

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 552**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2010 E 10802839 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2456792**

54 Título: **Procedimiento de producción de polímeros de condensación mediante extensión de cadena en reactor y productos de los mismos**

30 Prioridad:

21.07.2009 US 227149 P

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

28.04.2014

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**DEETER, GARY A. y
VILLALOBOS, MARCO A.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 457 552 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 producción de polímeros de condensación mediante extensión de cadena en reactor y productos de los mismos

Antecedentes

5 Muchos polímeros de condensación o de crecimiento por etapas, incluyendo poliésteres, poliamidas y policarbonatos, se usan ampliamente para fabricar productos plásticos, tales como películas, botellas y otros productos moldeados. Las propiedades mecánicas y físicas de estos polímeros son altamente dependientes de sus pesos moleculares. Se han dedicado muchos esfuerzos para desarrollar policondensados de la siguiente generación aumentando el peso molecular e introduciendo ramificación. Sin embargo, aumentar el peso molecular durante el
10 proceso de polimerización inicial requiere generalmente tiempos de reacción largos y altas temperaturas, dando como resultado la degradación del polímero, mal rendimiento de aplicación y mala apariencia de la pieza acabada. Además, en muchos casos, las limitaciones del reactor restringen los pesos moleculares máximos que pueden conseguirse durante el proceso de polimerización inicial, limitando así el intervalo de aplicaciones de dichos polímeros. Puede usarse la polimerización en estado sólido (PES) para procesar adicionalmente el polímero
15 sintetizado y aumentar el peso molecular. Sin embargo, la PES consume tiempo y es cara.

Típicamente, las reacciones de policondensación son reversibles y están sujetas a un equilibrio dinámico a mayores conversión de grupo reactivo y peso molecular del policondensado. La retirada constante del producto o productos de condensación se vuelve necesaria para desplazar el equilibrio hacia los productos, potenciando por tanto las velocidades de reacción directa, aumentando el peso molecular del producto y la productividad del reactor. Es
20 necesaria la operación a altas temperaturas y condiciones de vacío extremo para eliminar los productos de condensación de la mezcla de reacción, para conseguir mayores pesos moleculares (o viscosidad intrínseca V.I.) en un tiempo adecuado. Dada la naturaleza asintótica del aumento de peso molecular del policondensado con el tiempo de reacción, los intentos de producir productos de mayor peso molecular dan como resultado tiempos de reacción más largos, reducciones de la productividad del reactor y costes de energía y laborales añadidos. Los pesos
25 moleculares mayores son deseables para un mayor rendimiento de producto, aunque inalcanzables económicamente con la técnica actual. Además, es conocido en la técnica que los tiempos de polimerización prolongados conducen a una variedad de subproductos de degradación que afectan al rendimiento y apariencia de estos productos

El documento WO 03/066704 da a conocer extensores de cadena que son idénticos a los presentes compuestos y
30 que se usan para extender las cadenas de polímeros tales como poliésteres, poliamidas o policarbonatos. El documento US2004147678 tiene una divulgación equivalente.

El presente procedimiento difiere del procedimiento del documento WO 03/066704 en que el extensor de cadena se añade a la mezcla de polimerización durante la polimerización del polímero de condensación. Según el documento
35 WO 03/066704, se mezclan el polímero de condensación acabado y el extensor de cadena y se tratan en un extrusor, donde tienen lugar simultáneamente la despolimerización y extensión de cadena.

Sumario

En un aspecto, se proporcionan procedimientos de fabricación de polímeros de condensación. Los procedimientos implican añadir ciertos extensores de cadena poliméricos durante el proceso de polimerización del polímero de condensación, proporcionando un polímero de condensación de cadena extendida. Los procedimientos pueden
40 reducir los tiempos de polimerización y/o aumentar el peso molecular del polímero de condensación de cadena extendida en comparación con los tiempos de polimerización para el polímero de condensación formado en ausencia de los extensores de cadena. En otras palabras, los procedimientos proporcionan polímeros de condensación de cadena extendida que tienen altos pesos moleculares usando tiempos de polimerización más cortos que los anteriormente posibles. Por consiguiente, dichos procedimientos aumentan la eficacia y capacidad de
45 las plantas de polimerización que emplean los procedimientos, dando como resultado ahorros de costes significativos. De forma similar, debido a que se reducen los tiempos de polimerización, es posible evitar una o más de degradación de polímero, mal rendimiento de aplicación y mala apariencia de pieza acabada, asociadas a polímeros formados usando procedimientos convencionales que tienen tiempos de reacción largos y altas temperaturas.

Debido a que los procedimientos dados a conocer proporcionan polímeros de condensación de cadena extendida que tienen altos pesos moleculares, los procedimientos pueden reducir los tiempos de polimerización por PES para los polímeros de condensación de cadena extendida procesados en comparación con los tiempos de polimerización
50 por PES para el polímero de condensación procesado formado en ausencia de los extensores de cadena.

Como se observa anteriormente, los procedimientos implican añadir un extensor de cadena durante el proceso de polimerización de un polímero de condensación, proporcionando un polímero de condensación de cadena extendida. El extensor de cadena incluye un producto de polimerización de al menos un monómero (met)acrílico funcional con
55 función epóxido, anhídrido, carboxílica o hidroxilo y al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico.

En un aspecto, se proporciona un procedimiento que incluye añadir un extensor de cadena durante el proceso de polimerización de un polímero de condensación, proporcionando un polímero de condensación de cadena extendida, en el que el extensor de cadena incluye un producto de polimerización de al menos un monómero (met)acrílico funcional según la reivindicación 1 y al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico. El al menos un monómero (met)acrílico funcional incluye al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo epóxido, un grupo anhídrido, un grupo ácido carboxílico y un grupo hidroxilo. En algunas realizaciones, el extensor de cadena tiene una funcionalidad de 2 o más. En algunas realizaciones, el extensor de cadena tiene una funcionalidad de 2 a 30. En algunas realizaciones, el extensor de cadena tiene una funcionalidad mayor de 2, pero menor o igual a 30. En algunas realizaciones, el monómero (met)acrílico funcional es un monómero (met)acrílico con función epóxido. En algunas realizaciones, el monómero (met)acrílico con función epóxido es metacrilato de glicidilo.

En otras realizaciones, el monómero estirénico es estireno y el monómero (met)acrílico se selecciona de acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de metilo. En algunas realizaciones, el al menos un monómero (met)acrílico funcional está presente en una cantidad de 0,5 a 75 % en peso del peso de los monómeros en el extensor de cadena. En algunas realizaciones, el al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico está presente en una cantidad de 95,5 a 25 % en peso del peso total de los monómeros en el extensor de cadena. En algunas realizaciones, el extensor de cadena se añade al polímero de condensación en una cantidad de 0,03 a 10 % en peso del peso total del extensor de cadena y los componentes del polímero de condensación.

El polímero de condensación se selecciona de poliésteres, poliamidas o policarbonatos. En algunas realizaciones, el polímero de condensación es un poliéster. En algunas realizaciones, el polímero de condensación es un biopoliéster. En algunas realizaciones, el biopoliéster se selecciona de poli(ácido láctico), poli(ácido 2-hidroxi-butírico) u otros biopoliésteres, incluyendo los productos de polimerización de monómeros de fórmula general $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ o $\text{CH}_2\text{(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$, en que n es mayor o igual a 1. Por ejemplo, en algunas realizaciones n es de 1 a aproximadamente 20. En otras realizaciones, n es de 1 a aproximadamente 10. En algunas realizaciones, el poliéster se selecciona de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de etileno) o poli(naftalato de butileno), poli(ácido láctico), poli(ácido 2-hidroxi-butírico) u otros poli(ácidos hidroxialquílicos) de fórmula general $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ o $\text{CH}_2\text{(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento que incluye añadir un extensor de cadena durante el proceso de polimerización de un poliéster, proporcionando un poliéster de cadena extendida en el que el extensor de cadena incluye un producto de polimerización de al menos un monómero (met)acrílico con función epóxido, y al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico. En algunas realizaciones, el extensor de cadena se añade cuando la viscosidad intrínseca de la solución del polímero de condensación no es de más de 0,6 dl/g. En algunas realizaciones, se consigue un peso molecular del polímero de condensación de cadena extendida en un tiempo que es menor que el tiempo para conseguir el peso molecular en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el tiempo es al menos un 10 % menor. En algunas realizaciones, se consigue una viscosidad intrínseca en solución de al menos 0,6 dl/g del polímero de condensación de cadena extendida en un tiempo de 90 minutos o menos.

El procedimiento incluye adicionalmente procesar el polímero de condensación de cadena extendida mediante polimerización en estado sólido. En algunas realizaciones, se consigue un peso molecular del polímero de condensación de cadena extendida procesado en un tiempo que es menor que el tiempo para conseguir el peso molecular en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el tiempo es al menos un 5 % menor que el tiempo para conseguir el peso molecular en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, se consigue una viscosidad intrínseca en solución de al menos 0,8 dl/g del polímero de condensación de cadena extendida procesado en un tiempo de 15 horas o menos. En algunas realizaciones, el polímero de condensación de cadena extendida exhibe una viscosidad en estado fundido mayor que un polímero de condensación formado en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el polímero de condensación de cadena extendida exhibe una mayor viscosidad a bajas tasas de cizallamiento y una menor viscosidad a altas tasas de cizallamiento que un polímero de condensación formado en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el polímero de condensación de cadena extendida exhibe una mayor viscosidad a tasas de cizallamiento menores de 200 s^{-1} y una menor viscosidad a tasas de cizallamiento mayores de 500 s^{-1} en comparación con un polímero de condensación formado en ausencia del extensor de cadena.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento que incluye añadir un extensor de cadena durante el proceso de polimerización de un poliéster, proporcionando un poliéster de cadena extendida, en el que el extensor de cadena comprende un producto de polimerización de al menos un monómero (met)acrílico con función epóxido y al menos un monómero estirénico, (met)acrílico o una mezcla de los mismos; en que el proceso de polimerización es un proceso de polimerización en lotes o un proceso de polimerización continuo; el extensor de cadena se añade cuando la viscosidad intrínseca en solución del polímero de condensación no es de más 0,6 dl/g; y se consigue un peso molecular del polímero de condensación de cadena extendida en un tiempo que es menor que el tiempo para conseguir el peso molecular en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el tiempo es al menos un 10 % menor. En algunas realizaciones, se consigue una viscosidad intrínseca en solución de al menos 0,6 dl/g del polímero de condensación de cadena extendida en un tiempo de 90 minutos o menos. En algunas realizaciones, se consigue una viscosidad intrínseca en solución de al menos 0,8 dl/g del polímero de condensación de cadena

extendida procesado en un tiempo que es menor de 15 horas o menos. En algunas realizaciones, el polímero de condensación de cadena extendida exhibe una viscosidad en estado fundido mayor que un polímero de condensación formando en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el polímero de condensación de cadena extendida exhibe una mayor viscosidad a bajas tasas de cizallamiento y una menor viscosidad a altas tasas de cizallamiento que un polímero de condensación formado en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el extensor de cadena tiene una funcionalidad de 2 o más. En algunas realizaciones, el monómero (met)acrílico con función epóxido es metacrilato de glicidilo. En algunas realizaciones, el monómero estirénico es estireno y el monómero (met)acrílico es acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de metilo. En algunas realizaciones, está presente al menos un monómero (met)acrílico funcional a una cantidad de 0,5 a 75 % en peso del peso total de los monómeros en el extensor de cadena. En algunas realizaciones, el al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico está presente en una cantidad de 95,5 a 25 % en peso del peso total de los monómeros en el extensor de cadena. En algunas realizaciones, el extensor de cadena se añade al polímero de condensación a una cantidad de 0,03 a 10 % en peso del peso total del extensor de cadena y los componentes del polímero de condensación. En algunas realizaciones, el polímero de condensación se selecciona de poliésteres, poliamidas, policarbonatos o un biopoliéster.

En otro aspecto, se proporcionan también los polímeros de condensación de cadena extendida procurados mediante cualquiera de los procedimientos dados a conocer. Debido a la reducción de los tiempos de polimerización (incluyendo los tiempos de polimerización por PES), los polímeros de condensación de cadena extendida (incluyendo polímeros de condensación de cadena extendida procesados por PES) tienen cantidades mínimas de subproductos asociados normalmente a polímeros de condensación de alto peso molecular convencionales. A pesar de la ramificación aumentada asociada a ciertos polímeros de condensación de cadena extendida, las propiedades mecánicas y térmicas de estos polímeros son sorprendentemente similares a las de los polímeros de condensación formados en ausencia de los extensores de cadena cuando tienen el mismo peso molecular diana (o VI). Sin embargo, los polímeros de condensación de cadena extendida exhiben propiedades reológicas únicas en comparación con los polímeros de condensación formados en ausencia del extensor de cadena. Estas propiedades se describen adicionalmente a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra un esquema de reacción idealizado que implica PET (D) y un oligómero acrílico de estireno con función epóxido (E), que reacciona proporcionando el PET de cadena extendida (F) según una realización. Para el extensor de cadena extensor de cadena 1 (véase la Tabla 3), x es igual a 65 a 70 (VI= 0,4 dl/g y Mn= 14.000), y es igual a 10,8 y z es igual a 5,9. Ep= grupo epóxido.

La FIG. 2 muestra las señales de par motor de un agitador, velocidad y tiempo de polimerización en estado fundido representativas para PET de cadena extendida del ejemplo de control, el ejemplo 1 y el ejemplo 2. La adición del extensor de cadena extensor de cadena 1 se ha indicado en la gráfica. Para el PET de control del ejemplo de control, se introdujeron aglomerados de PET en lugar del extensor de cadena 1.

La FIG. 3 muestra la reducción de los tiempos de polimerización en estado fundido asociados a extensión de cadena en reactor para una variedad de extensores de cadena según algunas realizaciones.

La FIG. 4 muestra las mejoras de capacidad asociadas al uso de los extensores de cadena 1 y 2. Se usaron los extensores de cadena a 0,3 y 0,2 % (p/p), respectivamente y los cálculos se aplican a una planta por lotes de 50.000 MT/a procesada en paralelo.

La FIG. 5 muestra la reducción del tiempo de polimerización en estado sólido para una variedad de PET de cadena extendida en comparación con un PET formado en ausencia de un extensor de cadena (ejemplo de control) según algunas realizaciones. Los resultados se han normalizado a una VI de partida igual a 0,600 dl/g.

La FIG. 6 muestra el tiempo de producción total (polimerización en estado fundido y sólido) requerido para preparar poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca de 0,7 dl/g según una realización.

La FIG. 7 muestra el tiempo de producción total (polimerización en estado fundido y sólido) requerido para preparar poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca de 0,8 dl/g según una realización.

La FIG. 8 muestra la viscosidad en estado fundido para el ejemplo de control, ejemplo 1 y ejemplo 2. Se midió la viscosidad antes de la polimerización en estado sólido a una VIS de 0,6 dl/g. Se realizaron las medidas usando un viscosímetro de cono y placa a $6,3 \text{ s}^{-1}$.

La FIG. 9 muestra la viscosidad dependiente de la velocidad de cizallamiento para el ejemplo de control (VI= 0,713 y 0,696 dl/g), ejemplo 1 (VI= 0,702 dl/g) y ejemplo 2 (VI= 0,707 dl/g). Se midió la viscosidad capilar a 280 °C de alta velocidad de cizallamiento a baja.

Descripción detallada

Se proporcionan procedimientos de fabricación de polímeros de condensación de cadena extendida de alto peso

- metacrilato de *i*-propilo, metacrilato de *i*-butilo, metacrilato de *n*-amilo, metacrilato de *n*-hexilo, metacrilato de *i*-amilo, metacrilato de *sec*-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de isobornilo y mezclas de estas especies. En algunas realizaciones, los monómeros (met)acrílicos son acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo o combinaciones de los mismos.
- Respecto a los monómeros estirénicos, los monómeros adecuados incluyen estireno, α -metilestireno, viniltolueno, *p*-metilestireno, *terc*-butilestireno, *o*-cloroestireno, vinilpiridina y mezclas de estas especies. En algunas realizaciones, el monómero estirénico es estireno.
- Los extensores de cadena dados a conocer pueden incluir diversas cantidades de monómero (met)acrílico funcional y monómeros estirénicos y/o (met)acrílicos. En algunas realizaciones, el al menos un monómero (met)acrílico funcional está presente en una cantidad de 0,5 a 75 % en peso del peso total de los monómeros en el extensor de cadena. Esto incluye realizaciones en que al menos un monómero (met)acrílico funcional está presente en una cantidad de 10 a 70 %, de 15 a 60 %, o de 20 a 50 %. Sin embargo, son posibles otras cantidades. En algunas realizaciones, el al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico está presente en una cantidad de 95,5 a 25 % en peso del peso total de los monómeros en el extensor de cadena. Esto incluye realizaciones en que el al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico está presente en una cantidad de 90 a 30 %, de 80 a 40 %, o de 70 a 50 %. Sin embargo, son posibles otras cantidades.
- De forma similar, el peso molecular de los extensores de cadena puede variar. En algunas realizaciones, el peso molecular medio en número de los extensores de cadena puede estar en el intervalo de 1.000 a 10.000. Esto incluye realizaciones en que el peso molecular está en el intervalo de 1.500 a 5.000, de 2.000 a 7.000, o de 3.000 a 9.000. Sin embargo, son posibles otros pesos moleculares. En algunas realizaciones, el peso molecular medio ponderado de los extensores de cadena puede estar en el intervalo de 1.500 a 35.000. Esto incluye realizaciones en que el peso molecular está en el intervalo de 2.500 a 15.000, de 5.000 a 20.000, o de 10.000 a 30.000. Sin embargo, son posibles otros pesos moleculares.
- Para extensores de cadena que tienen grupos epóxido, el peso equivalente de epóxido (PEE) se fija por el contenido deseado de monómero (met)acrílico con función epóxido empleado. Adicionalmente, a un PEE dado, la funcionalidad epóxido media en número por cadena (E_{fn}) puede ajustarse desde muy baja (por ejemplo <1) a muy alta (por ejemplo >30) controlando el peso molecular medio en número (M_n) del extensor de cadena. Además, para un PEE dado, la funcionalidad epóxido media ponderada por cadena (E_{fw}) puede diseñarse alterando el índice de polidispersidad (IPD) del extensor de cadena ($IPD = M_w/M_n = E_{fw}/E_{fn}$) mediante cambios en la composición, las condiciones de procesamiento y el peso molecular. El IPD puede ajustarse desde muy bajo (por ejemplo, 1,5) a muy alto (por ejemplo, 5).
- Pueden usarse otros extensores de cadena, incluyendo aquellos descritos en las patentes de EE.UU. n° 6.552.144, 6.605.681 y 6.984.694.
- Los extensores de cadena dados a conocer pueden producirse según técnicas estándar conocidas en la técnica. Dichas técnicas incluyen procesos de polimerización continua por radicales libres a alta temperatura conocidos. Brevemente, estos procesos implican cargar continuamente en un reactor al menos un monómero (met)acrílico funcional, al menos un monómero estirénico y/o (met)acrílico y opcionalmente al menos un iniciador de polimerización por radicales libres. La proporción de monómeros cargados en el reactor puede ser la misma que aquellas proporciones que entran en los extensores de cadena discutidos anteriormente.
- El reactor puede cargarse opcionalmente también con al menos un iniciador de polimerización por radicales libres. Brevemente, los iniciadores adecuados para llevar a cabo el proceso son compuestos que se descomponen térmicamente en radicales en una reacción de primer orden, aunque esto no es un factor crítico. Los iniciadores adecuados incluyen aquellos con periodos de semivida en el proceso de descomposición de radicales de 1 hora a temperaturas mayores o iguales a 90 °C, e incluyen adicionalmente aquellos con periodos de semivida en el proceso de descomposición de radicales de 10 horas a temperaturas mayores o iguales a 100 °C. Pueden usarse también otros con semividas de aproximadamente 10 horas a temperaturas significativamente menores de 100 °C. Los iniciadores adecuados incluyen compuestos azoicos alifáticos tales como 1-*terc*-amilazo-1-cianociclohexano, azobisisobutironitrilo y 1-*terc*-butilazocianociclohexano, 2,2'-azobis-(2-metil)butironitrilo y peróxidos e hidroperóxidos tales como peroxoato de *terc*-butilo, perbenzoato de *terc*-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-*terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de di-*terc*-amilo. Adicionalmente, pueden usarse iniciadores de diperoxido solos o en combinación con otros iniciadores. Dichos iniciadores de diperoxido incluyen 1,4-bis-(*terc*-butilperoxicarbo)ciclohexano, 1,2-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexano y 2,5-di(*terc*-butilperoxi)-3-hexino y otros iniciadores similares.
- El iniciador puede añadirse a los monómeros y puede añadirse en cualquier cantidad apropiada. A modo de ejemplo, los iniciadores totales se añaden en una cantidad de 0,0005 a 0,06 moles de iniciador o iniciadores por mol de monómeros a la alimentación. Con este fin, el iniciador puede mezclarse con la alimentación de monómero o añadirse al proceso como una alimentación separada.

El reactor puede cargarse opcionalmente también con uno o más disolventes alimentados al reactor junto con los monómeros o en una alimentación separada. El disolvente puede ser cualquier disolvente conocido en la materia, incluyendo aquellos que no reaccionan con el grupo funcional en el monómero (met)acrílico funcional a las altas temperaturas del proceso continuo descrito en la presente memoria. La selección apropiada de disolvente puede ayudar a reducir o eliminar la formación de partículas de gel durante la reacción continua a alta temperatura. Dichos disolventes incluyen xileno, tolueno, etilbenceno, Aromatic-100®, Aromatic 150®, Aromatic 200®, todos los cuales están disponibles en Exxon, acetona, metiletilcetona, metilamilcetona, metilisobutilcetona, n-metilpirrolidinona y combinaciones de dos cualesquiera o más de dichos disolventes. Cuando se usan, los disolventes están presentes en cualquier cantidad deseada, teniendo en cuenta las condiciones del reactor y la alimentación de monómero. En una realización, están presentes uno o más disolventes en una cantidad de hasta 40 % en peso, o de hasta 15 % en peso en otras realizaciones, basado en el peso total de monómeros.

El reactor se mantiene a una temperatura eficaz durante periodo de tiempo eficaz para causar la polimerización de los monómeros, produciendo el extensor de cadena polimerizado. Respecto a la temperatura eficaz, se lleva a cabo la polimerización continua a altas temperaturas. En una realización, las temperaturas de polimerización están en el intervalo de 160 a 270 °C. Esto incluye realizaciones en que las temperaturas están en el intervalo de 170 a 250 °C o de 170 a 232 °C. Esto incluye también realizaciones en que las temperaturas están en el intervalo de 175 a 250 °C o de 180 a 232 °C. Respecto al periodo de tiempo eficaz, un proceso de polimerización continuo permite un tiempo de residencia corto en el reactor. El tiempo de residencia es generalmente menor de aproximadamente 1 hora, y puede ser de menos de 15 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia es generalmente menor de 30 minutos y puede ser menor de 20 minutos.

El proceso para producir los extensores de cadena puede realizarse usando cualquier tipo de reactor conocido en la materia, y puede establecerse en una configuración continua. Dichos reactores incluyen, pero sin limitación, reactores continuos de tipo tanque agitado ("RCTA"), reactores de tubo, reactores de bucle, reactores de extrusor o cualquier reactor adecuado para operación continua.

Una forma de RCTA que se ha encontrado adecuada para producir los extensores de cadena es un reactor de tanque dotado de serpentines de refrigeración y/o camisas de refrigeración suficientes para retirar cualquier calor de polimerización no captado al elevar la temperatura de la composición de monómero cargada continuamente, de modo que se mantenga la temperatura preseleccionada para la polimerización en el mismo. Dicho RCTA puede dotarse con al menos uno, y habitualmente más, agitadores, proporcionando una zona de reacción bien mezclada. Dicho RCTA puede funcionar a diversos niveles de llenado desde 10 a 100 % completo (reactor lleno de líquido RLL). En una realización, el reactor es 100 % lleno de líquido.

Polímeros de condensación

Como se hace notar anteriormente, los procedimientos dados a conocer implican añadir cualquiera de los extensores de cadena descritos a un polímero de condensación, proporcionando un polímero de condensación de cadena extendida. Son polímeros de condensación adecuados poliésteres (PE), poliamidas (PA) y policarbonatos (PC).

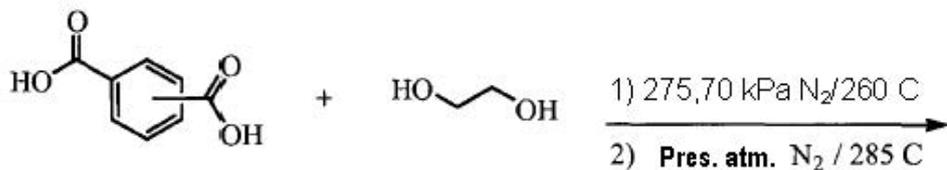
Los poliésteres incluyen homopolíesteres o copolíesteres que derivan de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y dioles o ácidos hidroxicarboxílicos. Los poliésteres ejemplares no limitantes incluyen poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(naftalato de etileno) (PEN) y poli(naftalato de butileno). La aplicación de estos y otros poliésteres es amplia e incluye fibras textiles, envasado de alimentos, envases de bebidas, conectores y carcasas eléctricos o refuerzo de neumáticos.

Las poliamidas incluyen poliamidas producidas por policondensación de un ácido dicarboxílico con una diamina, poliamidas, producidas polimerizando una lactama cíclica y poliamidas producidas copolimerizando una lactama cíclica con una sal de ácido dicarboxílico/diamina. Las poliamidas incluyen resinas elastoméricas de poliamida. Las resinas elastoméricas de poliamida adecuadas incluyen nailon 6, nailon 6-6, nailon 6-10, nailon 11, nailon 12 y copolímeros y combinaciones de dos cualesquiera o más de dichas poliamidas.

Los policarbonatos incluyen policarbonatos aromáticos producidos mediante reacciones de bisfenoles con derivados de ácido carbónico tales como aquellos procurados a partir de bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano) y fosgeno o carbonato de difenilo. Se incluyen también diversos policarbonatos y copolicarbonatos modificados procurados a partir de otros tipos de bisfenoles, tales como aquellos en que los radicales fenólicos en posición para forman puente a través de C, O, S o alquilenos. Se incluyen también poliéstercarbonatos procurados a partir de uno o más ácidos dicarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos, bisfenoles y derivados de ácido carbónico. Las resinas de policarbonato pueden prepararse también a partir de bisfenol A y derivados de ácido carbónico.

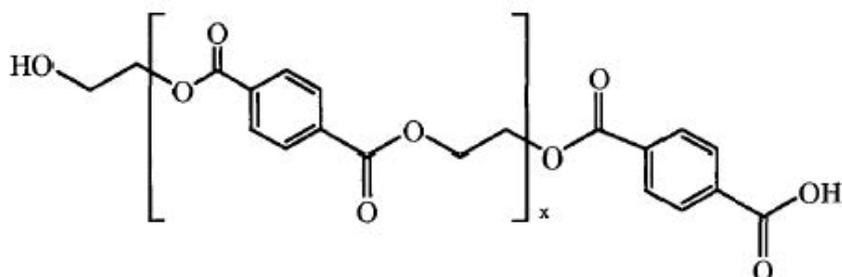
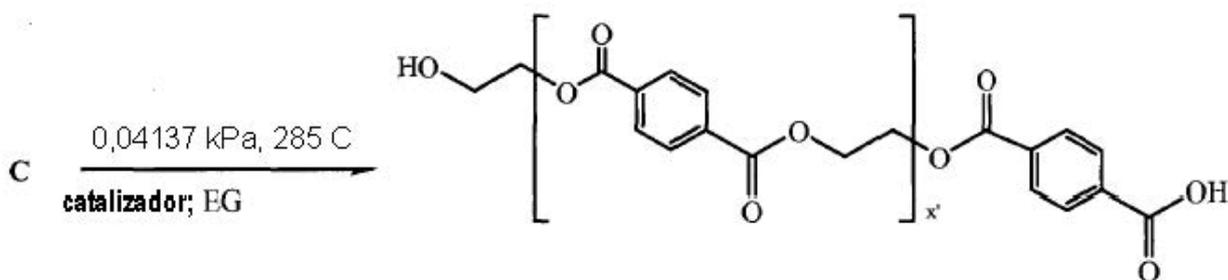
En algunas realizaciones, el polímero de condensación es un poliéster. En algunas de dichas realizaciones, el polímero de condensación se selecciona de poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(naftalato de etileno) o poli(naftalato de butileno). En algunas realizaciones, el polímero de condensación es poli(tereftalato de etileno) (PET). El esquema 1 muestra un esquema de policondensación por lotes representativo para PET.

Esquema 1



A

B

C: $x = 5 - 12$ D: $x' \sim 100$

Los materiales brutos usados en la polimerización de PET son una mezcla de diácidos aromáticos (A) [ácido tereftálico (PTA; sustitución 1,4) y ácido isoftálico (IPA; sustitución 1,3)] y etilenglicol (B). La relación molar de diácido aromático (A) se manipula para controlar la cristalinidad. La relación molar de diácido (A) a glicol (B) se ajusta para minimizar las reacciones secundarias perjudiciales, ajustar las propiedades del polímero y maximizar la eficacia de producción. El proceso de polimerización consiste en dos etapas. La etapa 1 es la esterificación o prepolimerización (ecuación 1), que puede separarse en esterificación a presión y ambiental. Al inicio de la etapa 1, se usan altas presiones para evitar la pérdida de glicol y mantener la estequiometría. Una vez reacciona el glicol, se relaja la presión y se retira el agua. La etapa 1 proporciona oligómeros de PET consistentes en 5 a 12 unidades repetidas (C). La etapa 2 es la policondensación (ecuación 2) y usa muy alto vacío y temperatura y catalizadores. La tabla 1 enumera el paquete de catalizador y conservante, las relaciones molares de diácido (A) a glicol (B) y las relaciones molares de PTA a IPA usadas en los ejemplos descritos a continuación. Se usó hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) para evitar la formación de polietilenglicol, se usó trióxido de antimonio (Sb_2O_3) como catalizador de polimerización, se añadió acetato de cobalto (II) tetrahidratado para reducir el color y ácido fosfórico como antioxidante para mejorar el color y la estabilidad térmica.

Tabla 1. Detalles de la fórmula de PET

Reactivo	Relación molar
Glicol (B)/ácido (A)	1,15
PTA/IPA	2,8
Catalizadores	ppm
TMAH	40
Sb ₂ O ₃	250
(CH ₃ COO) ₂ Co·4H ₂ O	30
Ácido fosfórico	30
PTA – ácido tereftálico; PIA – ácido isoftálico; TMAH – hidróxido de tetrametilamonio; Sb ₂ O ₃ – óxido de antimonio [III]; (CH ₃ COO) ₂ Co [II] – acetato de cobalto (II) tetrahidratado	

5 Es conocido que, debido a las limitaciones del reactor, se prepara PET a una viscosidad intrínseca en solución (VIS) de aproximadamente 0,6 dl/g, que es equivalente a un peso molecular de entre 25.000 y 30.000. En la mayoría de situaciones, se requiere una polimerización en estado sólido (PES) para conseguir los pesos moleculares necesarios para aplicaciones de PET. La Tabla 2 proporciona los requisitos de VIS para varias aplicaciones de PET. Estos datos sugieren que solo las aplicaciones de fibra y película de menor calidad pueden no requerir la polimerización en estado sólido para conseguir los pesos moleculares necesarios para el rendimiento.

Tabla 2. Requisitos de VIS para PET

Aplicación	VIS (dl/g)
Fibra/película	0,60-0,68
Lámina/cinta	0,65-0,78
Botellas	0,70-0,85
Embalaje de uso general	0,65-0,85
Embalaje de alta temperatura/refuerzo de neumáticos	>0,90
VIS: viscosidad intrínseca en solución	

10 Otras limitaciones de PET y su producción son la sobrecapacidad, diferenciación de producto limitada y cierre de la industria de fibras textiles en América del Norte. Como se describe adicionalmente a continuación, los procedimientos dados a conocer pueden reducir los tiempos de polimerización, aumentando así la capacidad y eficacia de producción, aumentando la diferenciación de producto mediante la potenciación de propiedades asociada a la ramificación y eliminando la necesidad de una costosa PES.

15 En algunas realizaciones, el polímero de condensación es una poliamida. Las poliamidas pueden producirse mediante procesos de polimerización en lotes o continuos. Los extensores de cadena pueden usarse también con poliamidas.

20 En algunas otras realizaciones, el polímero de condensación es un policarbonato. Los policarbonatos pueden producirse mediante procesos de polimerización en lotes o continuos. Los extensores de cadena pueden usarse también con policarbonatos.

Extensión de cadena en reactor

Como se observa anteriormente, en los procedimientos dados a conocer se añade cualquiera de los extensores de

cadena descritos a cualquiera de los polímeros de condensación descritos durante el proceso de polimerización del polímero de condensación, proporcionando un polímero de condensación de cadena extendida. La frase “durante el proceso de polimerización” significa durante el proceso de síntesis inicial mediante el cual se forman los polímeros de condensación. Esta frase excluye añadir los extensores de cadena antes o durante el procesamiento posterior de los polímeros de condensación polimerizados, tal como procesamiento por PES. Son posibles procedimientos en que se añaden extensores de cadena antes o durante una etapa de procesamiento posterior, tal como PES, pero dichos procedimientos se describen separadamente a continuación.

Son conocidos procesos de polimerización de los polímeros de condensación descritos. El proceso de polimerización puede ser un proceso de polimerización por lotes o un proceso de polimerización continuo. Se ha descrito anteriormente un proceso de polimerización por lotes ejemplar para PET y se muestra en el esquema 1. De forma similar, son también conocidos procedimientos (por ejemplo, reactores y condiciones de reactor) para llevar a cabo estos procesos de polimerización. Se describe adicionalmente en los ejemplos siguientes un proceso de polimerización ejemplar para PET.

Los extensores de cadena dados a conocer pueden añadirse en diversos momentos durante el proceso de polimerización de los polímeros de condensación. En aquellas realizaciones en que el proceso de polimerización es un proceso de polimerización en lotes, los extensores de cadena pueden añadirse durante la etapa de prepolicondensación, la etapa de policondensación o ambas. En algunas realizaciones, los extensores de cadena se añaden durante la etapa de policondensación.

En otras realizaciones, los extensores de cadena se añaden en el punto durante la polimerización en que los polímeros de condensación han alcanzado una viscosidad intrínseca en solución (VIS) particular. Esta VIS puede variar. En algunas realizaciones, el extensor de cadena se añade cuando la VIS del polímero de condensación no es de más de 0,6 dl/g. En otras realizaciones, el extensor de cadena se añade cuando la VIS del polímero de condensación no es de más de 0,5 dl/g, 0,4 dl/g o 0,3 dl/g. Sin embargo, son posibles otras VIS. Añadir los extensores de cadena mientras la VIS del polímero de condensación es relativamente baja puede ser útil, porque las temperaturas de procesamiento tienden a ser menores (degradación reducida) y es más fácil mezclar concienzudamente los extensores de cadena (aumentando la eficacia de reacción). Además, cuando la VIS del polímero de condensación es relativamente baja, las concentraciones de los grupos terminales reactivos de los polímeros de condensación son relativamente altas (aumentando la eficacia de reacción).

Los extensores de cadena pueden usarse también en diversos procesos de polimerización continuos para procurar polímeros de condensación. Por ejemplo, los extensores de cadena pueden añadirse a la corriente de entrada de un reactor de polimerización en estado fundido continua después del reactor de esterificación. También, y más preferiblemente, el extensor de cadena puede añadirse continuamente a una localización intermedia del reactor cuando esté disponible en el reactor de polimerización en estado fundido continua. Esto es equivalente a añadirlo en algún punto intermedio durante el tiempo de polimerización en estado fundido por lotes. Idealmente, en cualquier caso el extensor de cadena debería añadirse en un momento o lugar del reactor adecuado cuando la VIS del material en el reactor de polimerización en estado fundido esté entre 0,20 y 0,55, entre 0,25 y 0,50, entre 0,30 y 0,45, o entre 0,35 y 0,45, según diversas realizaciones.

Los extensores de cadena pueden añadirse a los polímeros de condensación en diversas cantidades. En algunas realizaciones, se añaden los extensores de cadena en una cantidad en el intervalo de 0,03 a 10 % en peso del peso total del extensor de cadena y los componentes del polímero de condensación. Se entiende por “componentes del polímero de condensación” los componentes que se añaden a la alimentación para producir el polímero de condensación. Esto incluye realizaciones en que la cantidad está en el intervalo de 0,05 a 5 %, de 0,075 a 3 % y de 0,1 a 1 %. Sin embargo, son posibles otras cantidades. La cantidad particular depende de la identidad del extensor de cadena, la identidad del polímero de condensación y la cantidad deseada de ganancia de peso molecular y/o ramificación.

Otras etapas de procesamiento

Los procedimientos incluyen adicionalmente el procesamiento del polímero de condensación de cadena extendida mediante PES. Son conocidos los reactores y condiciones de reactor adecuados para PES. En dichas realizaciones, pueden añadirse extensores de cadena adicionales a los polímeros de cadena extendida antes o durante el procesamiento por PES. Como se usa en la presente memoria, la frase “polímero de condensación de cadena extendida procesado” se usa para hacer referencia a un polímero de condensación que se ha sometido tanto a extensión de cadena en reactor como a PES.

Los procedimientos pueden incluir adicionalmente una variedad de operaciones de formación de plásticos, incluyendo moldeo por inyección-soplado, moldeo por extrusión-soplado, extrusión de lámina y película, moldeo por inyección, termoformación, soplado de película e hilatura de fibra. Son conocidos aparatos y condiciones de procesamiento para estas operaciones. Cualquiera de los procedimientos puede estar seguido también por una etapa de recuperación de polímero y aglomeración para obtener aglomerados o gránulos del polímero de condensación de cadena extendida o de cadena extendida procesado.

Procesamiento

Los procedimientos dados a conocer proporcionan una serie de ventajas de procesamiento en comparación con los procedimientos convencionales de formación de polímeros de condensación. Como se observa anteriormente, los procedimientos dados a conocer pueden reducir los tiempos de polimerización para los polímeros de condensación de cadena extendida en comparación con los tiempos de polimerización para los polímeros de condensación formados en ausencia de extensores de cadena. Sin embargo, se observa que los extensores de cadena dados a conocer no afectan a la cinética de la reacción de polimerización, concretamente los extensores de cadena no son catalizadores. Durante la polimerización en estado fundido, aparece extensión de cadena independientemente del sistema catalizador específico empleado. Por ejemplo, en la preparación de poliéster, se emplean tradicionalmente como catalizadores óxidos basados en metal. Pueden usarse como catalizadores óxidos basados en metal de antimonio, titanio, aluminio, circonio, germanio y otros metales. Debido a que la extensión de cadena descrita aquí no esta basada en mecanismos catalíticos, la extensión de cadena ocurre independientemente de la formación de poliéster. Lo mismo es cierto para la preparación de sistemas de reacción de biopoliésteres, poliamidas y policarbonatos.

En lugar de ello, como se explica adicionalmente en los ejemplos siguientes, los extensores de cadena aumentan drásticamente el peso molecular instantáneo de los polímeros de condensación tras la adición de los extensores de cadena. Por tanto, usando los procedimientos dados a conocer es posible conseguir un peso molecular del polímero de condensación de cadena extendida en un tiempo que es menor que el tiempo para conseguir el peso molecular en ausencia del extensor de cadena. Se entiende por "tiempo" el tiempo de residencia en el reactor de polimerización, independientemente del tipo de operación (por lotes, semicontinua o continua). En algunas realizaciones, el tiempo es al menos un 10 % menor. En otras realizaciones, el tiempo es al menos un 15 % menor, 20 % menor, 25 % menor, 30 % menor, 35 % menor, 40 % menor, 50 % menor, 60 % menor, 70 % menor, 80 % menor o 90 % menor. En algunas realizaciones, el tiempo es al menos un 50 % menor. Los ejemplos siguientes describen cómo medir la reducción de los tiempos de polimerización y monitorizar los pesos moleculares midiendo el par motor y velocidad del agitador frente al tiempo durante el proceso de polimerización. El peso molecular puede monitorizarse también midiendo la viscosidad intrínseca en solución y la viscosidad en estado fundido según procedimientos conocidos. En algunas realizaciones, los procedimientos dados a conocer pueden proporcionar polímeros de condensación de cadena extendida que tienen mayores pesos moleculares que los posibles usando procedimientos convencionales de formación de polímeros de condensación en ausencia de los extensores de cadena dados a conocer.

De forma similar, los procedimientos pueden conseguir ciertas viscosidades intrínsecas en solución de los polímeros de condensación de cadena extendida en tiempos reducidos. En algunas realizaciones, se consigue una viscosidad intrínseca en solución de al menos 0,6 dl/g del polímero de condensación de cadena extendida en un tiempo de no más de 90 minutos. Esto incluye realizaciones en que el tiempo es de no más de 85 minutos, no mas de 80 minutos, no más de 75 minutos o no más de 70 minutos.

La reducción de los tiempos de polimerización tiene una serie de ventajas importantes. En primer lugar, al reducir los tiempos de polimerización, aumentan en gran medida la eficacia y capacidad de las plantas de polimerización que emplean los procedimientos dados a conocer, dando como resultado ahorros de costes significativos. Como se discute adicionalmente en los ejemplos siguientes, puede aumentarse la capacidad de una planta de polimerización típica que funcione en condiciones típicas al menos un 10, 20, 30, 40, 50 % o incluso más usando los procedimientos dados a conocer. En segundo lugar, al reducir los tiempos de polimerización, es posible evitar la degradación polimérica, el mal rendimiento de aplicación y la mala apariencia de la pieza acabada asociados típicamente a polímeros formados usando procedimientos convencionales que tienen largos tiempos de reacción y altas temperaturas.

Los procedimientos pueden reducir los tiempos de polimerización por PES para los polímeros de condensación de cadena extendida procesados en comparación con los tiempos de polimerización por PES para el polímero de condensación procesado formado en ausencia de los extensores de cadena. Por tanto, usando los procedimientos dados a conocer, es posible conseguir un peso molecular del polímero de condensación de cadena extendida procesado en un tiempo que es menor que el tiempo para conseguir el peso molecular en ausencia del extensor de cadena. En algunas realizaciones, el tiempo es al menos un 5 % menor. En otras realizaciones, el tiempo es al menos un 10, 15, 20 % menor o más. Los ejemplos siguientes describen cómo medir la reducción de los tiempos de PES y monitorizar los pesos moleculares midiendo la viscosidad intrínseca en solución.

De forma similar, los procedimientos pueden conseguir ciertas viscosidades intrínsecas en solución de los polímeros de condensación de cadena extendida procesados en tiempos reducidos. En algunas realizaciones, se consigue una viscosidad intrínseca en solución de al menos 0,8 dl/g del polímero de condensación de cadena extendida procesado en un tiempo de 15 horas o menos. Esto incluye realizaciones en que el tiempo es de 14, 13, 12 horas o menos.

Polímeros de condensación de cadena extendida y de cadena extendida procesados

Se proporcionan también polímeros de condensación de cadena extendida y de cadena extendida procesados

formados mediante los procedimientos dados a conocer. Estos polímeros exhiben una serie de características deseables. Para aquellos procedimientos que producen polímeros de condensación de cadena extendida que tienen una cantidad significativa de ramificación, se esperarían cambios en las propiedades mecánicas y térmicas de dichos polímeros. Sin embargo, como se describe adicionalmente en los ejemplos siguientes, se ha descubierto que las propiedades mecánicas y térmicas de dichos polímeros no están afectadas negativamente en comparación con polímeros de condensación formados en ausencia de los extensores de cadena dados a conocer.

Además, los polímeros de condensación de cadena extendida tienen propiedades reológicas ventajosas. Como se describe adicionalmente en los ejemplos siguientes, en algunas realizaciones los polímeros de condensación de cadena extendida exhiben una mayor viscosidad en estado fundido que un polímero de condensación formado en ausencia de los extensores de cadena. En algunas de dichas realizaciones, la viscosidad en estado fundido es al menos 1,5 veces mayor, al menos 2 veces mayor o incluso más. En otras realizaciones, los polímeros de condensación de cadena extendida exhiben una mayor viscosidad a bajas tasas de cizallamiento y una menor viscosidad a altas tasas de cizallamiento que el polímero de condensación formado en ausencia del extensor de cadena. En algunas de dichas realizaciones, el polímero de condensación de cadena extendida exhibe una mayor viscosidad a tasas de cizallamiento inferiores a 400, 300, 200 s⁻¹ o menos y una menor viscosidad a tasas de cizallamiento superiores a 300, 400, 500 s⁻¹ o más. Esta característica puede conducir a una procesabilidad mejorada de los polímeros de condensación de cadena extendida en comparación con los polímeros de condensación convencionales, puesto que se esperaría que demostraran una baja viscosidad durante el moldeo por extrusión, soplado e inyección, pero una mayor viscosidad durante el manejo a bajo cizallamiento. Los polímeros de condensación de cadena extendida exhiben también una mayor elasticidad, un hinchamiento a la salida aumentado, una capacidad de estiramiento aumentada durante el moldeo por soplado, una mayor tensión en estado fundido, una mayor viscosidad extensional y un menor módulo elástico, manteniendo la resistencia a la tracción y un mayor alargamiento de rotura (concretamente, mayor dureza). Esto permite un procesamiento más rápido durante la fabricación de artículos mediante moldeo por inyección-soplado, moldeo por extrusión-soplado, termoformación de láminas, película monoorientada, película biorientada e hilatura de fibras.

Se proporcionan también artículos formados a partir de cualquiera de los polímeros de condensación de cadena extendida y procesados o de cadena extendida dados a conocer. Dichos artículos incluyen recipientes, películas, recubrimientos, cintas, moldeos, fibras, embalajes y otros productos de consumo en contacto con alimentos o no con alimentos.

Como se entenderá por un especialista en la materia, para todos los fines, particularmente en términos de proporcionar una descripción escrita, todos los intervalos dados a conocer en la presente memoria comprenden también todos de los posibles subintervalos y combinaciones de subintervalos de los mismos. Cualquier intervalo enumerado puede reconocerse fácilmente por describir suficientemente y posibilitar que el mismo intervalo se divida en al menos mitades, tercios, cuartos, quintos o sextos iguales. Como ejemplo no limitante, cada intervalo discutido en la presente memoria puede dividirse fácilmente en un tercio inferior, tercio medio y tercio superior.

El uso de los términos “un” y “una” y “el/la” y referentes similares en el contexto de descripción de elementos (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) ha de entenderse que cubre tanto el singular como el plural, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. Los términos “comprende”, “tiene”, “incluye” y “contiene” han de considerarse como términos de extremos abiertos (concretamente, que significan “incluye pero sin limitación”), a menos que se observe otra cosa. La enumeración de intervalos de valores en la presente memoria ha de entenderse que sirve meramente como procedimiento abreviado para hacer referencia individualmente a cada valor separado que entre dentro del intervalo, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria, y cada valor separado se incorpora a la memoria descriptiva como si se enumerara individualmente en la presente memoria. Todos los procedimientos descritos en la presente memoria pueden efectuarse en cualquier orden adecuado, a menos que se indique otra cosa en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. El uso de todos y cada uno de los ejemplos o expresiones ejemplares (por ejemplo, “tal como”) proporcionados en la presente memoria se pretende meramente que ilumine mejor las realizaciones, y no plantea una limitación sobre el alcance de las reivindicaciones a menos que se afirme otra cosa. Ninguna expresión en la memoria descriptiva debería considerarse como indicativa de que un elemento no reivindicado es esencial en la práctica de la invención.

Adicionalmente, la frase “consiste esencialmente en” se entenderá que incluye aquellos elementos enumerados específicamente y aquellos elementos adicionales que no afecten materialmente a las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. La frase “consiste en” excluye cualquier elemento no especificado específicamente. Además, cuando los rasgos o aspectos de la divulgación se describen en términos de grupos de Markush, los especialistas en la materia reconocerán que la divulgación se describe así también en términos de cualquier miembro individual o subgrupo de miembros del grupo de Markush.

La presente invención, descrita en general, se entenderá más fácilmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

Ejemplos

Se usan las siguientes abreviaturas: GMA es metacrilato de glicidilo; STY es estireno; BA es acrilato de butilo; 2-EHA es acrilato de 2-etilhexilo y MMA es metacrilato de metilo.

Extensión de cadena en reactor de poli(tereftalato de etileno) (PET)

- 5 **Extensores de cadena:** Se produjeron cuatro extensores de cadena con función epóxido usando polimerización continua por radicales libres (SGO) a alta temperatura como se describe anteriormente. Se muestran en la Tabla 3 los detalles de caracterización para estos extensores de cadena.

Tabla 3. Detalles de caracterización del extensor de cadena

Extensor de cadena	de	M_n^a	M_w^a	GMA	STY	BA	2-EHA	MMA	PEE ^b	T_g^c	Funcionalidad ^d	
											F _n	F _w
Unidades				(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(g/eq)	(°C)	(epóxido/cadena)	
Extensor de cadena 1	de	2.246	6.791	49,0	50,0	-	-	1,0	285	55	7,9	23,8
Extensor de cadena 2	de	2.301	5.379	32,0	67,0	-	-	1,0	445	59	5,2	12,1
Extensor de cadena 3	de	2.040	6.139	30,3	-	68,6	1,1	-	453	-37	4,5	13,6
Extensor de cadena 4	de	1.589	3.324	31,6	-	67,2	1,2	-	456	-41	3,5	7,3

(a) Peso molecular por SEC respecto a patrones de poliestireno. (b) Peso equivalente de epóxido (PEE) determinado usando el procedimiento de titulación con ácido perclórico P-2-164. (c) Valor de DSC definido como el punto medio del primer calor. (d) Funcionalidad media calculada basándose en el peso molecular por SEC y el peso equivalente de epóxido titulado (PM / PEE).

- 10 Se midieron los pesos moleculares usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y se refieren a patrones de poliestireno. Se estimaron las composiciones usando un enfoque de balance de masas y se basaron en la caracterización por cromatografía de gases (CG) de la alimentación de polimerización, destilado y residuos de resina. Se determinaron los pesos equivalentes de epóxido usando un procedimiento de titulación con ácido perclórico basado en la norma ASTM D 1652-90. Se midieron las temperaturas de transición vítrea usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) y se definieron como el punto medio del primer ciclo de calentamiento. Se calcularon la funcionalidad media en número y ponderada por cadena (F_n y F_w) dividiendo los pesos moleculares en número y ponderado por SEC (M_n y M_w) entre el peso equivalente de epóxido.

20 Debido a sus características designadas, a saber, composiciones monoméricas y peso molecular medio por SEC, que a su vez definen una temperatura de transición vítrea (T_g) para los copolímeros obtenidos, los extensores de cadena son polímeros funcionalizados químicamente que pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. Como ejemplos, el extensor de cadena 1 y el extensor de cadena 2 tienen una composición monomérica y peso molecular medio por SEC que los hacen sólidos a temperatura ambiente (T_g > 25 °C). Como alternativa, pueden prepararse copolímeros con una baja T_g (T_g < 25 °C), dando como resultado extensores de cadena poliméricos líquidos. Cuando la T_g y los pesos moleculares son suficientemente bajos (concretamente, T_g < -40 °C y PM < 10.000), los extensores de cadena líquidos exhiben una baja viscosidad a temperatura ambiente. Por ejemplo, los extensores de cadena 3 y 4 se diseñaron con funcionalidad similar a los dos materiales sólidos, el extensor de cadena 2 y el extensor de cadena 1, aunque teniendo una viscosidad suficientemente baja para manejarse como líquidos. Los extensores de cadena 3 y 4 se diseñaron para maximizar el equilibrio de peso molecular, funcionalidad y viscosidad. La capacidad de los extensores de cadena de diseñarse como sólidos o líquidos procura ventajas adicionales en la puesta en práctica de la corriente de alimentación apropiada para los extensores de cadena para usar en esta extensión de cadena en reactor de policondensados.

35 En algunas realizaciones, los extensores de cadena pueden añadirse al sistema reactor de esterificación o polimerización en estado fundido en forma de sólido al puerto de adición de sólido apropiado para evitar la interrupción del vacío en el reactor de esterificación o polimerización en estado fundido. En otras realizaciones, pueden añadirse o bombearse extensores de cadena líquidos a reactores de polimerización o esterificación en estado fundido con un equipo de bombeo convencional conocido en la materia, sin necesidad de uso de disolventes de dilución, que pueden ser indeseables en la mezcla de reacción.

En algunas realizaciones, los extensores de cadena pueden añadirse, tanto sólidos como líquidos, en forma de concentrado sólido (mezcla maestra) en un portador plástico adecuado. Usar el mismo polímero de policondensación como portador en estos concentrados evita la introducción de sustancias extrañas en el sistema reactor. En algunas realizaciones, el extensor de cadena se añade, en forma sólida o líquida, como dilución líquida (solución líquida o mezcla maestra líquida) en un portador líquido adecuado. Usar algunos componentes líquidos del sistema, tales como monómeros o disolventes de reacción o aditivos de reacción, como portador líquido en estos concentrados líquidos evita la introducción de sustancias extrañas en el sistema reactor.

Extensión de cadena en reactor: La extensión de cadena en reactor incluye añadir uno de los extensores de cadena, tal como aquellos ejemplificados y descritos en la Tabla 3, durante el proceso de polimerización de PET u otro policondensado. Específicamente, se añadieron los extensores de cadena durante la etapa de policondensación del proceso de polimerización en lotes mostrado en la ecuación 2 del esquema 1 en un momento predeterminado. El tiempo se definió usando una relación de par motor del agitador a viscosidad bien definida, cuando el PET tenía una VIS de 0,4 dl/g. Se resumen los experimentos en la Tabla 4. Con la excepción del ejemplo 3, las polimerizaciones terminaron a una VIS de 0,6 dl/g. Se logró la adición de extensor de cadena usando un recipiente de adición de acero inoxidable a presión que tiene válvulas esféricas en ambos extremos. En el caso de extensores de cadena sólidos, se cargaron los gránulos en el recipiente, se purgaron con nitrógeno y se enfriaron para evitar la fusión durante la adición. Se unió el recipiente de adición a la parte superior del reactor, se unió el conducto de nitrógeno a la válvula esférica superior y se presurizó. El vacío del reactor desalojó los contenidos del recipiente cuando la válvula esférica inferior estaba abierta en el momento de la adición. Se mantuvo abierta la válvula esférica durante 60 segundos, se cerró y se abrió la válvula superior para presurizar el recipiente. Después de cerrar la válvula superior, se abrió de nuevo la válvula inferior para desalojar cualquier extensor de cadena restante. En el caso de extensores de cadena líquidos, se calentaron los líquidos durante 1 hora antes de la adición para reducir la viscosidad.

Tabla 4. Resumen experimental de la extensión de cadena en reactor

Nº de ejemplo	Extensor de cadena	Nivel	VIS de polimerización ^a	VIS de PES ^b
		(%, p/p)	(dl/g)	(dl/g)
Control	NA, control	NA	0,600	0,811
1	Extensor de cadena 1	0,10	0,601	0,809
2	Extensor de cadena 1	0,20	0,603	0,808
3	Extensor de cadena 1	0,20	0,720	0,840
4	Extensor de cadena 2	0,31	0,597	0,825
5	Extensor de cadena 3	0,32	0,595	0,779
6	Extensor de cadena 4	0,32	0,603	0,770

(a) Viscosidad intrínseca en solución medida después de la policondensación. (b) Viscosidad intrínseca en solución medida después de la polimerización en estado sólido. NA- no aplicable.

Todos los materiales se cristalizaron y se polimerizaron en estado sólido a pesos moleculares suficientes para la producción de láminas y botellas. Como se describe adicionalmente a continuación, se monitorizaron los tiempos de polimerización en estado fundido y sólido y se usaron como medida de la eficacia de producción. Los tiempos de PES para los ejemplos 5 y 6 no son directamente comparables con las demás polimerizaciones debido a un cambio del equipo antes del ejemplo 5

Con referencia a la Tabla 4, el ejemplo de control era un control de PET lineal no sujeto a extensión de cadena. Los resultados de todas las experimentaciones posteriores se compararon con el ejemplo de control. Los ejemplos 1 y 2 usaban concentraciones de extensor de cadena bajas y moderadas, respectivamente, diseñadas para definir la reducción del tiempo de polimerización típica que puede estar asociada a la extensión de cadena en reactor del extensor de cadena 1. Los tiempos de polimerización reducidos pueden usarse para aumentar las eficacias de planta. El ejemplo 3 era idéntico al ejemplo 2, pero polimerizado a una VIS de aproximadamente 0,700 dl/g, típica de la requerida para la lámina de PET. Dicho polímero elimina la necesidad de cualquier PES costoso adicional. El ejemplo 4 implicaba la sustitución del extensor de cadena 1 por el extensor de cadena 2 de menor funcionalidad a igual equivalencia de epóxido. Se esperaba que la funcionalidad menor redujera la turbidez asociada a una ramificación excesiva o gelificación. El ejemplo 5 implicaba el mismo experimento que el ejemplo 4, usando el extensor de cadena líquido 3, que es equivalente al extensor de cadena 2 en términos de peso molecular y funcionalidad. El extensor de cadena líquido estaba exento de monómero estirénico para aumentar la aprobación del

contacto con alimentos. El ejemplo 6 implicaba el mismo experimento que el ejemplo 5, usando el extensor de cadena líquido de menor peso molecular extensor de cadena 4.

Resultados de la polimerización en estado fundido: La práctica estándar en la polimerización por lotes de PET es medir el par motor del agitador con el tiempo a una velocidad constante para monitorizar el cambio del peso molecular. Se muestran en la FIG. 2 las señales de par motor del agitador y velocidad frente al tiempo de polimerización para el ejemplo de control, ejemplo 1 y ejemplo 2. Se ha marcado la adición del extensor de cadena 1 a 1200 lbf/in y 52 rpm. El patrón en diente de sierra de las señales del par motor era debido a la reducción de la velocidad del agitador observada en el patrón escalonado de las señales de velocidad. Se terminaron las polimerizaciones a 1800 lbf/in a 20 rpm, correspondiente a una VIS de 0,6 dl/g. Como se usa en la presente memoria, lbf es una abreviatura de libras-fuerza, siendo 1 lbf igual a 4,45 N. Se observó una reducción significativa del tiempo de polimerización tanto en las señales de par agitador como de velocidad. Es decir, el patrón de diente de sierra y escalonado se compensa a tiempos más cortos para el ejemplo 1 y el ejemplo 2 cuando se compara con el ejemplo de control. La compensación de las señales del ejemplo 2 es mayor que en el ejemplo 1. La reducción real del tiempo de polimerización se ha resumido en la FIG. 3

Pueden extraerse tres conclusiones de estos datos. En primer lugar, puede alcanzarse un ahorro del tiempo de polimerización significativo usando muy poco extensor de cadena ($\leq 0,3\%$). En segundo lugar, cuando se usan a iguales equivalentes de epóxido, los extensores de cadena 1 y 2 actúan de forma similar. En tercer lugar, los extensores de cadena líquidos (extensores de cadena 3 y 4) no son tan eficaces como sus contrapartidas sólidas cuando se usan a iguales equivalentes de epóxido. Esto puede ser debido a cambios en la cinética de reacción. Se ha determinado que los extensores de cadena basados en acrilato de butilo reaccionan mucho más lentamente con grupos ácido carboxílico que aquellos que contienen estireno (datos no mostrados). Se obtuvieron las señales de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para el extensor de cadena 1 y un copolímero de acrilato de butilo y metacrilato de glicidilo mezclado con ácido octanoico. Se combinaron extensor de cadena 1 y ácido octanoico para procurar una pasta, se dispuso en una bandeja de muestras de DSC y se calentó. Se usó el mismo procedimiento para el extensor de cadena líquido y proporcionó un líquido viscoso transparente. La exotermia de reacción para la combinación de extensor de cadena 1 y ácido octanoico ocurrió a 30 °C menos que el oligómero líquido, sugiriendo que los extensores de cadena basados en estireno son aproximadamente 8 veces más reactivos que aquellos basados en acrilato de butilo. Esta tendencia está de acuerdo con la eficacia del extensor de cadena reducida observada para los extensores de cadena líquidos (datos no mostrados).

Como se describe anteriormente, se espera que los procedimientos de extensión de cadena en reactor dados a conocer aumenten la capacidad de las plantas de polimerización que emplean los procedimientos. La FIG. 4 muestra que podría alcanzarse un 30 a 40 % de capacidad añadida cuando se usan los extensores de cadena 1 y 2 a 0,3 y 0,2 % (p/p), respectivamente. Los cálculos se aplican a una polimerización por lotes de 50.000 MT/año, en que la etapa 1 y la etapa 2 se efectúan en reactores separados procesados en paralelo. Como se usa en la presente memoria, MT es una abreviatura de mil toneladas. Como se define, la etapa limitante de velocidad en este proceso es la etapa de policondensación.

Resultados de la polimerización en estado sólido: Una vez se consiguió el peso molecular deseado en el reactor de polimerización en estado fundido, se extruyeron y aglomeraron los contenidos. Se transfirieron los aglomerados amorfos a un secador a vacío rotatorio y se calentaron lentamente por encima de su T_g (T_{máx}= 130 °C) a vacío para que ocurriera el secado y cristalización. Al terminar esta etapa, empezó una PES en que los aglomerados cristalizados se calentaron adicionalmente (T_{máx}= 220 °C) a muy alto vacío. En este estudio, todos los materiales se sometieron a PES hasta una VIS de 0,8 dl/g. La FIG. 5 resume los resultados para ejemplo de control, ejemplo 1, ejemplo 2 y ejemplo 4. Los datos mostrados en esta figura se normalizaron a una VIS de partida igual a 0,6 dl/g. De forma similar a los resultados de la polimerización en estado fundido, se redujeron los tiempos de PES y pudieron alcanzarse grandes mejoras de capacidad usando la extensión de cadena en reactor y/o introduciendo los extensores de cadena antes de la PES.

Resultados del procesamiento global: Combinar los tiempos de polimerización en estado fundido y sólido ilustra la ventaja del tiempo de proceso global asociada a la extensión de cadena en reactor. Las FIG. 7 y 8 resumen el tiempo de proceso total para preparar PET de pureza 0,7 y 0,8 dl/g, respectivamente. Las ventajas de tiempo ilustradas en la FIG. 6 podrían aplicarse a la preparación de fibra, película y lámina de baja calidad (véase la Tabla 2). Principalmente, en el ejemplo 3 se polimerizó el PET a una VI= 0,7 dl/g en el reactor en estado fundido, eliminando completamente la necesidad de PES. Se muestran ventajas de proceso similares en la FIG. 7 para PET usado en aplicaciones de mayor calidad.

Efecto sobre las propiedades del material: Como se describe anteriormente, se esperaría que los extensores de cadena usados en este estudio introdujeran una cantidad significativa de ramificación polimérica. Sorprendentemente, no se observaron efectos negativos sobre las propiedades mecánicas y térmicas del PET con cadena extendida. Se evaluaron los efectos de la extensión de cadena en reactor sobre las propiedades mecánicas y térmicas en un estudio de moldeo por inyección-soplado de botella de agua. Se encontró que la extensión de cadena en reactor no afectaba a las propiedades de tracción axial o radial de la botella de agua, al grado de cristalinidad ni a la velocidad de cristalización.

5 Sin embargo, la ramificación del PET de cadena extendida parecía afectar a la reología del polímero. Se estudió la viscosidad en estado fundido del ejemplo de control, ejemplo 1 y ejemplo 2 y se muestran los resultados en la FIG. 8. Se midió que la VIS para cada uno de los materiales fuera de aproximadamente 0,6 dl/g (véase la Tabla 4, columna 5). Se obtuvieron las señales de viscosidad usando un viscosímetro de cono y placa a $6,3 \text{ s}^{-1}$. A todas las temperaturas, se midió que la viscosidad de los materiales de cadena extendida era mayor que en el control. Más específicamente, la viscosidad del ejemplo 2 era dos veces la del ejemplo de control a una VIS similar.

10 La viscosidad intrínseca en solución es una medida del volumen hidrodinámico de esferas de polímero que no interactúan (concretamente, a dilución infinita) en que las interacciones polímero-disolvente son importantes. Mientras que la viscosidad en estado fundido depende en gran medida de las interacciones polímero-polímero. Es fácil imaginar un conjunto de materiales lineales y ramificados que tengan radios hidrodinámicos y comportamiento en solución diluida similares (por ejemplo, ejemplo de control y ejemplo 2). Sin embargo, en condiciones brutas, las especies ramificadas que tienen más puntos de interacción demostrarían una viscosidad mayor a bajo cizallamiento como se muestra en la FIG. 8.

15 La viscosidad a las velocidades de cizallamiento experimentadas típicamente durante la extrusión y moldeo por soplado e inyección de baja calidad se ha mostrado en la FIG. 9. Consistentemente con los resultados de viscosidad en estado fundido mostrados en la FIG. 8, se observó una mayor viscosidad para los materiales de cadena extendida (ejemplo 1 y ejemplo 2) a velocidades de cizallamiento bajas. A aproximadamente 300 s^{-1} , se observó un cruce de viscosidad. El cruce indica que las interacciones polímero-polímero que dominan la viscosidad a bajo cizallamiento pueden alterarse en condiciones relativamente suaves, sugiriendo interacciones débiles. Esto proporciona cierto conocimiento de la procesabilidad de los materiales de cadena extendida. Los materiales de cadena extendida pueden demostrar baja viscosidad durante el moldeo por extrusión, soplado e inyección, pero mayor viscosidad durante el manejo a bajo cizallamiento, dando como resultado una procesabilidad mejorada.

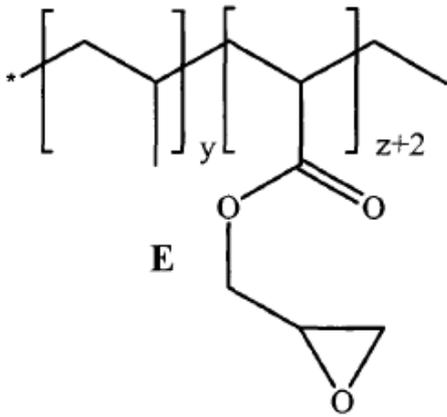
20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:
- añadir un extensor de cadena durante el proceso de polimerización de un polímero de condensación, proporcionando un polímero de condensación de cadena extendida, en el que el extensor de cadena comprende un producto de polimerización de
- al menos un monómero (met)acrílico funcional y
- al menos un monómero de estireno, monómero de estireno sustituido, monómero (met)acrílico o una mezcla de dos cualesquiera o más de los mismos; y
- procesar el polímero de condensación de cadena extendida mediante polimerización en estado sólido;
- en el que:
- el monómero (met)acrílico funcional tiene función epóxido, anhídrido, carboxílica o hidroxilo y
- el polímero de condensación es un poliéster, poliamida, policarbonato o biopoliéster.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el extensor de cadena tiene una funcionalidad de 2 o más.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el extensor de cadena tiene una funcionalidad de más de 2.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero (met)acrílico funcional es un monómero (met)acrílico con función epóxido.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el monómero (met)acrílico con función epóxido es metacrilato de glicidilo.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero de estireno es estireno y el monómero (met)acrílico es acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de metilo.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el extensor de cadena se añade al polímero de condensación en una cantidad de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 10 % en peso del peso total del extensor de cadena y los componentes del polímero de condensación.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero de condensación está seleccionado de poliésteres, poliamidas o policarbonatos.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero de condensación es un poliéster.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero de condensación es un biopoliéster.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el biopoliéster es poli(ácido láctico), poli(ácido 2-hidroxibutírico) u otros biopoliésteres, comprendiendo los productos de polimerización de monómeros de fórmula general $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ o $\text{CH}_2\text{(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$, en las que n es mayor o igual a 1.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero (met)acrílico funcional está seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 2-hidroximetilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 5,6-dihidroxihexilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alilglicidiléter, etacrilato de glicidilo e itaconato de glicidilo.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero (met)acrílico está seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de i-amilo, acrilato de isobornilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de metilciclohexilo, acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de i-amilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de isobornilo y mezclas de los mismos.

FIG. 1

D puede representarse como



E puede representarse como

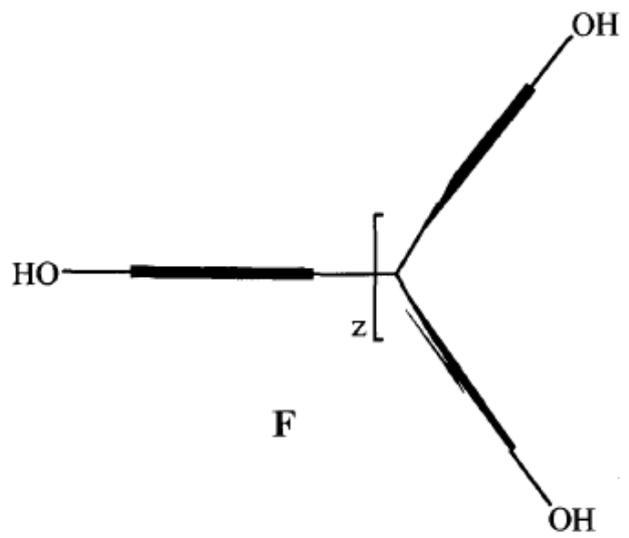
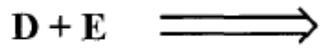
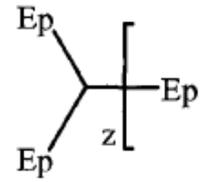


FIG. 2

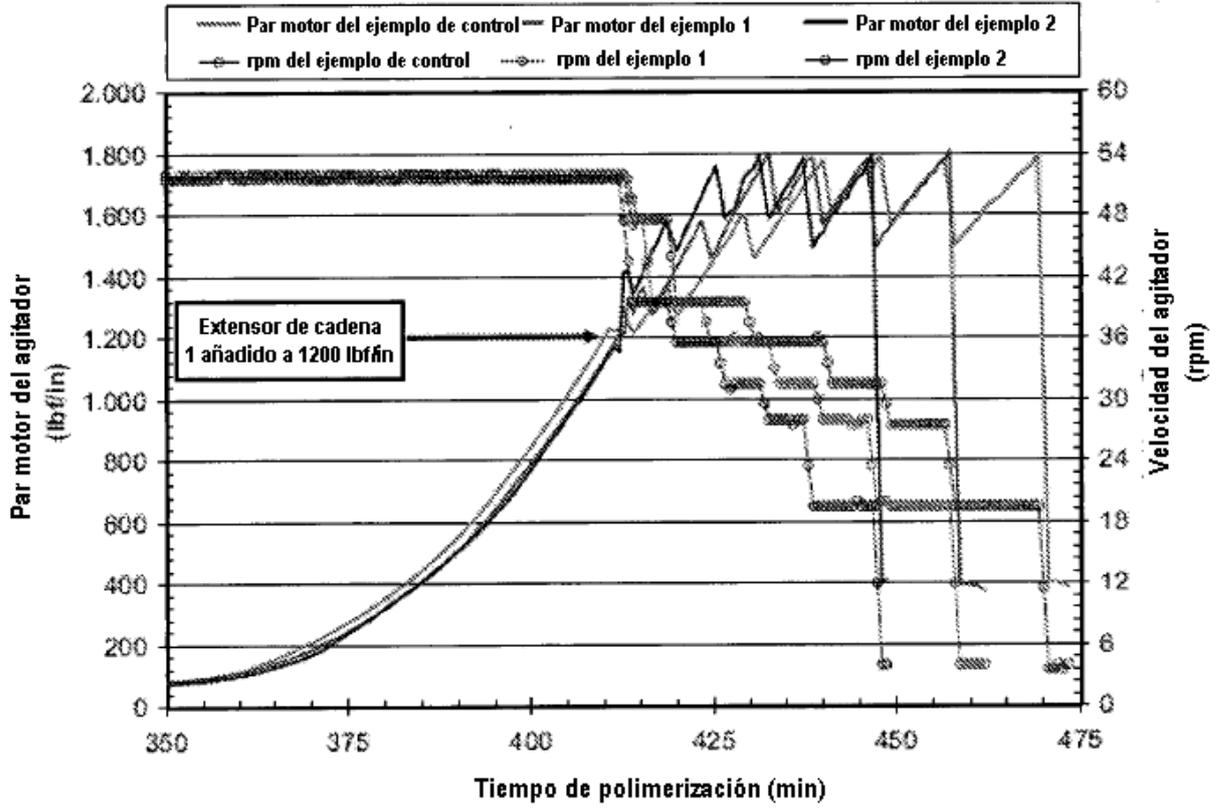


FIG. 3

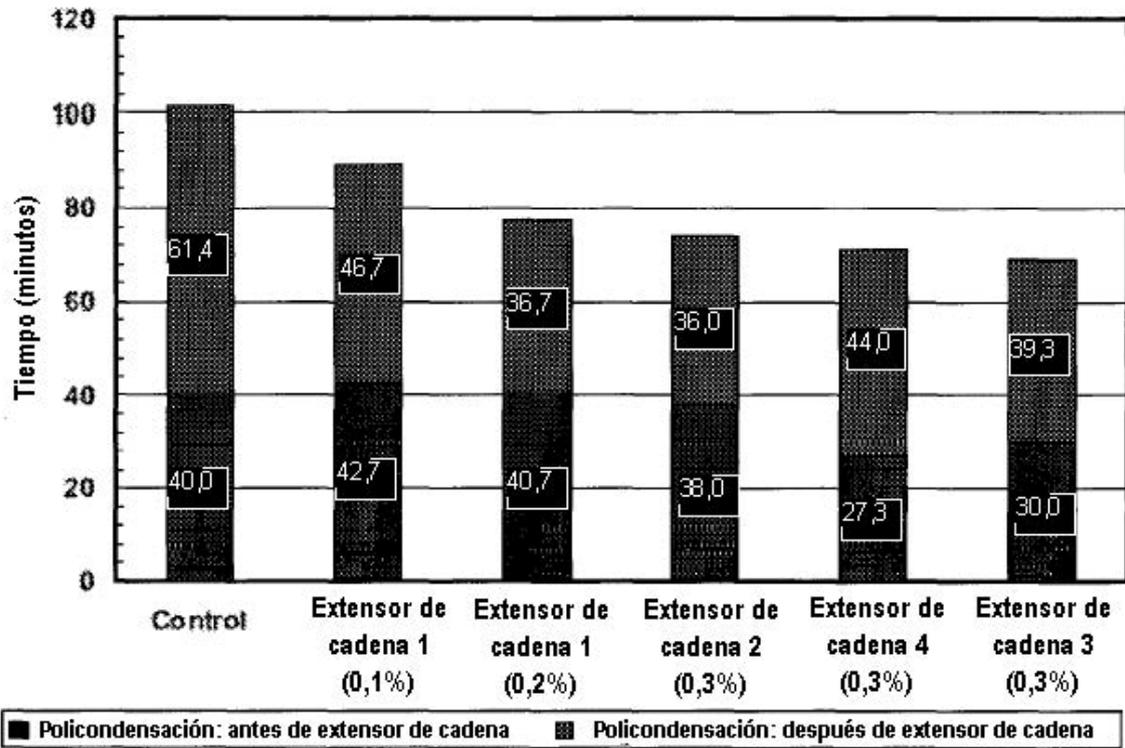


FIG. 4

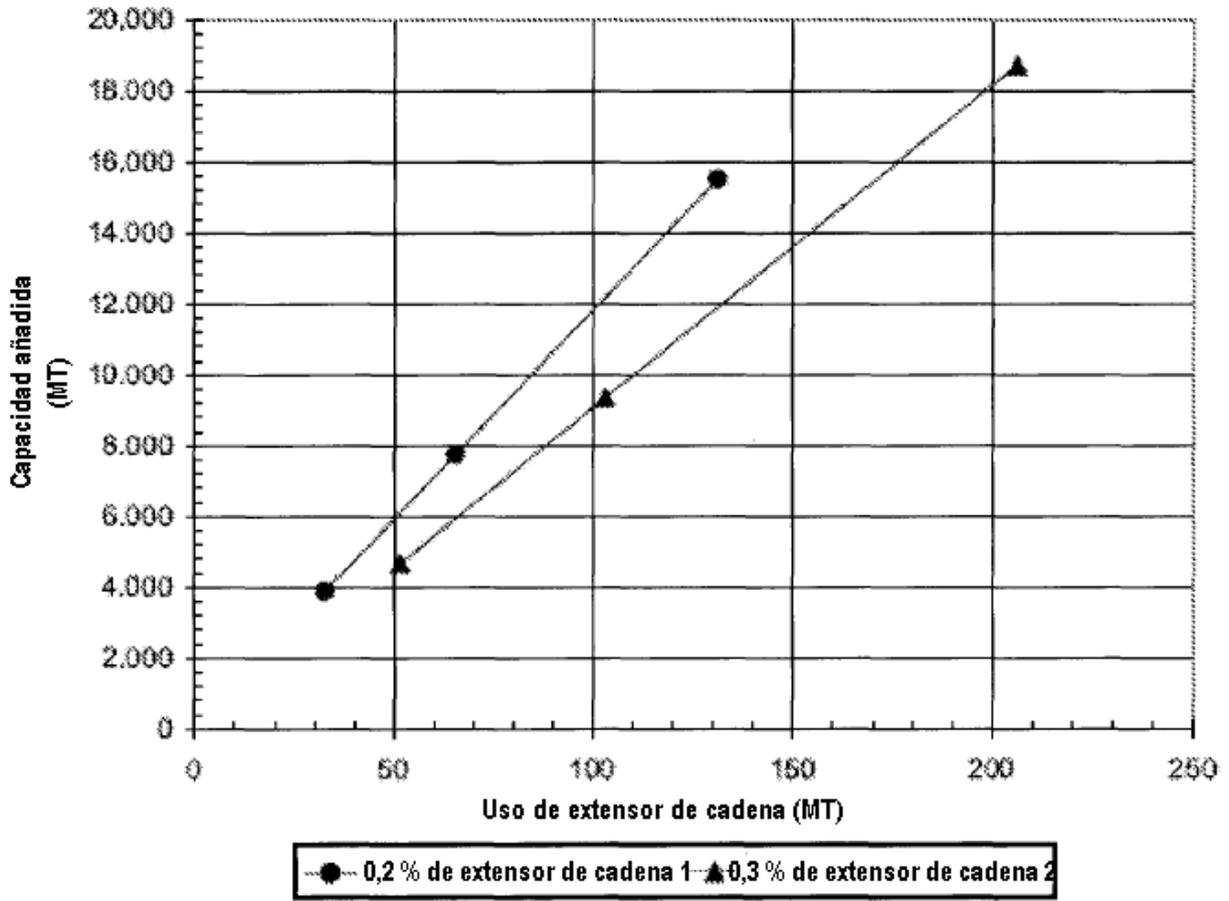


FIG. 5

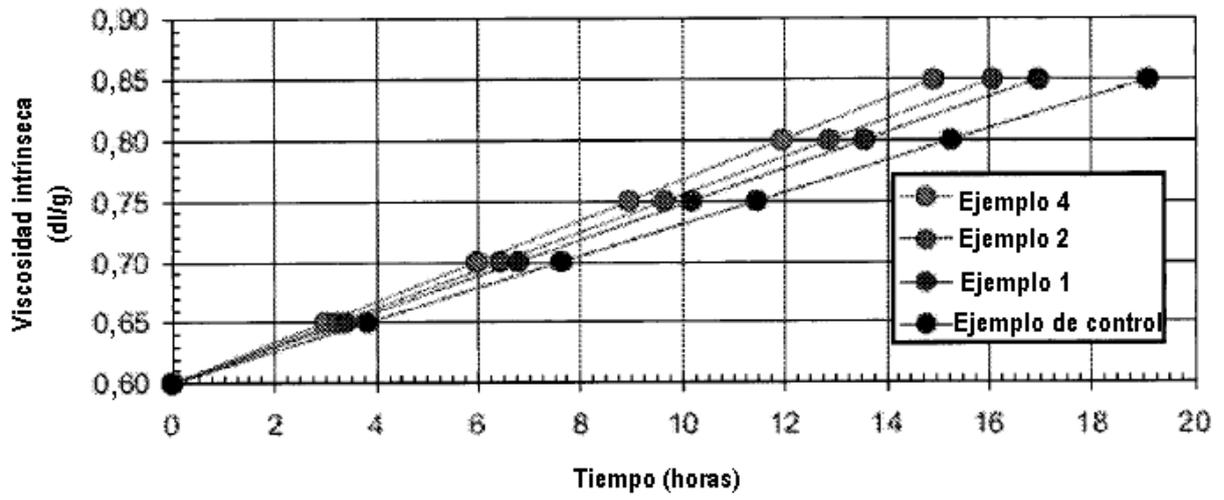


FIG. 6

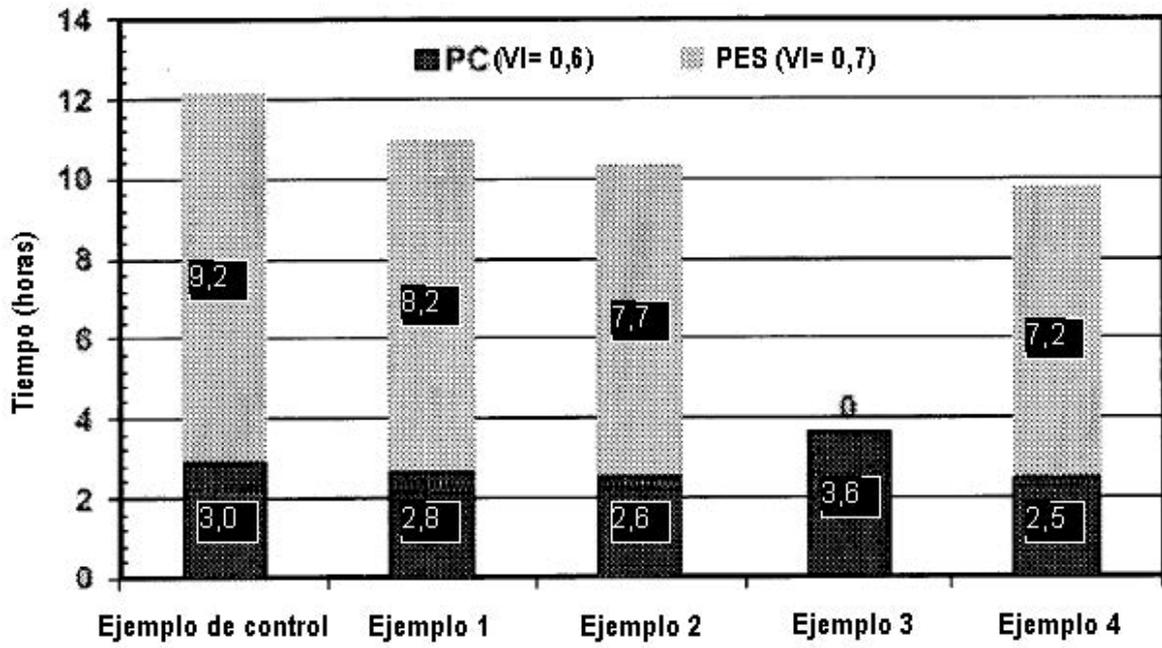


FIG. 7

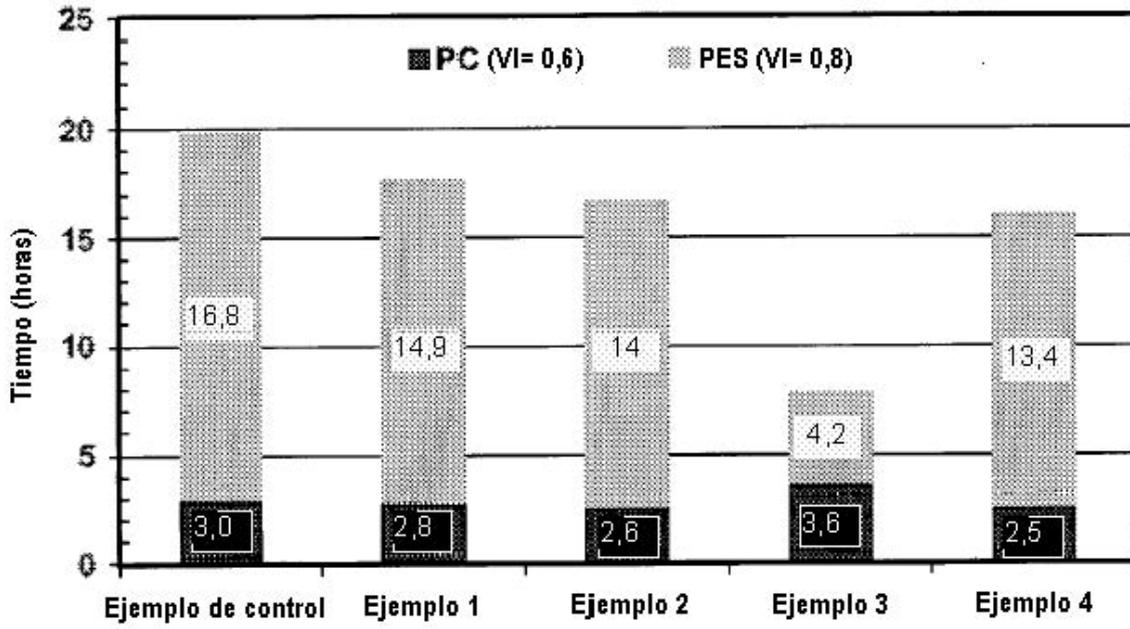


FIG. 8

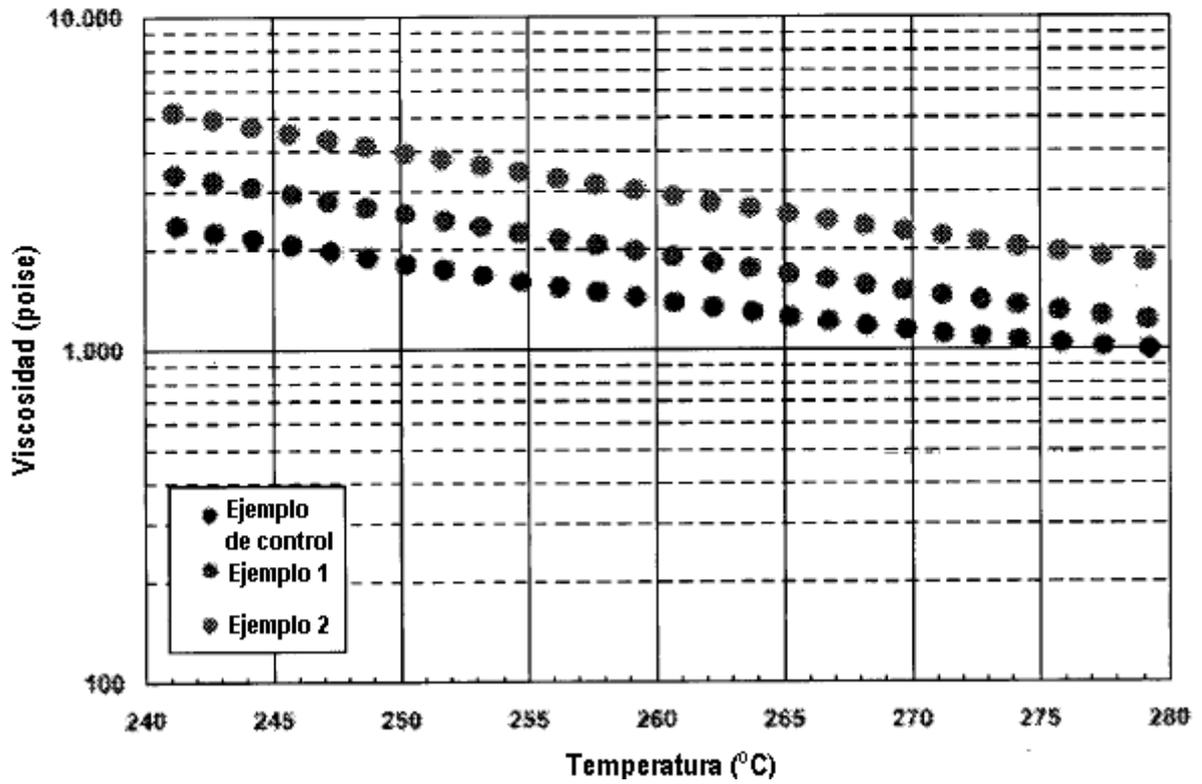


FIG. 9

