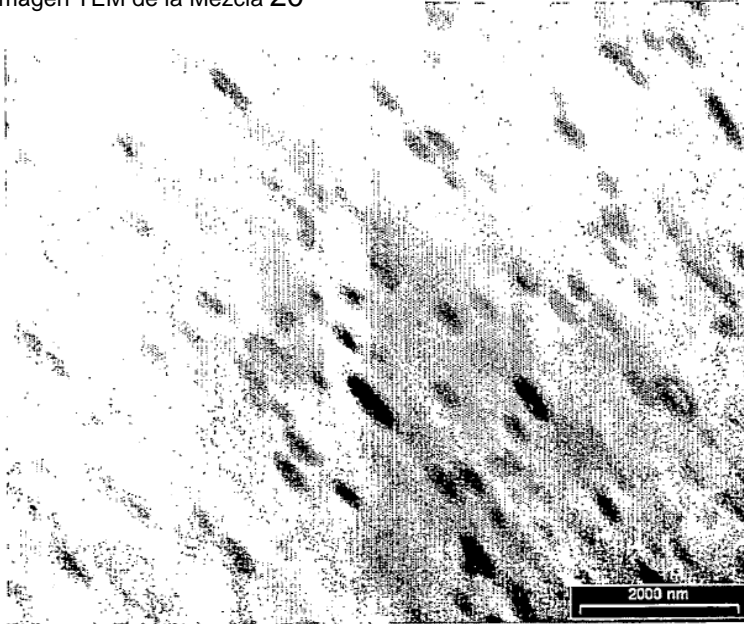


Fig. 3

Imágen TEM de la Mezcla 24

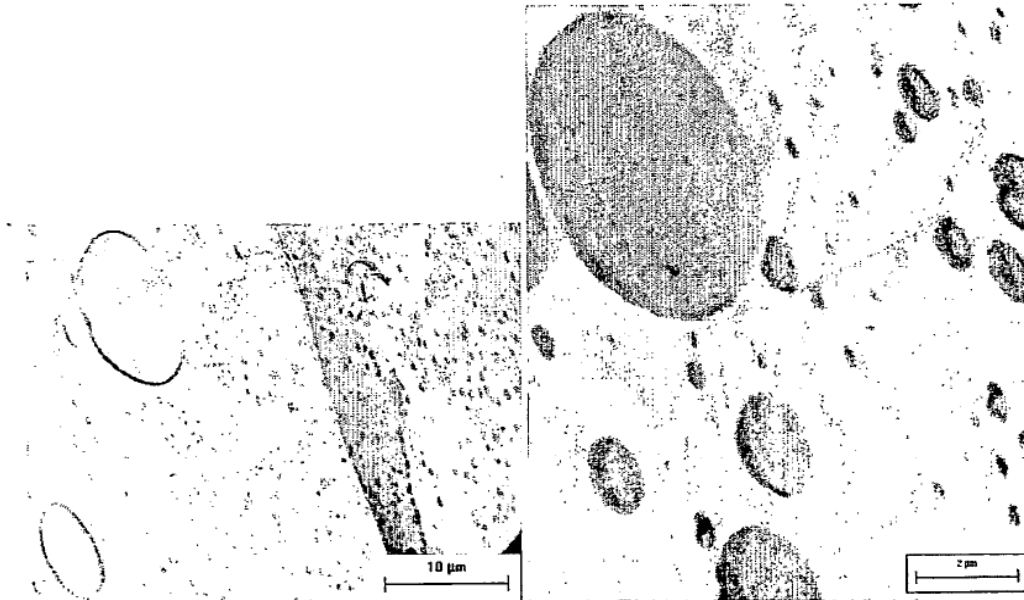


Fig. 4a

Fig. 4b

Imágen TEM de la Mezcla 29

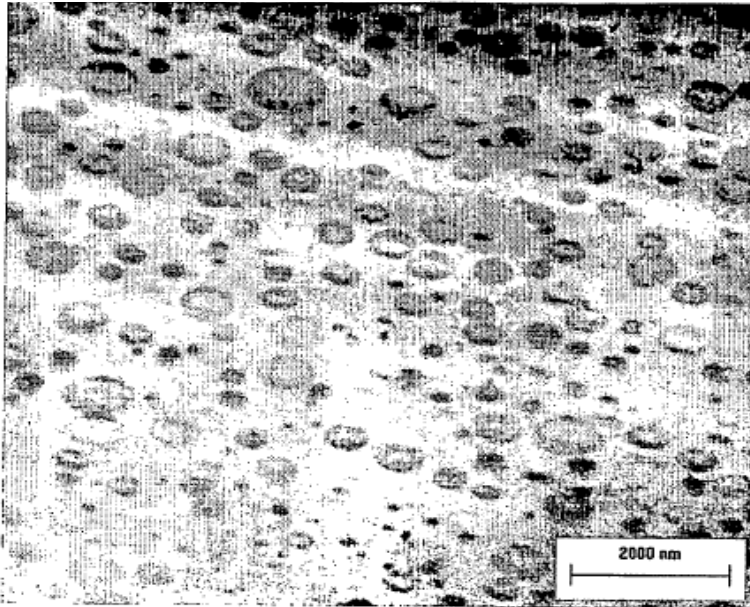


Fig. 5

Optical microscopy image of Blend 34

Imágen de microscopía óptica de la Mezcla 34

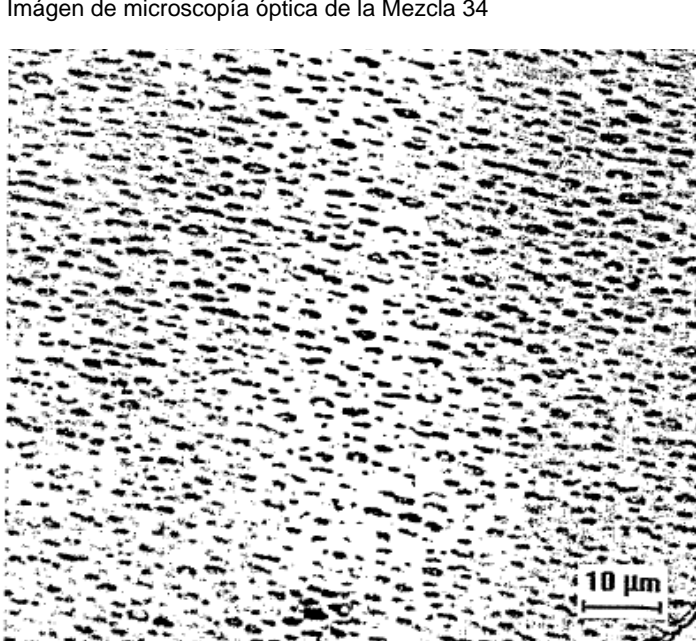


Fig. 6

Imágen de microscopía óptica de la Mezcla 48

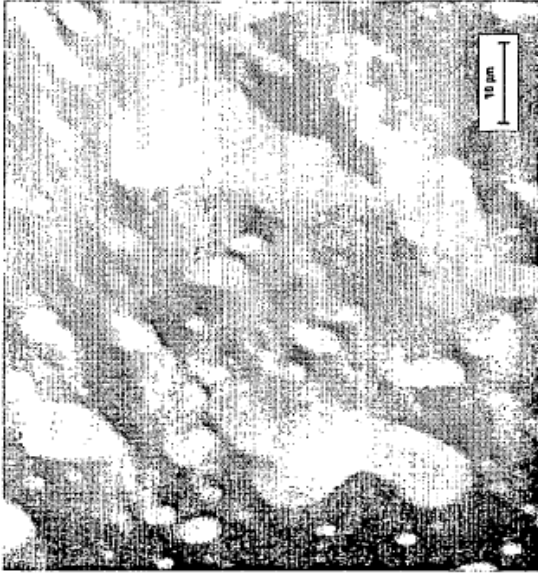


Fig. 7

Imágenes de microscopía óptica y TEM de la Mezcla 53

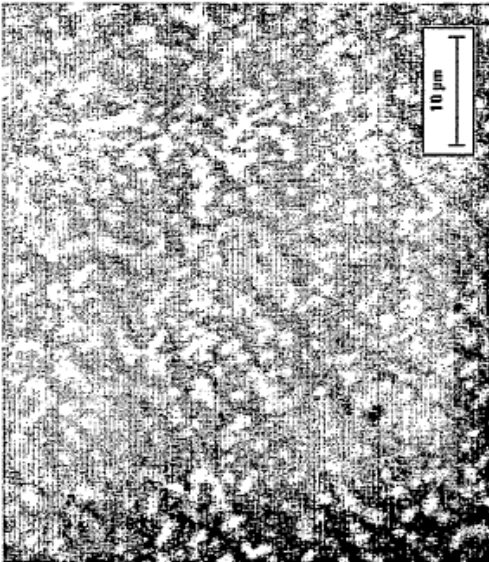


Fig. 8a



Fig. 8b

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

5 Documentos de patentes citados en la descripción

- US 2005004310 A1 [0005] [0041]
- US 20040077788 A1 [0005] [0008] [0041]
- US 6417274 B1 [0005]
- US 6455706 B2 [0007]
- US 5401804 A [0007] [0039]
- EP 0869137 A1 [0007]
- US 6258911 B1 [0007]
- US 6262206 B [0007] [0016]
- US 6255448 B1 [0007]
- US 6531547 B1 [0008] [0039] [0097]
- US 20050004310 A, Hong [0008]
- US 6765062 B2 [0008]
- US 6566468 B1 [0008]
- US 20040049043 A1 [0008]
- US 2005004310 A [0011]
- EP 0945474 A [0012]
- US 5610250 A [0015]
- WO 2004005361 A1, Po [0039] [0097]
- US 4521429 A, Solomon [0043]
- WO 2004014926 A3, Couturier, Jean Luc [0043]
- US 2003125489 A, Nesvadba Peter [0043]
- US 2001039315 A, Nesvadba Peter [0043]
- US 6255911 B1 [0099]
- US 4824257 A [0108]
- US 5121992 A [0108]
- US 7045581 B [0108]
- WO 2006034875 A [0108]
- US 5290863 A [0114] [0123] [0130] [0136]
- US 3953404 A [0134]
- US 4217438 A [0141]
- US 4605731 A [0145]
- US 4644053 A [0145]

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- Dong, C. *Polymer*, 1996, vol. 37 (14), 3055-3063 [0004]
- Chang, F. et al. *Polym. Eng. Sci.*, 1991, vol. 31 (21), 1509-1519 [0004]
- Jannasch, P. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 58, 753-770 [0004]
- Ide, F. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, vol. 18 (4), 963-74 [0005]
- Park, C. *Polymer*, 2001, vol. 42, 7465-7475 [0005]
- Koulouri, E.G. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, 6242-6248 [0005]
- Sawamoto. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, 3689-3745 [0007]
- EUN-SOO PARK ; MAL-NAM KIM ; IK-MO LEE ; HAN SUP LEE ; JIN-SAN YOON. Living radical copolymerization of styrene/maleic anhydride. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY*, 18 May 2000, vol. 38 (12), 2239-2244 [0010]
- BERT KLUMPERMAN. Mechanistic considerations on styrene-maleic anhydride copolymerization reactions. *POLYMER CHEMISTRY*, 11 January 2010 [0013]
- LESSARD B. ; MARIC M. One-step poly(styrene-alt- maleic anhydride)-block-poly(styrene) copolymers with highly alternating styrene/maleic anhydride sequences are possible by nitroxide-mediated polymerization. *MACROMOLECULES*, 13 March 2009, vol. 43 (2 [0014]
- J. Brandrup ; E.H. Immergut ; E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons, Inc, vol. II, 181 [0037]
- Chin-An. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, 549-560 [0041]
- Moad, G. ; Solomon, D. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier, 2006 [0045]
- *Controlled Radical Polymerization*. American Chemical Society, 1997 [0045]
- Sawamoto. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, 3691 [0045]
- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley and Sons, 1988 [0112] [0113] [0186]