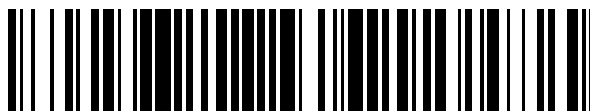


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 746**

51 Int. Cl.:  
**C08F 283/02** (2006.01)  
**C08F 279/02** (2006.01)  
**C08L 25/06** (2006.01)  
**C08L 67/04** (2006.01)  
**C08L 51/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08718007 .1**  
96 Fecha de presentación: **19.03.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2132261**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende un polímero fabricado de fuentes renovables como una fase dispersa**

30 Prioridad:  
**30.03.2007 EP 07290396**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2012**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS FRANCE (100.0%)**  
**1 RUE DU GÉNÉRAL LECLERC**  
**92800 PUTEAUX, FR**

72 Inventor/es:  
**DUC, MICHEL**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 389 746 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

Procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende un polímero fabricado a partir de fuentes renovables como una fase dispersa

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende un polímero fabricado a partir de fuentes renovables como una fase dispersa. La producción de material plástico común recurre a reservas fósiles (es decir no renovables), contribuyendo así al agotamiento de recursos esenciales y cada vez más escasos para la humanidad. Más allá de que el reciclaje usa materiales plásticos o valoriza desechos plásticos como combustible en incineradores para calor y suministro de  
10 electricidad, es deseable incorporar algunas partes de polímeros fabricados a partir de recursos renovables en plásticos convencionales que vienen de la petroquímica. El PLA (Poli(ácido láctico)) es probablemente uno de los denominados biopolímeros que presenta el potencial más alto en términos de propiedades físicas y mecánicas, pero también en cuanto a la procesabilidad, considerada muy cercana a las del poliestireno. Pueden contemplarse otros polímeros de biofuentes, y más especialmente poliésteres biodegradables tales como polihidroxialcanoatos (PHA).

**Antecedentes de la invención**

La solicitud de patente japonesa publicada el 29 de setiembre de 2005 con el No. JP 2005-264086 describe mezclas de poliestireno (PS) y PLA en las cuales el PLA constituye la mayor parte.

La solicitud de patente japonesa publicada el 18 de enero de 2000 con el No. JP 2000-017038 describe una resina expandible que tiene biodegradabilidad. Esta composición está hecha esencialmente de PLA y comprende 25% o  
20 menos en peso de PS.

El documento US 7160948, en el ejemplo 1, describe una composición del siguiente modo: 26,3% en peso de ácido poliláctico, 26,3% en peso de polimetil metacrilato, 11,6% en peso de poliolefina y 35,8% en peso de un copolímero de bloque de metil metacrilato y estireno, comprendiendo dicho copolímero de bloque 30% de PS. Esto significa claramente que el poliestireno no constituye la mayor parte de la composición.

25 La solicitud de patente japonesa publicada el 8 de diciembre de 2005 con el No. JP 2005-336666 describe fibras de ácido láctico que contienen en peso de 3 a 15% de poliestireno sindiotáctico.

El documento WO 92-04413 describe mezclas de PLA y poliestireno de uso general que comprende en peso de 10 a 25% de PLA. Estas mezclas se fabrican mezclando PLA y PS y no se describe la estructura. Dado que no hay compatibilizador y/o no hay funcionalización del PLA, éste no se dispersa finamente en la matriz de PS y, por lo  
30 tanto, las propiedades mecánicas son malas.

Se ha descubierto ahora un procedimiento de fabricación de composiciones de polímero monovinilaromático que comprenden una fase finamente dispersa de al menos un polímero fabricado a partir de fuentes renovables. Dicho polímero fabricado a partir de fuentes renovables puede seleccionarse a partir de poli( $\alpha$ -hidroxiácidos) y polihidroxialcanoatos. Entre estos últimos, se prefiere principalmente ácido poliláctico (PLA), poli-3-hidroxi butirato (P3HB), polihidroxivalerato (PHV), polihidroxihexanoato (PHH), polihidroxi octanoato (PHO) y sus copolímeros. Más  
35 preferiblemente, se usa PLA como la fase polimérica dispersa de biofuentes. Dichas composiciones pueden fabricarse del siguiente modo:

polimerizando el monómero monovinilaromático en presencia de polímeros de biofuentes funcionalizadas o mezclas de polímeros de biofuentes y polímeros de biofuentes funcionalizados; o

40 polimerizando el monómero monovinilaromático en presencia de polímeros de biofuentes y en condiciones efectivas para generar un compatibilizador de polímeros de biofuentes y polímero monovinilaromático.

Opcionalmente estas composiciones comprenden un caucho.

YUAN Z ET AL: "Poli(l-láctido) macroporoso de tamaño de poro controlado derivado de la hibridación de mezclas de poliestireno/poli(l-láctido) co-continuas" BIOMATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS BV., BARKING, GB,  
45 vol. 25, no. 11, mayo 2004 (2004-05), páginas 2161-2170, XP004485134 se refiere a una composición fabricada mediante mezcla de fusión de PLA y poliestireno (página 2163-§2.2).

SARAZIN PIERRE ET AL: "Control de morfología en mezclas de poliestireno/poli(l-láctido) co-continuas: Una vía hacia la porosidad altamente estructurada e interconectada en materiales de poli(L-láctido)" BIOMACROMOLECULES, vol. 4, no. 6, 2003, páginas 1669-1679, XP002450897 se refiere a una composición  
50 fabricada mediante mezcla de fusión de PLA y poliestireno (página 1671-§2.5).

FARAH ET AL: "Metalopolímeros de poli(épsilon-caprolactona)-bloque-poliestireno a través de ROP secuencial y condición ATRP con catalizador de rutenio generado in situ" POLYMER, ELSEVIER, OXFORD, GB, vol. 47, no. 12,

31 mayo de 2006 (2006-05-31), páginas 4282-4291, XP005459645 ISSN: 0032-3861 se refiere a la copolimerización de estireno y caprolactona. La caprolactona es un hidroxí ácido C6 lineal que no está en la fórmula de nuestro biopolímero reivindicado.

**Breve descripción de la invención**

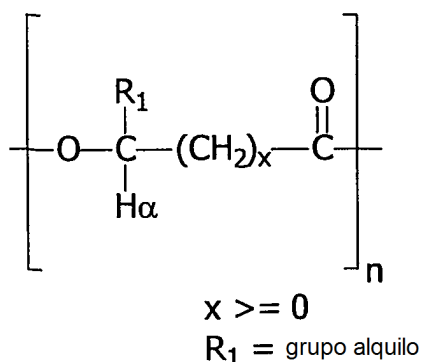
5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende una fase dispersa de polímero de biofuente y opcionalmente una fase dispersa de caucho, comprendiendo dicho procedimiento mezclar:

un monómero monovinilaromático,

al menos un polímero de biofuente,

10 opcionalmente un caucho,

en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte del monómero monovinilaromático y generar un compatibilizador del o los polímeros de biofuente y el polímero monovinilaromático, en el que el polímero de biofuente tiene la siguiente fórmula:



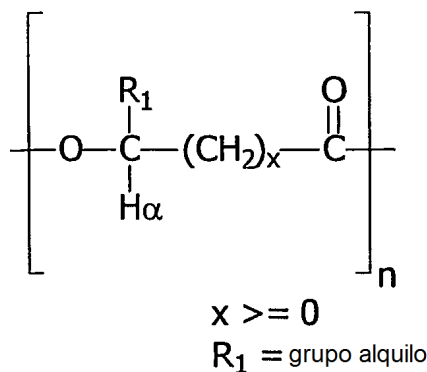
15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende una fase dispersa de polímero de biofuente y opcionalmente una fase dispersa de caucho, comprendiendo dicho procedimiento mezclar:

un monómero monovinilaromático,

20 al menos un polímero de biofuente funcionalizado o mezclas de al menos un polímero de biofuente y polímero(s) de biofuente funcionalizado(s),

opcionalmente un caucho,

en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte del monómero monovinilaromático, en el que el polímero de biofuente tiene la siguiente fórmula:



25 Las partículas de polímero de biofuente pueden contener inclusiones de polímero monovinilaromático, lo que significa que cualquier partícula de polímero de biofuente puede contener al menos una sub-partícula de polímero monovinilaromático.

En el caso opcional en el que un caucho se incorporó en la formulación inicial, las fases de caucho y de polímero de biofuente están presentes como partículas independientes caracterizadas por una forma más o menos esférica y

5 dispersas dentro de la fase continua de PS. El caucho y las partículas de biofuente pueden contener al menos una sub-partícula de polímero vinilaromático ocluido. Las partículas de caucho y polímero de biofuente que contienen una sola sub-partícula encapsulada de polímero vinilaromático – también denominada “oclusión” – se denominan típicamente partículas de “núcleo-carcasa”, mientras que aquellas que contienen al menos 2 partículas ocluidas vinilaromáticas son del tipo de morfología denominada de “salami”. Estos dos tipos de morfologías de fase dispersa pueden encontrarse cualquiera sea la fase dispersa considerada en el producto obtenido de acuerdo con la presente invención. Dependiendo del nivel de injerto del polímero de biofuente y el caucho opcional, pueden generarse morfologías de núcleo-carcasa, salami u otras (por ejemplo laberintos, cebollas, barras, gotitas, etc.).

**Descripción detallada de la invención**

10 Ventajosamente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:  
 50 a 99% de polímero monovinilaromático,  
 1 a 50% de polímero de biofuente,  
 0 a 35% de caucho,  
 15 con la condición de que las proporciones de polímero de biofuente+caucho sean 1 a 50% para 99 a 50% de polímero monovinilaromático respectivamente.

Preferiblemente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

70 a 99% de polímero monovinilaromático,  
 1 a 30% de polímero de biofuente,  
 0 a 25% de caucho,  
 20 con la condición de que las proporciones de polímero de biofuente+caucho sean 1 a 30% para 99 a 70% de polímero monovinilaromático respectivamente.

Más preferiblemente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

80 a 99% de polímero monovinilaromático,  
 1 a 20% de polímero de biofuente,  
 25 0 a 15% de caucho,  
 con la condición de que las proporciones de polímero de biofuente+caucho sean 1 a 20% para 99 a 80% de polímero monovinilaromático respectivamente.

Más preferiblemente las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

80 a 95% de polímero monovinilaromático,  
 30 5 a 20% de polímero de biofuente,  
 0 a 15% de caucho,  
 con la condición de que las proporciones de polímero de biofuente+caucho sean 5 a 20% para 95 a 80% de polímero monovinilaromático respectivamente.

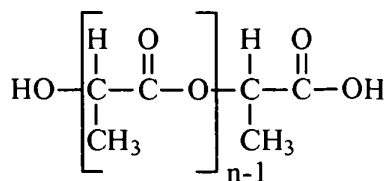
35 Además del polímero monovinilaromático, el polímero de biofuente y el caucho, la composición del polímero monovinilaromático de la invención puede comprender aditivos. Aditivos ejemplares incluyen rellenos tales como agentes de transferencia en cadena, talco o cualquier organoarcilla de relleno mineral (arcillas humedecidas con un compatibilizador orgánico), antioxidantes, estabilizantes UV, lubricantes, aceite mineral, aceite de silicio, aceite vegetal, ceras de PE, PP o PTFE, plastificantes, pigmentos, negro de carbón y retardadores de llama. Puede usarse en la presente invención cualquier aditivo conocido como útil en polímeros monovinilaromáticos por los expertos en  
 40 la técnica de dichos polímeros.

En lo referente al monómero monovinilaromático, el mismo se refiere a cualquier aromático que tiene una función vinilo. A modo de ejemplo, se puede mencionar estireno, vinil tolueno, alfametil-estireno, alfaetil-estireno, metil-4-estireno, metil-3-estireno, metoxi-4-estireno, hidroximetil-2-estireno, etil-4-estireno, etoxi-4-estireno, dimetil-3,4-estireno, cloro-2-estireno, cloro-3-estireno, cloro-4-metil-3-estireno, terc-butil-3-estireno, dicloro-2,4-estireno, dicloro-2,6-estireno, vinil-1-naftaleno y vinil-antraceno. No se apartaría del alcance de la invención usar más de un monómero monovinilaromático. Puede reemplazarse una parte del monómero monovinilaromático por monómeros insaturados copolimerizables con estireno. A modo de ejemplo, se pueden mencionar alquil ésteres de ácido acrílico  
 45

o metacrílico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. La proporción de comonomero puede ser de 0 a 50% en peso para 100 a 50% del monómero monovinilaromático respectivamente. En una realización específica, el polímero monovinilaromático comprende:

- i) de 60 a 100% en peso de uno o más monómeros monovinilaromáticos C<sub>8-12</sub>; y
- 5 ii) de 0 a 40% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en alquil ésteres C<sub>1-4</sub> de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

En lo referente a los polímeros de biofuente, se debería elegir preferiblemente entre ácidos polilácticos y polihidroxibutiratos. El PLA es el polímero de biofuente más preferido. Ventajosamente, se usa un PLA de Pm alto (>100.000). El PLA de Pm alto (>100.000) es un polímero de biofuente comercialmente disponible fabricado mediante Polimerización por Apertura de Anillo de láctido. El láctido es el producto de la dimerización térmica de ácido láctico, producido fermentando sustratos de carbono natural puros (glucosa, sacarosa, lactosa, etc.) o impuros (almidón, melazas, lactosuero, etc.). La fórmula general del PLA es:



Los ácidos D,L- o L,L-poli(lácticos) pueden usarse en el marco de la presente invención.

15 En lo referente al caucho, se puede mencionar EPR (abreviación para caucho de etileno-propileno o elastómero de etileno-propileno), EPDM (abreviación para caucho de etileno-propileno-dieno o elastómero de etileno-propileno-dieno), polibutadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, poliisopreno, copolímero de isopreno-acrilonitrilo, SBR (caucho de estireno-butadieno), copolímeros de bloque estirénico con un bloque medio hidrogenado de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), y cualquier copolímero que tenga bloques de estireno. Más particularmente, los copolímeros que tienen bloques de estireno son ventajosamente copolímeros con bloques de estireno y bloques hechos de butadieno o isopreno o de una mezcla de butadieno /isopreno. Estos copolímeros de bloque pueden ser copolímeros de bloque lineal o copolímeros de bloque de estrella, hidrogenados y/o funcionalizados. Estos copolímeros se describen en ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, quinta edición (1995) Vol A26, páginas 655-659. Son comercializados por Total Petrochemicals con la marca comercial Finaclear®, por BASF con la marca comercial Styrolux®, por Kraton con la marca comercial Kraton® D, y con la marca comercial K-Resin® por Chevron Phillips Chemical.

A modo de ejemplo el caucho puede seleccionarse del grupo que consiste en:

- a) co- y homopolímeros de diolefinas conjugadas C<sub>4-6</sub>,
- 30 b) copolímeros que comprenden de 60 a 85% en peso de una o más diolefinas conjugadas C<sub>4-6</sub> y de 15 a 40% en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo y metacrilonitrilo y
- c) copolímeros que comprenden de 20 a 60, preferiblemente de 40 a 50% en peso de uno o más monómeros vinilaromáticos C<sub>8-12</sub> que están insustituídos o sustituidos por un radical alquilo C<sub>1-4</sub> y de 60 a 40, preferiblemente de 60 a 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en diolefinas conjugadas C<sub>4-6</sub>. El caucho puede prepararse mediante distintos métodos, preferiblemente mediante emulsión o polimerización de solución. Estos procedimientos son bien conocidos para los expertos en la técnica. No se apartaría del alcance de la invención usar más de un caucho.

Las composiciones de polímero monovinilaromático de la presente invención son útiles como sustitutos ecológicos de polímero monovinilaromático de uso general (a modo de ejemplo GPPS) o polímero monovinilaromático de alto impacto (a modo de ejemplo HiPS), en la medida en que incorporen una fracción de material hecho a partir de recursos renovables. Pueden ser espumados, extrudidos y termoformados o inyectados y moldeados para formar artículos similares a aquellos comúnmente fabricados de GPPS, HiPS o ABS. Más particularmente, pueden usarse inteligentemente para fabricar envases de alimentos o artículos desechables que pueden quemarse luego del uso para producir calor o electricidad. En dicho caso, el balance de gas de efecto invernadero es más favorable en comparación con polímeros estirénicos convencionales, dado que una parte del material se obtuvo a partir de recursos de origen vegetal y el CO<sub>2</sub> se capturó de la atmósfera durante su cultivo.

En lo referente al procedimiento de fabricación de dicha composición de polímero monovinilaromático, dicho procedimiento comprende mezclar:

- un monómero monovinilaromático,
- al menos un polímero de biofuente,

opcionalmente un caucho,

en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte del monómero monovinilaromático y generar in situ un compatibilizador del polímero de biofuente y el polímero monovinilaromático. Puede llevarse a cabo de un modo convencional mediante polimerización a granel, polimerización de solución o polimerización en dispersión acuosa, disolviéndose el polímero de biofuente (o el polímero de biofuente y el caucho) primero en el monómero polimerizable, siendo esta solución luego sometida a polimerización en presencia posible de un iniciador de radical. Ventajosamente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo como un procedimiento de polimerización a granel. Cuando se usa la polimerización a granel diluida, la solución de partida puede mezclarse con hasta veinte por ciento (20%) en peso, en base al monómero monovinilaromático empleado, de un disolvente inerte de modo de reducir la viscosidad de la mezcla de polimerización, para moderar el calor de la polimerización y para mejorar los intercambios térmicos y la homogeneidad del calor dentro de la mezcla. Los diluyentes adecuados incluyen disolventes aromáticos tales como etilbenceno, tolueno, xilenos, ciclohexano y disolventes de hidrocarburos alifáticos, tales como dodecano, y mezclas de los mismos. El diluyente también puede consistir en una mezcla de los disolventes antemencionados o una mezcla de uno de estos disolventes con el monómero monovinilaromático usado para el objetivo de la presente invención. En este último caso, el diluyente está típicamente hecho de disolvente reciclado y monómero vinilaromático sin reaccionar, con frecuencia denominado "reciclados". Cualquier disolvente útil para mejorar la homogeneidad del calor dentro de la mezcla durante la polimerización, que puede eliminarse luego de la polimerización del monómero monovinilaromático y que no interfiera con la polimerización del monómero monovinilaromático y el o los comonómeros opcionales, puede usarse con el procedimiento de la presente invención.

También pueden agregarse agentes de transferencia de cadena adecuados, por ejemplo mercaptanos o dímero de alfametil estireno, para controlar el peso molecular del polímero y los tamaños de partícula del polímero de biofuente y de caucho opcional.

El polímero de biofuente (o el polímero de biofuente y el caucho) se "disuelve" en el monómero monovinilaromático (en realidad el caucho se hincha infinitamente con el monómero). El polímero monovinilaromático se forma inicialmente a partir del monómero monovinilaromático dentro de la solución del polímero de biofuente homogéneo (o polímero de biofuente y caucho) en monómero monovinilaromático. Al comienzo de la polimerización la solución reactiva está en un punto anterior al punto de inversión del polímero de biofuente (o polímero de biofuente y caucho) / monómero monovinilaromático, es decir, el punto en el cual la solución que se hace reaccionar va desde partículas de polímero monovinilaromático en una matriz de polímero de biofuente (o polímero de biofuente y caucho) / monómero monovinilaromático a partículas de polímero de biofuente (o polímero de biofuente y caucho) en una matriz de polímero monovinilaromático. En otras palabras, cuando la fracción de volumen de fase del polímero monovinilaromático aproximadamente iguala a la fracción de volumen de fase del polímero de biofuente (o polímero de biofuente y caucho), ocurre una inversión de fase, por ejemplo, la fase del monómero monovinilaromático / polímero monovinilaromático se vuelve continua y la fase del polímero de biofuente (o polímero de biofuente y caucho) se vuelve discontinua.

Cuando no hay caucho, el monómero monovinilaromático se polimeriza alrededor y dentro de las partículas de polímero de biofuente, lo que lleva a inclusiones de polímero monovinilaromático en las partículas de polímero de biofuente.

Una porción del monómero monovinilaromático se polimeriza injertando en el polímero de biofuente (o polímero de biofuente y caucho) debido a la presencia en las macromoléculas de polímero de biofuente de átomos de hidrógeno lábiles que pueden abstraerse fácilmente en presencia de radicales activos (posiblemente que vienen del iniciador). La abstracción de átomos de hidrógeno a partir macromoléculas de polímero de biofuente resulta en la producción in situ de copolímeros de polímero de biofuente-injerto-monovinilaromáticos que actúan como emulsionante para la fase de polímero de biofuente en monómero monovinilaromático dispersa dentro de la fase continua de polímero monovinilaromático en monómero monovinilaromático. Estos copolímeros de polímero de biofuente-injerto-monovinilaromáticos son compatibilizadores del polímero de biofuente y el polímero monovinilaromático.

Este procedimiento conduce a morfologías de fase dispersa de polímero de biofuente muy similares a las morfologías de fase de caucho que pueden obtenerse en el procedimiento convencional de HiPS (Poliestireno de Alto Impacto): dependiendo del nivel de injerto del polímero de biofuente, las morfologías de polímero de biofuente pueden consistir en partículas con forma de salami o cápsula (núcleo-carcasa). El nivel de injerto del polímero de biofuente puede ajustarse fácilmente introduciendo en la mezcla de polimerización iniciadores adaptados o promotores de injerto, tales como peróxidos orgánicos (por ejemplo 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano); 1,1-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano; 00-t-amil-0-(2-etilhexil monoperoxi-carbonato); 00-t-butil O-isopropil monoperoxi-carbonato; 00-t-butil-0-(2-etilhexil) monoperoxi-carbonato; butil 4,4-di-(t-butilperoxi)valerato; etil 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato; y mezclas de los mismos), hidroperóxidos, singulete-oxígeno ( $^1\text{O}_2$ ) o boranos en complejo de amina posiblemente en mezcla con los peróxidos antemencionados. Las cantidades de promotor de injerto están típicamente dentro del rango de 0 -1000 ppm.

Cuando el caucho está presente, la mayoría del polímero de biofuente genera una población secundaria de

partículas dispersas. Estas partículas de polímero de biofuente dispersas pueden atrapar al menos una sub-partícula de PS ocluida y muestra las morfologías internas de partícula típicamente encontradas en el procedimiento convencional de HiPS, por ejemplo morfologías de salami, cápsula, laberinto, barra o gotitas.

5 En este procedimiento específico, las composiciones de la invención pueden producirse por lote o continuamente en una serie de reactores de tanque continuos y/o reactores de flujo de reactores de flujo-pistón; el reactor en el que la inversión de fase ocurre se denomina "reactor de inversión". Los reactores corriente abajo del reactor de inversión permiten que la polimerización del monómero vinilaromático prosiga adicionalmente hasta un contenido sólido suficientemente alto (típicamente 60-90% en peso) para desgasificar la composición de la invención usando las tecnologías convencionales de desvolatilización instantánea o extrusión por vacío. Se obtiene de ello un material compuesto estirénico que contiene una parte del polímero de biofuente.

10 En lo referente al procedimiento de fabricación de dicha composición monovinilaromática, dicho procedimiento comprende mezclar:

- un monómero monovinilaromático,
- polímero de biofuente funcionalizado o mezclas de polímero de biofuente y
- 15 polímero de biofuente funcionalizado,
- opcionalmente un caucho,

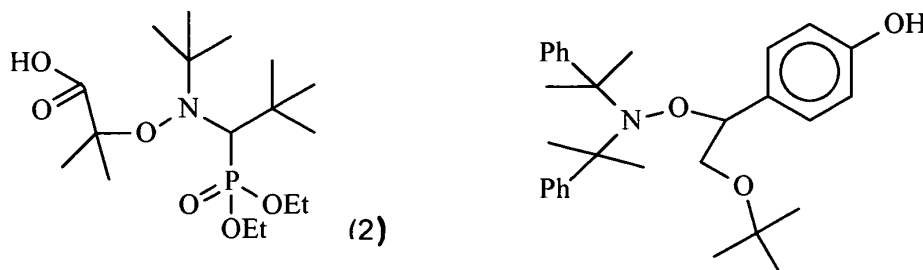
20 en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte del monómero monovinilaromático, la principal diferencia con el primer procedimiento es el uso de un polímero de biofuente funcionalizado o mezclas de polímero de biofuente y polímero de biofuente funcionalizado. Otras condiciones son similares. El uso de iniciadores de radical tales como peróxidos es opcional. Este polímero de biofuente funcionalizado es cualquier polímero biomodificado que conduce a la producción in situ de copolímeros de polímero de biofuente-injerto-monovinilaromáticos cuando dicho polímero de biofuente modificado está en contacto con el monómero monovinilaromático en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte de dicho monómero monovinilaromático. Este polímero de biofuente modificado puede denominarse también macro-iniciador de polímero de biofuente. Se preparan antes de la mezcla con el monómero monovinilaromático. A modo de ejemplo, dicho polímero de biofuente funcionalizado puede prepararse haciendo reaccionar el polímero de biofuente con:

- i) alcoxiaminas funcionalizadas,
- 30 ii) comonómeros funcionalizados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, alcohol vinílico, ácido vinil fosfónico, cloruro de metacrililoilo, anhídrido maleico.
- iii) agentes de transferencia de cadena funcionalizados,
- iv) iniciadores orgánicos funcionalizados (por ejemplo, azo-iniciador Akzo V50),
- v) mezclas de peróxidos orgánicos que generan durante la descomposición térmica radicales de abstracción de H; y radicales libres estables de nitroxilo, en un disolvente adaptado.

35 Las alcoxiaminas funcionalizadas (i) son moléculas que tienen al menos:

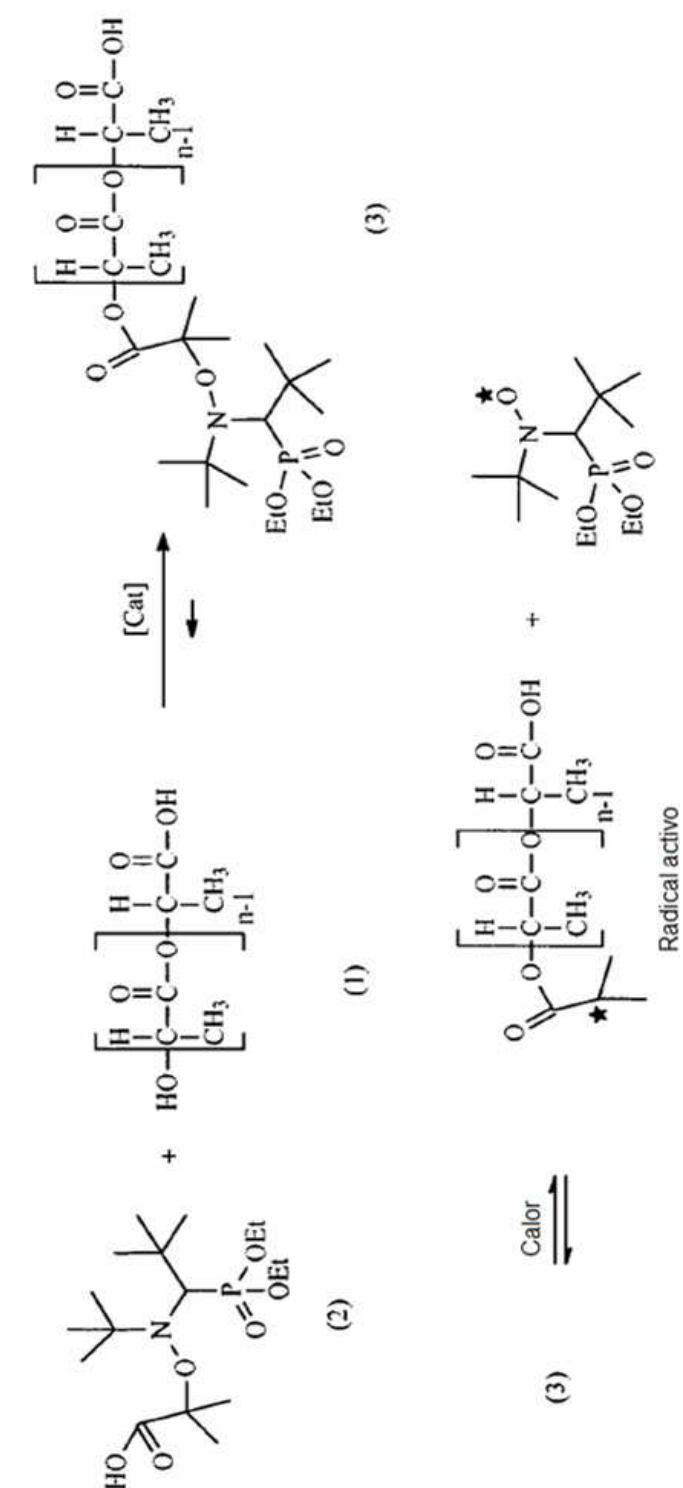
- a) una función química capaz de reaccionar fácilmente con el alcohol de polímero de biofuente y/o grupos finales de ácido carboxílico;
- b) una función de alcoxiamina que se puede descomponer y generar un grupo radical activo cuando se calienta por encima de aproximadamente 60°C mezclad o con un radical nitroxilo estable. El llamado radical activo puede iniciar la polimerización del monómero estirénico.

Ejemplos de alcoxiaminas adecuadas se muestran a continuación:









La fase dispersa de polímero de biofuente se estabiliza a medida que el polímero monovinilaromático-bloque-polímero de biofuente (-bloque-polímero monovinilaromático) se forma in situ en el reactor.

- 5 No se apartaría del alcance de la invención reemplazar, en todo o en parte, el polímero de biofuente funcionalizado mediante una mezcla del polímero de biofuente y un copolímero de bloque que tiene al menos un bloque que consiste esencialmente de poli(alquilmacrilato) o poli(alquilacrilato) y al menos un bloque que consiste esencialmente en un polímero monovinilaromático. Ejemplo de alquilmacrilato es metilmacrilato, ejemplo de alquilacrilato es metilacrilato. A modo de ejemplo, los copolímeros que tienen bloques de poliestireno y bloques de PMMA (polimetilmacrilato) se describen en US 5264527 y EP 1085029. A modo de ejemplo, los copolímeros que
- 10 tienen un bloque de poliestireno, un bloque de polibutadieno y un bloque de PMMA se describen en US 7144952.

## Ejemplos

**Ejemplo 1:** "Mezcla de reactor" PS-PLA producida en presencia de un compatibilizador de PLA-g-PS preparado en un procedimiento separado antes de la polimerización radical de estireno.

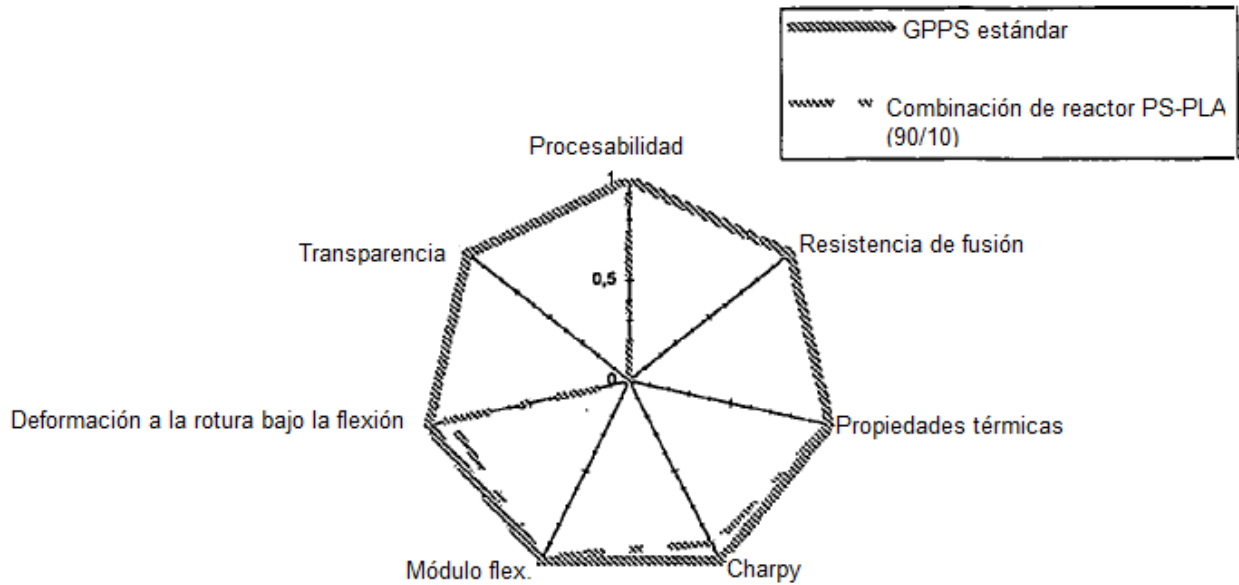
Se agregan 150  $\mu\text{mol}$  de peróxido de benzoilo (BPO 75%p solución comercial -0,050 g) y 86  $\mu\text{mol}$  (0,044 g) de radicales de nitroxilo libres estables Prostab 5415 de Ciba Specialties a una solución 20%p de PLA (TERRAMAC™ TE-4000 de Unitika, 50 g) en dicloroetano (400 g). La solución luego se calienta y se mantiene bajo agitación vigorosa a 80°C durante 3 horas. El polímero resultante que contiene algunas partes de cadenas de PLA funcionalizadas con nitroxilo se precipita posteriormente en metanol, se filtra y se seca al vacío primario a temperatura ambiente. Se disolvieron 70 g (10%p) de este PLA parcialmente modificado durante 3 horas a 80°C en estireno (602 g, 86%p) y etilbenceno (28 g, 4%p). Cuando se completó la disolución, el PLA en estireno y solución de EB se transfirieron a un reactor por lotes de 1,5 litros agitado continuamente. Luego se agregaron 0,530 g (500 ppm) de una solución 75%p de isopropil peroxicarbonato en isododecano y la temperatura de la solución se aumentó a 125°C para permitir que el estireno se polimerizara. Cuando el contenido sólido alcanzó 60%p, la solución de polímero se vertió en paneles de alúmina y se calentó a 150°C durante 3 horas y 180°C durante 2 horas en un horno para terminar la polimerización. El compuesto de polímero final se sometió a análisis de granulometría láser y microscopía de electrones de transmisión. El material compuesto pareció consistir en una dispersión de 1,1  $\mu\text{m}$  (superficie D50) de partículas de cápsula de PLA en una matriz de PS (ver fig 1). En la fig 1, las partículas blancas (cápsulas) están en PLA y algunas de ellas contienen inclusiones de poliestireno (en gris).

**Ejemplo 2:** "Mezcla de reactor" de PS-PLA con compatibilizador de PLA-g-PS formado in situ durante la polimerización de radical de estireno.

Se pre-secaron 1100 g de PLA (TERRAMAC™ TE-4000 de Unitika) a 100°C durante 4 horas antes de disolverse bajo agitación vigorosa durante 2 horas a 90°C en un reactor por lotes de 20 litros que contenía 9460 g de monómero de estireno y 440 g de etilbenceno. Una vez que se completó la disolución, se inyectaron 8,25 g (750 ppm tal como estaba) de una solución 75%p de isopropil peroxicarbonato en isododecano y la solución entera se fijó para polimerizarse a 120°C hasta que se alcanzó un contenido sólido de 65%p. La mezcla de reacción luego se pre-calentó y desgasificó en un desvolatilizador instantáneo a 230°C y 43 torrs. El compuesto de polímero resultante finalmente se extruyó y se granuló. Los análisis de granulometría láser y microscopía de electrones de transmisión revelaron que el material compuesto de PS-PLA consistía en una dispersión de 0,4  $\mu\text{m}$  de partículas de PLA similares a cápsulas en PS. Las propiedades reológicas y mecánicas se muestran en la tabla a continuación:

Producto		Petroquímicos totales GPPS comercial 1450N	Mezcla de reactor PS- PLA del Ejemplo 2
Reología de fusión a 200°C	MFI (gr/10 min)	6,5	9,6
	$[\eta]_0$ (Pa.s)	4950	8100
	$[\eta]$ a $10\text{s}^{-1}$ (Pa.s)	2240	2200
	$[\eta]$ a $100\text{s}^{-1}$ (Pa.s)	670	610
Reología elongacional	Resistencia de fusión, Fmax (N)	0,128	0,114
	Velocidad de toma máx. (m/min)	250	184
Propiedades térmicas	Vicat 50 N (°C)	100,2	100,0
Propiedades mecánicas	Charpy sin entalla (kJ/m <sup>2</sup> )	9,1	8,0
	Reversión (%)	35	36,7
	Módulo flex. (MPa)	3280	3216
	Deformación a la rotura bajo flexión (%)	2,2	1,7

El compuesto de polímero de PS-PLA así obtenido mostró propiedades muy similares a un PS de uso general comercial de índice de flujo de fusión equivalente (ver esquema (5)), excepto por la transparencia, siendo el compuesto opaco.



**Ejemplo 3:** “Mezcla de reactor” de HiPS-PLA con PLA-g-PS y compatibilizadores de PS injertado con polibutadieno ambos formados in situ durante polimerización de radical.

- 5 Se disolvieron 35 g (5%p) de PLA comercial pre-secado de Unitika (TERRAMAC™ TE-4000) durante 3 horas a 80°C en 6%p de caucho de polibutadieno (caucho de bajo cis CB 528 T suministrado por Lanxess) en solución en estireno (42 g de polibutadieno disueltos en 563,5 g de monómero de estireno comercial) y etilbenceno (42 g, 6%p). Una vez completada la disolución, el PLA en estireno y la solución de EB se transfirieron a un reactor por lotes de 1,5 litros agitado continuamente. Luego se agregaron 0,140 g (200 ppm) de una solución 75%p de isopropil peroxicarbonato en isododecano y 0,470 g (670 ppm) de antioxidante Irganox 1076 (proporcionado por Ciba Specialties) y la temperatura de la solución se aumentó a 125°C para permitir que el estireno se polimerizara. Cuando el contenido sólido alcanzó 50%p, la solución de polímero se vertió en paneles de alúmina y se calentó a 150°C durante 3 horas y 180°C durante 2 horas en un horno para terminar la polimerización. El compuesto de polímero final se sometió a análisis de granulometría láser y microscopía de electrones de transmisión (TEM). El material compuesto pareció consistir en una dispersión de 1,3 µm (superficie D50) de partículas de polibutadieno y PLA en una matriz de PS. El análisis por TEM reveló que las fases dispersas del caucho y PLA estaban hechas de partículas caracterizadas por la llamada morfología de salami (ver Figura 2).

Foto TEM (OsO4 usado para teñir el caucho)

En oscuro (fuerte): caucho de polibutadieno

- 20 En gris: poliestireno, la matriz.

En blanco: PLA, dicho PLA contiene una o más inclusiones de PS.

Hay otras partículas, ni blancas ni negras: estas son partículas de tipo salami hechas de caucho de polibutadieno y completamente rellenas con inclusiones de PS. Dichas inclusiones de PS son de un gris más claro que el gris de la matriz.

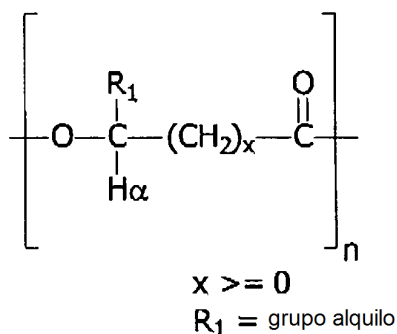
- 25

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende una fase dispersa de polímero de biofuente y opcionalmente una fase dispersa de caucho, comprendiendo dicho procedimiento mezclar:

- 5 un monómero monovinilaromático,  
al menos un polímero de biofuente,  
opcionalmente un caucho,

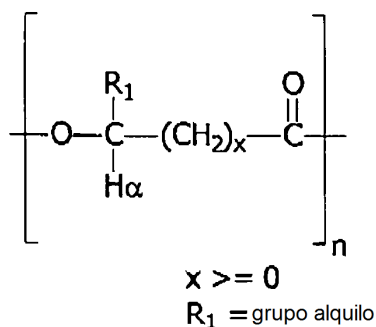
10 en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte del monómero monovinilaromático y generar un compatibilizador del o los polímeros de biofuente y el polímero monovinilaromático, en el que el polímero de biofuente tiene la siguiente fórmula:



2. Procedimiento de fabricación de una composición de polímero monovinilaromático que comprende una fase dispersa de polímero de biofuente y opcionalmente una fase dispersa de caucho, comprendiendo dicho procedimiento mezclar:

- 15 un monómero monovinilaromático,  
al menos un polímero de biofuente funcionalizado o mezclas de al menos un polímero de biofuente y un polímero o polímeros de biofuente funcionalizados,  
opcionalmente un caucho,

20 en condiciones efectivas para polimerizar al menos una parte del monómero monovinilaromático, en el que el polímero de biofuente tiene la siguiente fórmula:



3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero de biofuente está seleccionado de polihidroxiácidos y polihidroxiálcanoatos.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho polímero de biofuente es ácido poli(láctico), polihidroxi butirato, polihidroxi valerato, polihidroxi hexanoato o polihidroxi octanoato.

Fig 1

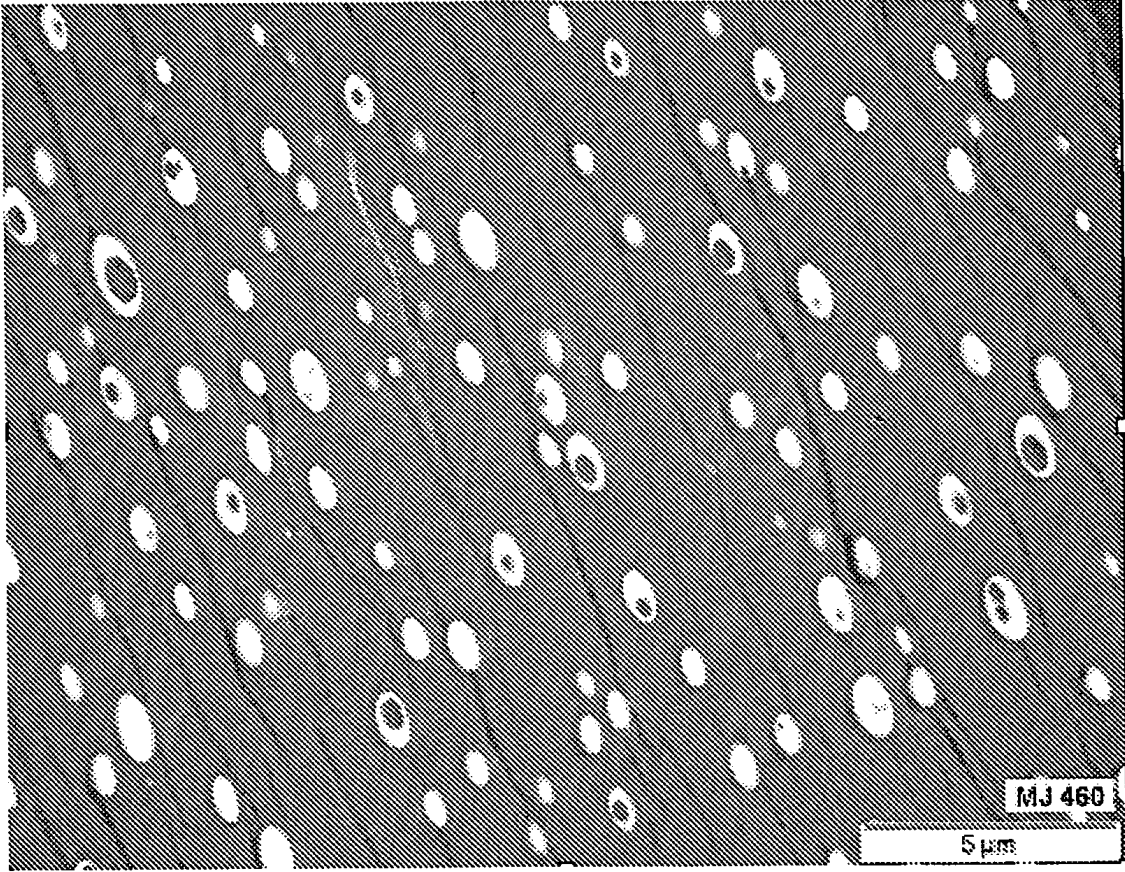


Fig 2

