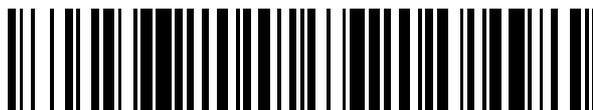


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 362**

51 Int. Cl.:

C08L 101/06 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2009 E 09794863 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2294141**

54 Título: **Aditivo de límite final para resinas poliméricas policondensadas**

30 Prioridad:

16.06.2008 US 139955

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

09.01.2015

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
1609 Biddle Avenue
Wyandotte MI 48192, US**

72 Inventor/es:

**AWOJULU, ABIODUN E.;
VAN DER MEER, ROELOF y
VILLALOBOS, MARCO A.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 526 362 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

Aditivo de límite final para resinas poliméricas policondensadas

Campo

5 La invención se refiere en general a polímeros. Más específicamente, la invención se refiere a límites finales de bajo peso molecular para cadenas que se extienden de policarbonato y otros materiales y a un artículo hecho de tales materiales.

Antecedentes

10 Muchos polímeros de condensación o de crecimiento por etapas, que incluyen poliésteres, poliamidas, policarbonatos y poliuretanos se usan ampliamente para hacer productos de plástico tales como películas, botellas y otros productos moldeados. Las propiedades físicas y mecánicas de estos polímeros son altamente dependientes de sus pesos moleculares.

15 En un ciclo de vida, estos materiales pueden experimentar un procedimiento de síntesis, seguido por una etapa de extrusión y una etapa de procesamiento que puede ser otra operación de elaboración de compuestos/extrusión seguida por formación de perfil o de láminas, termo-formación, moldeo por soplado, o hilado de fibras o pueden moldearse por inyección o moldearse de otro modo en el estado fundido. Típicamente, todas estas etapas ocurren en condiciones de temperaturas altas. Además, en años recientes, se ha concentrado atención incrementada en procedimientos mejorados de recuperar y reciclar los plásticos fabricados a partir de estos polímeros, con miras a conservación de los recursos y protección ambiental. Las etapas de procesamiento implicadas en reciclar estos polímeros también implican temperaturas altas.

20 En cada una de estas etapas de temperaturas altas, particularmente durante los procedimientos de elaboración de compuestos/procesamiento y de recuperación/reciclaje, tiene lugar algún grado de degradación de peso molecular polimérico. Esta degradación de peso molecular puede tener lugar por medio de hidrólisis a temperatura alta, alcoholólisis a temperatura alta u otros mecanismos de despolimerización que se sabe bien que ocurren en tales policondensados. Se sabe que la degradación de peso molecular afecta negativamente a las propiedades mecánicas, 25 térmicas y reológicas de los materiales, evitando así que se usen en aplicaciones exigentes o que se reciclen en proporciones grandes para sus aplicaciones originales. Actualmente, policondensados reciclados o reprocesados con pesos moleculares deteriorados se pueden usar solo en proporciones muy bajas en aplicaciones exigentes o en proporciones más grandes en aplicaciones menos exigentes. Por ejemplo, debido a la degradación del peso molecular, tereftalato de polietileno (PET) de calidad de botella reciclada se emplea mayoritariamente exclusivamente 30 en fibra y en otras aplicaciones de gama baja. De forma similar, el policarbonato reciclado a partir de restos de discos compactos (CD), va mayoritariamente a aplicaciones de baja gama. Por estas razones, las tecnologías de reciclaje actuales están limitadas a un amplio intervalo de aplicaciones.

35 Hoy, existe un número considerable de procedimientos en la técnica empleados para minimizar pérdida en peso molecular y en mantener o incluso incrementar el peso molecular de los policondensados para el procedimiento o el reciclaje. La mayoría de estas vías emplean como principal equipo de procesamiento bien una extrusora, un reactor de policondensación en el estado sólido, o ambos, en secuencia, o equipamiento similar diseñado para procesamiento de material de fusión o de alta viscosidad. Como una parte instrumental de cualquiera de estos procedimientos, se emplean los reactantes químicos conocidos en la técnica como "extendedores de cadena". Los extendedores de 40 cadena son, casi en su totalidad, moléculas que contienen más de dos grupos funcionales que están incluidos como aditivos en el reactor o en la extrusora durante cualquiera o todas las etapas de procesamiento descritas con el propósito de "re-acoplar" cadenas de policondensado que se han despolimerizado en algún grado. Normalmente, el extendedor de cadena tiene dos o más grupos funcionales que son reactivos con los grupos químicos formados durante el procedimiento de degradación de peso molecular. Haciendo reaccionar la molécula de extendedor de 45 cadena con dos o más fragmentos policondensados es posible reacoplarlos (formando puentes entre ellos), disminuyendo así o incluso revirtiendo así el procedimiento de degradación de peso molecular. En la técnica hay numerosos tipos de extendedores de cadena y numerosas composiciones, formulaciones de policondensados y condiciones de procesamiento descritas para este fin. Por ejemplo, la Patente de los EE.UU. 6.984.694, que se incorpora mediante referencia, representa un tipo de extendedor de cadena.

50 Sin embargo, los extendedores de cadena han obtenido éxito limitado en resolver el problema de la degradación del peso molecular en los polímeros reprocesados. Los inconvenientes de los extendedores de cadenas copoliméricas se pueden atribuir, al menos en parte, al hecho de que se producen por técnicas de polimerización convencionales que producen copolímeros de peso molecular muy alto y cuando se acoplan con un policondensado pueden incrementar enormemente el peso molecular conduciendo a gelificación localizada y a otros defectos con características físicas que limitan su capacidad para actuar como extendedores de cadenas.

55 La mayoría de los extendedores de cadenas conocidos requieren el uso de un material policondensado presecado, operación a alto vacío y cantidades variantes de catalizador y estabilizadores, a emplearse durante el procesamiento. Sin estas características la extensión de incremento de peso molecular está limitada y el producto resultante muestra peso molecular más bajo y menos propiedades que las deseadas. Según la funcionalidad del extendedor de cadenas

se incrementa, así lo hace el número de cadenas de policondensados que se pueden acoplar sobre cada molécula de extendedor de cadenas y así, se incrementa su efectividad en reconstruir el peso molecular. Sin embargo, es fácil ver que la polifuncionalidad de estos extendedores de cadenas se incrementa según lo hacer el potencial de la aparición de gelificación. Aquellos de habilidad en la técnica están familiarizados con los efectos negativos fuertes asociados con reticulación extensiva en el grado de cristalinidad y así en las propiedades mecánicas de un policondensado semicristalino, así como en las implicaciones negativas de la presencia de cantidades variantes de gel en cada producto. Por ejemplo, el alto grado de ramificación o reticulación completa que conduce a gelificación es indeseable para termoplásticos moldeados por inyección debido a la viscosidad de fusión extremadamente alta de las composiciones resultantes. Como un resultado de estos efectos negativos hay un límite para la cantidad así como para la funcionalidad que se puede emplear con estos extendedores de cadenas. Por lo tanto la extensión de cadena efectiva requiere actualmente concentraciones relativamente grandes de extendedores de cadena de funcionalidad más baja (< 4 grupos funcionales/cadena). Además, la cantidad máxima de extendedor de cadena que puede emplearse con seguridad está limitada con el fin de producir composiciones no gelificadas.

Los costes relativamente altos asociados con estas dos limitaciones de la técnica actual, vuelven el reprocesamiento o el reciclaje de estos policondensados no rentable. Aún otras desventajas están asociadas con muchos extendedores de cadenas disponibles actualmente. Por ejemplo, una desventaja de los policondensados es la presencia de ciertos tipos de grupos funcionales finales. Algunos de estos grupos funcionales pueden causar degradación de peso molecular polimérico, tal como los grupos carboxílicos en algunos tipos de policondensados catalizan a menudo degradación de polímeros por hidrólisis.

20 Sumario

La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas 1-14.

En un aspecto, se proporcionan límites finales mono-funcionales (es decir, solo un grupo funcional por cadena), de peso molecular bajo, epoxi-funcionales, poliméricos de contenido de epoxi bajo ("límites finales") y procedimientos para usar los límites finales para modificar o mejorar las características físicas de policondensados, las mezclas de policondensados y los productos fabricados a partir de policondensados mejorados. Los límites finales son el producto de una reacción de polimerización de un monómero epoxi-funcional con al menos un monómero distinto seleccionado de un monómero etilénico, un monómero estirénico y/o un monómero (met)acrílico. Como se usa en el presente documento, los términos "policondensados" y "polímeros de condensación" se usan ampliamente y sinónimamente para querer decir polímeros de etapas de crecimiento. Así, para los propósitos de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los dos términos pueden usarse intercambiamente. Los límites finales son adecuados para usar como un coadyuvante de procesamiento de policondensados. Los límites finales son también adecuados para usar con la extensión de plásticos reprocesados o reciclados.

En un aspecto, se proporcionan límites finales mono-funcionales, de peso molecular bajo, epoxi-funcionales, de contenido de epoxi bajo fabricados a partir de una reacción de polimerización de al menos un monómero epoxi-funcional con al menos un monómero etilénico, estirénico y/o (met)acrílicos.

En otro aspecto, se proporcionan composiciones poliméricas, hechas de un polímero de condensación que se ha hecho reaccionar con los límites finales y un extendedor de cadenas. En algunas realizaciones, los artículos de plástico se preparan a partir de las composiciones con límites finales, poliméricas extendidas en las cadenas.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento incrementando el peso molecular de un polímero de condensación con límites finales epoxi-funcionales y un extendedor de cadenas.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento para incrementar el peso molecular de un polímero de condensación haciendo reaccionar el polímero de condensación con los límites finales epoxi-funcionales y un extendedor de cadenas.

En otro aspecto, se proporciona una composición polimérica, fabricada a partir de un polímero de condensación que se ha hecho reaccionar con los límites finales. En algunas realizaciones, los artículos de plástico están hechos de las composiciones poliméricas con límites finales.

Las composiciones poliméricas con límites finales proporcionan varias ventajas sobre las composiciones poliméricas en las que no se han formado límites finales. Por ejemplo, proporcionando límites finales a una fracción deseada del polímero de condensación, alguien puede ser capaz de lograr un alto grado de unión a cadenas sin inducir gelificación. Además, con el uso de los límites finales, se pueden usar concentraciones mayores de extendedor de cadenas en el procedimiento de extensión de cadenas sin inducir gelificación que sería el caso en ausencia de límites finales. Además, con los límites finales, un procedimiento de extensión de cadena puede realizarse en una extrusora, lo que permite mayor control de la reacción y personalización mejorada de la cantidad de cada componente en la reacción. Incluso fuera de una aplicación de extensión de cadena, las composiciones poliméricas con límites finales tienen propiedades más deseables que las composiciones poliméricas de partida, tales como mejor equilibrio de flujo/impacto a pesos moleculares de policondensados más bajos y estabilidad hidrolítica mejorada. Las composiciones poliméricas con límites finales tienen también ventajas sobre los plastificantes convencionales usados para proporcionar equilibrio de flujo/impacto en composiciones poliméricas. Los plastificantes convencionales están sujetos a pérdidas debido a

migración, lixiviación y otros procedimientos que pueden ocurrir durante la vida útil de las composiciones poliméricas y de los artículos derivados de las mismas. La pérdida de plastificantes da como resultado efecto negativo en las propiedades de flujo/impacto. Las composiciones poliméricas con límites finales ofrecen ventajas debidas a la incorporación química de los límites finales que actúan como plastificantes reactivos. Las composiciones con límites finales también permiten incorporación de otros componentes multifuncionales en el policondensado. Esto es posible ya que las composiciones con límites finales tienen funcionalidad reducida y no están sometidas a gelificación ni a otros efectos negativos cuando se hacen reaccionar con componentes multifuncionales. Estos componentes multifuncionales pueden contener epóxidos así como otras funcionalidades para reacción con el policondensado.

Breve descripción de los dibujos

FIG. 1 es una representación gráfica de par de giro frente al tiempo para mezclas de ácido poliláctico/límite final 1 al 5, 6, 8, 9 y 10 % de límite final.

FIG. 2 es una representación gráfica de par de giro frente al tiempo para mezclas de ácido poliláctico/límite final 1 al 8, 9 y 10 % de límite final.

FIG. 3 es una representación gráfica de par de giro frente al tiempo para mezclas de tereftalato de polietileno/límite final 1 al 8, 9 y 10 % de límite final.

FIG. 4 es una representación gráfica de par de giro frente al tiempo para extendedor de cadena al 3 % en mezclas de tereftalato de polietileno/límite final 1 al 8, 9 y 10 % de límite final.

Descripción detallada

En un aspecto, se proporcionan límites finales mono-funcionales, epoxi-funcionales, de contenido en epoxi bajo, poliméricos de peso molecular bajo para usar con plásticos, incluyendo plásticos reprocesados o reciclados. Los límites finales, cuando se usan con extendedores de cadenas, son capaces de revertir el decrecimiento en peso molecular post-procesamiento en diferentes policondensados a partir del valor mínimo alcanzado sin extensión de cadenas, de vuelta a los valores de peso molecular iniciales o incluso mayores que los valores de peso molecular iniciales que los valores de peso molecular originales, sin la incidencia de gel y sin efectos adversos en propiedades mecánicas, térmicas o reológicas a un peso molecular de policondensados objetivo. Los límites finales hacen posible incrementar el peso molecular de policondensados tales como poliésteres, poliamidas, policarbonatos y otros, de una manera controlada. En algunas realizaciones, los límites finales se fabrican a partir de al menos un monómero epoxi-funcional y de al menos un monómero seleccionando de monómero etilénico, estirénico y/o (met)acrílico.

Como se usa en el presente documento, el término epoxi-funcional incluye tanto epóxidos como equivalentes funcionales de tales materiales, tales como oxazolinas. Ejemplos de monómeros epoxi-funcionales incluyen, pero no están limitados a, aquellos que contienen grupos 1,2-epoxi tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Otros monómeros epoxi-funcionales adecuados incluyen éter alilglicidílico, etacrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo y otros (met)acrilatos de glicidilo. Como se usa en el presente documento, el término etilénico incluye monómeros que contienen enlaces dobles carbono-carbono. Estos incluyen monómeros etilénicos y vinílicos. Ejemplos de monómeros etilénicos y vinílicos son etileno, propileno, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, anhídrido maleico, ácido fumárico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etc.

Como se usa en el presente documento, el término (met)acrílico incluye tanto monómeros acrílicos como metacrílicos. Ejemplos de monómeros (met)acrílicos incluyen tanto acrilatos como metacrilatos. Los monómeros de acrilato y metacrilato adecuados para usar adecuados para usar en los límites finales incluyen, pero no están limitados a, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-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 s-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de cinnamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de isobornilo y mezclas de estas especies. En ciertas realizaciones los monómeros (met)acrílicos son acetato de butilo y metacrilato de metilo.

Monómeros estirénicos adecuados, incluyen, pero no están limitados a, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, p-metilestireno, t-butilestireno, o-cloroestireno, vinilpiridina y mezclas de estas especies. En ciertas realizaciones, los monómeros sintéticos son estireno y α -metilestireno.

En un realización, los límites finales contienen aproximadamente del 4 % al 15 % en peso, en base al peso total de los monómeros, de al menos un monómero epoxi-funcional y de entre aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 96 % en peso de al menos un monómero etilénico, estirénico y/o (met)acrílico.

Se ha encontrado sorprendentemente que límites finales mono-funcionales, epoxi-funcionales, de contenido en epoxi bajo, de peso molecular bajo producidos a partir de monómeros epoxi-funcionales y de monómeros etilénicos, de

estireno y/o (met)acrílicos y que tienen ciertas propiedades físicas forman los límites finales de cadenas policondensadas. Procesando los límites finales con un extendedor de cadena y un policondensado, se puede lograr un grado alto de unión a cadena sin inducir gelificación. Esto permite a los límites finales producir polímeros de condensación de cadenas extendidas que están sustancialmente libres de partículas de geles. Además, estas propiedades conducen a una diversidad de ventajas de procesamiento que se discutirán en más detalle más adelante. Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre de partículas de geles" quiere decir que la reacción de extensión de cadenas tiene lugar de una manera tal que la formación de partículas de geles se evita en cualquier grado. Además, los límites finales confieren ciertas propiedades deseables en policondensados que se han hecho reaccionar con los límites finales aparte de las aplicaciones de extensión de cadenas.

Sin desear o pretender adhesión a ninguna teoría particular, se cree que las ventajas sorprendentes de la naturaleza monofuncional de los límites finales de peso molecular bajo, contenido en epoxi bajo, epoxi-funcionales resultan de combinaciones favorables de ciertos valores de Efn, PDI y EEW poseídos por estos límites finales. Específicamente, los límites finales proporcionados tienen las siguientes características: 1) funcionalidad epoxi (Efn) de promedio numérico bajo: valores de Efn de hasta aproximadamente uno; 2) valores de PDI que varían de aproximadamente 2 a 6, incluyendo intervalos desde aproximadamente 2 a 5 y que incluyen adicionalmente intervalos desde aproximadamente 2 hasta 3,5; 3) peso equivalente de epoxi (EEW): desde aproximadamente 500 a 6000, incluyendo desde aproximadamente 750 hasta 5000 e incluyendo adicionalmente desde aproximadamente 1000 hasta 4000; 4) pesos moleculares (peso molecular promedio en número (M_n) < 4000, peso molecular promedio en peso (M_w) < 14000. Además, los límites finales poseen un intervalo amplio de parámetros de solubilidad adaptados para solubilidad alta en policondensados. En diversas realizaciones ejemplares, los extendedores de cadenas tienen un EEW desde aproximadamente 1000 hasta 4000, un valor de Efn desde aproximadamente 1 y un PDI desde aproximadamente 2 hasta 3,5.

El peso equivalente de epoxi (EEW) deseado se fija por el contenido deseado del monómero epoxi-funcional empleado (GMA u otro). Adicionalmente, a un EEW dado, el Efn por cadena se puede ajustar desde muy bajo hasta muy alto (por ejemplo > 30) controlando el M_n del límite final. Además, para un EEW dado el Efw se puede diseñar alterando el índice de polidispersión del límite final ($PDI = M_w/M_n = Efw/Efn$) por cambios en la composición, las condiciones de procesamiento y el peso molecular. Los valores adecuados de Efw incluyen valores de hasta aproximadamente 3,5, o incluso más altos que 3,5, incluyendo valores Efw que varían desde aproximadamente 2 hasta 5 y que incluyen adicionalmente valores que varían desde aproximadamente 2 hasta 3,5.

Los límites finales se pueden producir de acuerdo con técnicas estándar bien conocidas en la técnica. Tales técnicas incluyen, pero no están limitadas a, procedimientos de polimerización en masa continuos, procedimientos de polimerización por lotes y por semilotes. Las técnicas de producción que se adecúan bien a los límites finales se describen en las Patentes de los EE.UU. N.ºs: 6.552.144 y 6.605.681, las divulgaciones enteras de las cuales se incorporan en el presente documento mediante referencia. Brevemente, estos procedimientos implican cargar de forma continua en un reactor al menos un monómero epoxi-funcional, al menos un monómero, etilénico, estirénico y/o (met)acrílico y opcionalmente uno o más monómeros distintos que son polimerizables con el monómero epoxi-funcional, el monómero etilénico, estirénico, y/o el monómero (met)acrílico. Este procedimiento sorprendentemente produce composiciones copoliméricas de peso molecular bajo que tienen pesos equivalentes de epoxi, funcionalidades de epoxi de promedio en número (Efn), funcionalidades de epoxi de promedio en peso (Efw) e índices de polidispersión (PDI) ($PDI = Efw/Efn$) que están conduciendo a policondensados de límite final y en combinación con un extendedor de cadenas, incrementan enormemente el peso molecular de los plásticos reprocesados sin gelificación cuando se usan en pequeñas cantidades en ausencia de cualesquiera catalizadores de pretratamiento o adicionales.

La proporción de monómeros cargados en el reactor puede ser la misma que aquellas proporciones que van en los límites finales discutidos anteriormente. Así, en algunas realizaciones, el reactor puede cargarse con aproximadamente 4 % al 15 %, en peso, de al menos un monómero epoxi-funcional y con aproximadamente 85 % al 96 %, en peso, de al menos un monómero etilénico, estirénico y/o (met)acrílico.

El reactor puede también opcionalmente cargarse con al menos un iniciador de polimerización de radicales libres y/o con uno o más disolventes. Ejemplos de iniciadores adecuados y de disolventes adecuados se proporcionan en la Patente de los EE.UU. N.ºs 6.552.144 y 6.605.681. Brevemente, los iniciadores adecuados para llevar a cabo el procedimiento son compuestos que se descomponen térmicamente en radicales en una reacción de primer orden, aunque esto no es un factor crítico. Iniciadores adecuados incluyen aquellos con periodos de semivida en el procedimiento de descomposición radical de aproximadamente 1 hora a temperaturas mayores que o iguales a 90 °C y adicionalmente incluyen aquellos con periodos de semivida en el procedimiento de descomposición de radicales de aproximadamente 10 horas a temperaturas mayores que, o iguales a, 100 °C. Se pueden usar también otros con aproximadamente semividas de 10 horas a temperaturas significativamente más bajas de 100 °C. Los iniciadores adecuados son, por ejemplo, compuestos azo alifáticos tales como 1-t-amilazo-1-cianociclohexano, azo-bis-isobutironitrilo y 1-t-butilazo-cianociclohexano, 2,2'-azo-bis-(2-metil)butironitrilo y peróxidos e hidroperóxidos, tales como peroctoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-t-amilo y similares. Adicionalmente, se pueden usar iniciadores de di-peróxido solos o en combinación con otros iniciadores. Tales iniciadores de di-peróxido incluyen, pero no están limitados a, 1,4-bis-(t-butil peroxi)carbo)ciclohexano, 1,2-di(t-butil peroxi)ciclohexano y 2,5-di(t-butil peroxi)hexano-3 y

otros iniciadores similares bien conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, los iniciadores son peróxido de di-t-butilo y/o peróxido de di-t-amilo.

5 El iniciador se puede añadir con los monómeros. Los iniciadores se pueden añadir en cualquier cantidad apropiada, pero preferentemente se añaden los iniciadores totales en una cantidad de aproximadamente 0,0005 a 0,06 moles de iniciador(es) por mol de monómeros en el suministro. Para este propósito el iniciador bien se administra con el suministro de monómeros o bien se añade al procedimiento como un suministro separado.

10 El disolvente puede suministrarse en el reactor conjuntamente con los monómeros, o en un suministro separado. El disolvente puede ser cualquier disolvente bien conocido en la técnica, incluyendo aquellos que no reaccionan con la funcionalidad epoxi sobre el monómero epoxi-funcional a las temperaturas altas de los procedimientos continuos descritos en el presente documento. La selección apropiada de disolvente puede ayudar a disminuir o eliminar la formación de partículas de geles durante la reacción continua, a temperatura alta. Tales disolventes incluyen, pero no están limitados a xileno; tolueno; etilbenceno; Aromático-100®, Aromático 150®, Aromático 200®, todos los cuales están disponibles a partir de Exxon; acetona; metiletilcetona; metilamilcetona; metil-isobutilcetona; n-metilpirrolidiona; y combinaciones de cualesquiera dos o más de tales disolventes. Cuando se usan, los disolventes están presentes en cualquier cantidad deseada, tomando en cuenta las condiciones del reactor y el suministro de monómeros. En una realización, uno o más disolventes están presentes en una cantidad de hasta el 40 % en peso, o de hasta el 15 % en peso, en otras realizaciones, en base al peso total de los monómeros.

20 El reactor se mantiene a una temperatura efectiva durante un periodo de tiempo efectivo para causar polimerización de los monómeros para producir un límite final mono-funcional, epoxi-funcional, de contenido en epoxi bajo, de peso molecular bajo a partir de los monómeros.

Un procedimiento de polimerización continua permite un tiempo de residencia corto dentro del reactor. El tiempo de residencia es generalmente menor de una hora y puede ser menor de 15 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia es generalmente menor de 30 minutos y puede ser menor de 20 minutos.

25 El procedimiento para producir los límites finales se puede llevar a cabo usando cualquier tipo de reactor bien conocido en la técnica y puede ajustarse en una configuración continua. Tales reactores incluyen, pero no están limitados a, reactores de tanque agitados continuamente ("CSTR"), reactores de tubo, reactores de bucle, reactores de extrusora o cualquier reactor adecuado para funcionamiento continuo.

30 Una forma de CSTR que se ha encontrado adecuada para producir los extendedores de cadena es un reactor de tanque provisto de serpentines de refrigeración y/o manguitos de refrigeración suficientes para eliminar cualquier calor de polimerización no asumido elevando la temperatura de la composición monomérica cargada de forma continua tal como para mantener una temperatura preseleccionada para polimerización en ellos. Un CSTR tal se puede proporcionar con al menos uno y usualmente más, agitadores para proporcionar una zona de reacción bien mezclada. Tal CSTR puede operarse a diversos niveles de carga llenos desde el 20 hasta el 100 % (reactor lleno de líquido LFR). En una realización el reactor está más del 50 % lleno pero menos del 100 % lleno. En otra realización el reactor está lleno de líquido al 100 %.

40 La polimerización continua se lleva a cabo a temperaturas altas. En una realización, el intervalo de temperaturas de polimerización varía de aproximadamente 180 ° C hasta 350 ° C, esto incluye realizaciones donde las temperaturas varían desde 190 ° C hasta 325 ° C y más adicionalmente incluye realización donde las temperaturas varían desde aproximadamente 200 ° C hasta 300 ° C. En otra realización, la temperatura puede variar desde aproximadamente 200 ° C hasta 275 ° C. Debido a su síntesis a temperaturas altas los límites finales muestran estabilidad térmica alta cuando se usan más tarde en aplicaciones de extensión de cadenas en composiciones poliméricas de condensación procesadas a intervalos de temperatura similares. En contraste, otros límites finales disponibles actualmente sufren degradación y desarrollo de gases en estas condiciones.

45 En otro aspecto, se proporcionan composiciones poliméricas de cadenas extendidas que se fabrican haciendo reaccionar los límites finales con un extendedor de cadenas y con polímero(s) de condensación para formar una composición polimérica de condensación extendida de cadenas libre de geles. Polímeros de condensación adecuados incluyen, pero no están limitados a, poliésteres (PE), poliamidas (PA), policarbonatos (PC), poliuretanos (PU), poliacetales, polisulfonas, éteres de polifenileno (PPE), poliéter sulfonas, poliimididas, poliéter imidas, poliéter cetonas, poliéter-éter cetonas, poliariéter cetonas, poliarietas, sulfuros de polifenileno, poliéster-carbonatos y polialquilos. En una realización, el polímero de condensación es un poliéster seleccionado de la familia de tereftalatos de polietileno (PET), tereftalatos de polipropileno (PPT) y tereftalatos de polibutileno (PBT). En otra realización el polímero de condensación es un polímero de condensación reprocesado o reciclado. Como se usa en el presente documento, el término "reprocesado" quiere decir un polímero reclamado a partir de una instalación de producción originalmente desechado por no cumplir el control de calidad o los objetivos de la memoria descriptiva. Entre estos se pueden incluir productos fuera de la memoria descriptiva a partir de formación de compuestos, extrusión, o producción de puesta en marcha y desactivación de moldeo y/o productos a partir de producción general fuera de la memoria descriptiva o que no cumplen de otro modo las especificaciones de calidad del producto. Además, dentro de la definición de productos reprocesados están incluidos productos procesados para uso final pero que no cumplen las especificaciones de productos, tales como productos fuera de calibre o dimensiones, color, forma, etc., o material de procesamiento de

desechos tales como canales de inyección, bordes, ribetes y capas finas, etc. Como se usa en el presente documento el término polímero de condensación reciclado quiere decir un plástico de condensación reclamado a posteriori respecto a su uso final a partir de diversas fuentes, esto incluye pero no está limitado a restos de botellas de soda, botellas de detergentes, juguetes de plástico, componentes de motor, componentes de plástico ensamblados, películas, fibras, CD, DVD y similares.

Los poliésteres pueden ser homo o copoliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y dioles o ácidos hidroxicarboxílicos. Además, mezclas de estos poliésteres o de poliésteres con plásticos adicionales son también adecuadas, por ejemplo mezclas de PBT/PC, PBT/acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), PET/PA y similares. Su composición dependerá esencialmente de las propiedades deseadas para un uso final específico. Tales poliésteres se conocen bien en la técnica. Poliésteres particularmente adecuados son PET, PBT y copolímeros y mezclas correspondientes, según se ejemplifican por PBT/PC, PBT/ASA, PBT/ABS, PET/ABS, PET/PC o también PBT/PET/PC, que contienen predominantemente los poliésteres indicados, PET y sus copolímeros así como mezclas de PBT que son la elección preferida en ciertas realizaciones.

Como se usa en el presente documento, el término "poliamida" incluye diversas resinas de poliamida bien conocidas. Estas incluyen poliamidas producidas policondensando un ácido dicarboxílico con una diamina, poliamidas producidas polimerizando una lactama cíclica y poliamidas producidas co-polimerizando una lactama cíclica con una sal de ácido dicarboxílico/diamina. Las poliamidas incluyen resinas elastómeras de poliamida. Las resinas elastómeras de poliamida adecuadas incluyen nailon 6, nailon 6-6, nailon 6-10, nailon 11, nailon 12 y co-polímeros y mezclas de cualesquiera dos o más de tales poliamidas.

Como se usa en el presente documento, el término "policarbonato" incluye diversas resinas de policarbonato bien conocidas. Estas incluyen policarbonatos aromáticos producidos por reacciones de bisfenoles con derivados del ácido carbónico tales como aquellos fabricados a partir de bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano) y fosgeno o carbonato de difenilo. Están incluidos también diversos policarbonatos y copolicarbonatos modificados fabricados a partir de otros tipos de bisfenoles tales como aquellos donde los radicales fenólicos en la solución para están formando puentes por medio de C, O, S o alquileo. Están incluidos también poliester carbonatos fabricados a partir de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos o ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos, bisfenoles y derivados de ácido carbónico. Se pueden preparar también resinas de policarbonato a partir de derivados de bisfenol A y de derivados de ácido carbónico.

Los polieuretanos termoplásticos se pueden preparar mediante cualquier procedimiento convencional, como se conoce en la técnica. Los poliuretanos típicos están hechos a partir de un intermedio de polioles y generalmente a partir de una cantidad equivalente de un polisocianato. El intermedio de polioli es generalmente un polioli de poliéter líquido o un polioli de poliéster o combinaciones de dos más cualesquiera.

Los polioles de poliéter que se usan para producir los poliuretanos generalmente se fabrican haciendo reaccionar un óxido de alquileo, tal como óxido de propileno, con una base fuerte tal como hidróxido de potasio, opcionalmente en presencia de agua, glicoles y similares. Otros poliéteres que se pueden utilizar incluyen, pero no están limitados a, aquellos que se producen por polimerización de tetrahidrofurano o epóxidos tales como epoclorhidrina, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, por ejemplo en presencia de catalizadores de Lewis tales como trifluoruro de boro, o por la adición de epóxidos, opcionalmente mezclados o en sucesión, sobre componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos tales como agua, alcoholes, amoníaco, o aminas.

Los polioles de poliéster que se pueden usar para formar los poliuretanos termoplásticos se pueden formar a partir de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos con uno o más ácidos policarboxílicos. Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen los siguientes: etilenglicol, propilenglicol tal como 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol; glicerol; pentaeritritol; trimetilolpropano; 1,4,6-octanotriol; butanodiol; pentanodiol; hexanodiol; dodecanodiol; octanodiol; cloropentanodiol, éter de monoalilglicerol; éter de monoetilglicerol, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol-1,4; ciclohexanodiol-1,4; 1,2,6-hexanotriol; 1,3,5-hexanotriol; 1,3-bis-(2-hidroxi-etoxi)propano, 1,4- y 2,3-butilenglicol, neopentilglicol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, trimetiletano, conjuntamente con di-, tri-, tetra-polietilenglicoles y con polietilenglicoles superiores, di-polipropilenglicoles y polipropilenglicoles superiores, conjuntamente con di-polibutilenglicoles y con polibutilenglicoles superiores y similares. Ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen los siguientes; ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido tetracloroftálico; ácido maleico, ácido dodecilmaleico, ácido octadecenilmaleico; ácido fumárico; ácido aconítico; ácido trimelítico; ácido tricarbálico; ácido 3,3'-tiodipropiónico; ácido succínico; ácido adípico; ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebáico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; ácido 1,4-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico; ácido 3-metil-3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico y los anhídridos de ácidos correspondientes tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico; cloruros de ácidos y ésteres de ácidos tales como anhídrido ftálico, cloruro de ftaloilo y el éster dimetilico de ácido ftálico; ácidos grasos insaturados dimerizados y trimerizados, opcionalmente mezclados con ácidos grasos insaturados monoméricos, éster monometílico del ácido tereftálico y éster monoglicólico del ácido tereftálico.

Los poliacetales usables en las presentes composiciones de resinas termoplásticas son resinas termoplásticas cristalinas, algunas veces llamadas polioximetileno (POM). Poliacetales adecuados son, por ejemplo, los compuestos obtenibles a partir de la reacción de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenildimetilmetano y

hexanodiol, con formaldehído. Los poliacetales adecuados se pueden obtener también por la polimerización de acetales cíclicos. Otros ejemplos específicos de poliacetales incluyen homopolímeros de formaldehído y copolímeros de trioxano (es decir, trímero de formaldehído) y una pequeña cantidad de éteres cíclicos tales como óxido de etileno y 1,3-dioxano.

5 El límite final de policondensados se puede llevar a cabo a través de cualesquiera medios convencionales, muchos de los cuales se conocen en la técnica. Por ejemplo, el límite final de los policondensados se puede llevar a cabo a través de volteo en seco conjuntamente o co-suministrando un aditivo de límite final con un policondensado deseado. El aditivo de límite final puede después fundirse o mezclarse en solución con el policondensado por procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como por extrusión reactiva. Ejemplos de reactores adecuados para extrusión reactiva
10 incluyen sistemas de extrusoras de husillo simple y de husillo doble, de diferentes diseños de husillos, configuraciones, proporciones L/D (proporciones de longitud frente a diámetro) y proporciones de compresión, que operan a RPM adecuadas para proporcionar los tiempos de residencia promedio prescritos a velocidades de suministro conocidas. Otros reactores adecuados incluyen mezcladores de Banbury, mezcladores continuos de Farrell, co-amasadores de Buss y molinos de rodillos. Estos sistemas pueden operar a temperaturas por encima de la T_g del aditivo de límite final
15 y por encima de la T_g y/o de la T_m del policondensado en lo que se conoce en la técnica como una extrusión reactiva. El tiempo de residencia promedio en el reactor puede variar, pero los aditivos de límite final necesitan solo tiempos de residencia cortos. Típicamente, los tiempos de residencia variarán de aproximadamente 0,5 a 15 minutos. Esto incluye realizaciones donde el tiempo de residencia es desde aproximadamente 1 minuto hasta 10 minutos e incluye adicionalmente realizaciones donde el tiempo de residencia es desde aproximadamente 2 minutos hasta 7 minutos.

20 La extensión de las cadenas de los policondensados con límites finales se puede llevar a cabo a través de cualesquiera medios convencionales, muchos de los cuales se conocen en la técnica. Por ejemplo, la extensión de cadenas de los policondensados con límites finales puede llevarse a cabo por volteo en seco conjuntamente o cosuministrando un extendedor de cadenas con un policondensado con límites finales deseado. El extendedor de cadena puede después fundirse o mezclarse en solución con el policondensado con límites finales por procedimientos bien conocidos en la técnica, tales como por extrusión reactiva. Además, otros ingredientes de formulación adecuada
25 tales como pigmentos, cargas, reforzantes, o aditivos tales como estabilizadores, antioxidantes, lubricantes, y/o cualesquiera otros aditivos conocidos en la técnica necesarios para aplicaciones específicas se pueden añadir a la fórmula en cantidades típicas. Ejemplos de reactores adecuados para extrusión reactiva incluyen sistemas de extrusoras de husillo simple y de husillo doble, de diferentes diseños de husillos, configuraciones, L/D y proporciones
30 de compresión, que operan a RPM adecuadas para proporcionar los tiempos de residencia promedio prescritos a velocidades de suministro conocidas. Otros reactores adecuados incluyen mezcladores de Banbury, mezcladores continuos de Farrell, co-amasadores de Buss y molinos de rodillos. Estos sistemas pueden operar a temperaturas por encima de la T_g del extendedor de cadena y por encima de la T_g y/o de la T_m del policondensado con límites finales en lo que se conoce en la técnica como una extrusión reactiva. El tiempo de residencia promedio en el reactor puede
35 variar. Típicamente, los tiempos de residencia variarán de aproximadamente 0,5 a 15 minutos. Esto incluye realizaciones donde el tiempo de residencia es desde aproximadamente 1 minuto hasta 10 minutos e incluye adicionalmente realizaciones donde el tiempo de residencia es desde aproximadamente 2 minutos hasta 7 minutos.

Las operaciones de extensión de cadenas pueden estar seguidas por operaciones de formación de plásticos tales como extrusión, moldeo e hilado de fibras. La extrusión reactiva puede tener lugar también en el equipo de
40 procesamiento principal sin pre-formación de compuestos. Alternativamente, la formación de compuestos puede estar seguida por una etapa de finalización tal como polimerización en el estado sólido y se puede procesar en cualquier sistema reactor y por ejecución de la configuración a temperaturas por encima de la T_g del extendedor de cadenas y entre la T_g y la T_m del policondensado durante un tiempo de residencia promedio entre 1 y 24 horas, incluyendo, desde 2 hasta 18 horas e incluyendo adicionalmente 3 a 12 horas. Ejemplos de reactores adecuados para polimerización en el estado sólido se conocen bien en la técnica y las maneras de ejecución de los mismos incluyen polimerización por
45 lotes, por semilotes y en el estado sólido continua. En una realización, la mezcla, el co-suministro, o el suministro separado se procesan en un procedimiento de combinación que comprende disposiciones adecuadas de extrusión reactiva y procedimientos de polimerización en el estado sólido conocidos en la técnica, que funcionan dentro de los intervalos dados anteriormente y en los que el extendedor de cadena se puede añadir a cualquiera de las fases o a
50 ambas fases.

El procesamiento puede seguirse por una recuperación de polímeros y por una fase de formación de pellas para obtener pellas o gránulos de los policondensados de cadenas extendidas adecuados para procesamiento adicional.

Los límites finales proporcionan un número de ventajas de procesamiento comparados con otros límites finales. Por ejemplo, al contrario que muchos de los límites finales de bajo peso molecular actualmente disponibles, los límites
55 finales no sufren de alta volatilidad y por lo tanto son bien adecuados para usar en ambientes a altas temperaturas, particularmente en una extrusora. Además, debido a que los límites finales no se caracterizan por peso molecular alto, los límites finales presentes son compatibles con una diversidad de policondensados. Así, en diversas realizaciones, los polímeros de condensación con límites finales, de cadenas extendidas están sustancialmente libres de partículas de geles y se producen haciendo reaccionar los policondensados con límites finales y el extendedor de cadena en una
60 fase única de equipamiento convencional en ausencia de catalizador adicional y/o sin ejecución al vacío. Además, en algunos casos, los policondensados con límites finales, de cadenas extendidas obtenidos tienen pesos moleculares que son similares a o mayores que aquellos obtenidos por polimerización en el estado sólido y tienen propiedades que

son similares o incluso mejores que aquellas obtenidos por polimerización en el estado sólido, permitiendo así el reemplazo de procedimientos de polimerización en el estado sólido caros y engorrosos por procedimientos de extrusión reactiva más simples.

5 Los límites finales son efectivos en incrementar el peso molecular de polímeros de condensación de cadenas extendidas reprocesados o reciclados sin formación de cualquier cantidad significativa de gel. Esto se evidencia por el incremento de la viscosidad intrínseca de los polímeros de condensación con límites finales tras la extensión de cadenas. Por ejemplo, en algunos casos los límites finales pueden incrementar la viscosidad intrínseca del polímero de condensación con límites finales, de cadenas extendidas de vuelta hasta el 15 % de la viscosidad intrínseca del polímero de condensación antes de reciclaje o reprocesamiento, donde la viscosidad intrínseca se mide de acuerdo con la Norma ASTM D-2857. Esto incluye realizaciones donde la viscosidad intrínseca del polímero de condensación con límites finales, de cadenas extendidas puede incrementarse de vuelta hasta el 10 % de la viscosidad intrínseca del polímero de condensación antes de reciclaje o reprocesamiento e incluye adicionalmente realizaciones donde la viscosidad intrínseca del polímero de condensación con límites finales, de cadenas extendidas puede incrementarse de vuelta hasta el 5 % de la viscosidad intrínseca del polímero de condensación antes de reciclaje o reprocesamiento.

15 El incremento en la viscosidad de los polímeros de condensación tras el límite final y la extensión de cadenas se puede medir también por viscosidad de fusión según se mide por reometría capilar. Por ejemplo, en algunos casos los límites finales pueden incrementar la viscosidad de fusión del polímero de condensación de cadenas extendidas según se mide por reometría capilar a 100 s^{-1} , hasta en el 300 % en relación a la viscosidad de fusión tras el procesamiento inicial del polímero de condensación. Esto incluye realizaciones donde este incremento en viscosidad de fusión se realiza sin la necesidad de cualquier pre-secado del polímero de condensación, catalizador, operación al vacío, o etapas de polimerización en el estado sólido.

25 El incremento en el peso molecular de los polímeros de condensación tras el límite final y la extensión de cadenas se demuestra también por el decrecimiento en el índice de flujo de fusión (MFI) del polímero de condensación después de que han ocurrido límite final y extensión de cadenas. Por ejemplo, en algunos casos el índice de flujo de fusión del polímero de condensación con límites finales, de cadenas extendidas, según se mide por la Norma ASTM-D-1238, puede ser solo aproximadamente el 60 % o menos del MFI del polímero de condensación reprocesado o reciclado o del MFI inicial de un polímero de condensación de grado bajo. Esto incluye realizaciones donde este decrecimiento en MFI se realiza en un procedimiento de mezcla de fusión sin la necesidad de cualquier pre-secado del polímero de condensación, catalizador, operación al vacío, o etapas de polimerización en el estado sólido.

30 Debido a su capacidad para proporcionar materiales reciclados o procesados con propiedades equivalentes a aquellas de los materiales no reciclados o no procesados, los límites finales tienen la ventaja de que más del material reciclado o reprocesado se puede incorporar dentro del producto final. Los límites finales tienen las propiedades mecánicas, térmicas y de impacto de los policondensados con límites finales, de cadena extendida no están impactados negativamente y en muchos casos, están potenciados con respecto a aquellos de los policondensados no reciclados o no procesados. Además, los límites finales permiten el uso de concentraciones más altas de extendedor de cadenas de lo que sería el caso donde la extensión de cadenas se dejara continuar sin formar los límites finales del policondensado.

35 Los límites finales imparten propiedades ventajosas a policondensados incluso fuera del contexto de aplicaciones de extensión de cadenas. Por ejemplo, los policondensados con límites finales con los límites finales típicamente tienen flexibilidad incrementada. Así, los policondensados con límites finales son materiales plastificados con ventajas sobre policondensados que contienen plastificantes convencionales. En particular, los policondensados con límites finales no pierden o muestran de otra manera una pérdida en flexibilidad debida a migración o a perder de otro modo el plastificante al ambiente. La pérdida del plastificante convencional al ambiente es un riesgo significativo que no se encuentra en el caso de los policondensados con límites finales. Como se usa en el presente documento, la frase "flexibilidad incrementada" se refiere a una reducción en temperatura de transición vítrea de la composición. Esta reducción en temperatura de transición vítrea se puede manifestar también en flexibilidad incrementada según se mide por elongación. Como se usa en el presente documento, "flexibilidad más alta" es sinónimo de "flexibilidad incrementada".

40 Los límites finales imparten otras ventajas a policondensados también. Por ejemplo, policondensados con límites finales con o sin extensión de cadenas adicional muestran estabilidad hidrolítica incrementada en comparación con los policondensados. Sin adhesión a ninguna hipótesis o teoría específicas este efecto se considera que surge a partir de la reacción de agentes de límite final con ciertos grupos funcionales en policondensados. La presencia de tales grupos funcionales contribuye a hidrólisis del policondensado.

45 Los límites finales se pueden usar con policondensados vírgenes de grado inferior con el fin de fabricar policondensados tales adecuados para usos para los que no se usarían de otra manera. Por ejemplo, un polímero de condensación de grado inferior con límites finales, de cadena extendida, tal como un poliéster, puede tener una viscosidad intrínseca que permite al polímero usarse en aplicaciones más exigentes. Esto incluye realizaciones donde la viscosidad intrínseca del polímero de condensación de grado inferior con límites finales se incrementa en al menos el 2 %, al menos el 5 %, al menos el 10 %, al menos el 20 %, al menos el 30 %, al menos el 40 % e incluso al menos el 50 % por reacción con un límite final y un extendedor de cadena. Policondensados de "grado inferior", como se usa en

el presente documento, quiere decir un grado de resina con peso molecular comparativamente inferior con respecto a otros grados en la misma familia química, presentada como de I.V. (viscosidad intrínseca) inferior, o viscosidad de fusión inferior en condiciones dadas, que también da como resultado propiedades físicas inferiores que los otros grados en la misma familia.

5 Las aplicaciones incluyen, pero no están limitadas a, reciclaje de plásticos de desecho, tales como poliésteres, policarbonatos, poliamidas y mezclas y aleaciones de plásticos de desecho bien por una extrusión reactiva o bien por un procedimiento de polimerización en el estado sólido y post-procesamiento del material reciclado por moldeo de extrusión/soplado en diversos artículos que incluyen, pero no están limitados a, recipientes en contacto o no con alimentos y aplicaciones coloreadas transparentes, películas, revestimientos, cintas, moldeados, fibras, precinto y otros productos de consumo.

En general los límites finales mono-funcionales, epoxi-funcionales, de contenido en epoxi bajo, de peso molecular bajo muestran estabilidad de almacenamiento, seguridad de manejo, ninguna necesidad de catalizadores para extensión de cadenas efectiva, resistencia a hidrólisis y volatilidad baja.

15 Un experto en la técnica comprenderá fácilmente que todos los intervalos discutidos pueden describir y necesariamente también describen todos los subintervalos en estos para todos los fines y que todos estos subintervalos tales también forman parte de esta divulgación. Cualquier intervalo enumerado se puede reconocer fácilmente ya que describe y permite suficientemente que se descomponga el mismo intervalo al menos en mitades, tercios, cuartos, quintos, décimos, etc. iguales. Como un ejemplo no limitante, cada intervalo discutido en el presente documento se puede descomponer fácilmente en un tercio inferior, tercio medio y tercio superior, etc.

20 La presente invención, así descrita de forma general, se entenderá más fácilmente mediante referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

Ejemplos

25 Se usan las siguientes abreviaturas: GMA es metacrilato de glicidilo; DTBP es peróxido de di-terc-butilo; WFE = evaporador de película agitada; M_n es el peso molecular promedio en número; M_w es el peso molecular promedio en peso; M_z es el peso molecular promedio-z; NV es no volátil(es); e IPA es isopropanol.

30 **Ejemplo 1:** varios aditivos de límite final mono-funcional, de bajo peso molecular, epoxi-funcional, de bajo contenido en epoxi se diseñaron y prepararon en un sistema reactor de polimerización continua de radicales de 7,57 litros (dos galones) de acuerdo con las enseñanzas de las Patentes de los Estados Unidos N.ºs: 6.984.694 y 6,552.144. Los componentes usados y las condiciones de producción específicas se dan más adelante en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1: componentes

Ingrediente	Suministro recién preparado	Reciclar
Acrilato de butilo (% en peso)	89,59	15,0
GMA (% en peso)	4,71	
Isopropanol (% en peso)	4,20	65,0
n-butanol (% en peso)	-----	20,0
DTPB (% en peso)	1,50	-----
Total	100,00	100,00

Tabla 2: condiciones de procedimiento

Ejecución	A	B	C	D	E
Tiempo	8:45	10:05	11:25	12:45	14:05
Rx de producto (°C (°F))	243,67 (470,6)	243,17 (469,7)	243,28 (469,9)	243,28 (469,9)	242,83 (469,1)
Rx de manguito (°C (°F))	250 (482,0)	248,72 (479,7)	248,44 (479,2)	248,28 (478,9)	248,06 (478,5)

ES 2 526 362 T3

(continuación)

Ejecución	A	B	C	D	E
KpA de reactor (PSI)	16,05 (335,3)	15,46 (322,8)	15,08 (314,9)	15,15 (316,5)	15,03 (313,9)
WFE de manguito (°C (°F))	249,22 (480,6)	248,89 (480,0)	248,94 (480,1)	248,94 (480,1)	249,06 (480,3)
Vacío (KPa (PSIA))	0,63 (13,2)	0,6 (12,5)	0,6 (12,5)	0,6 (12,5)	0,6 (12,5)
Velocidad de suministro (kg/m (lb/m))	0,45 (1,00)	0,45 (1,00)	0,45 (1,00)	0,45 (1,00)	0,45 (1,00)
Sobrecarga total	0,20	0,20	0,19	0,19	0,19
Velocidad de reciclaje (kg/m (lb/m))	0,07 (0,15)	0,07 (0,15)	0,06 (0,14)	0,06 (0,14)	0,06 (0,14)
Velocidad de purga (kg/m (lb/m))	0,02 (0,05)	0,02 (0,05)	0,02 (0,05)	0,02 (0,05)	0,02 (0,05)
% de purga	25	25	25	25	25
Residencia	12	12	12	12	12

Los siguientes datos en Tablas 3-5 se aplican a límites finales producidos de acuerdo con las condiciones expuestas en las Tablas 1 y 2.

Tabla 3: propiedades físicas

Ejecución	A	B	C	D	E
Mn	1034	1092	1106	1120	1125
Mw	1648	1785	1843	1849	1861
Mz	2667	2928	3122	3041	3065
Polidispersión	1,594	1,634	1,667	1,651	1,655
NV en %	94,77	95,20	95,82	95,42	95,19
cps de viscosidad	509	-----	-----	-----	646
IPA en %	0,0796	0,0238	0,0209	0,0305	0,0233
n-butanol en %	0,2485	0,4430	0,4323	0,4688	0,3933
Acrilato de butilo en %	0,1903	0,1022	0,0984	0,1239	0,1119
GMA en %	0,0337	0,00246	0,0254	0,0280	0,0250

5

Tabla 4. composición de límite final

Ejecución	A	B	C	D	E
BA en %	95,01	95,01	95,01	95,01	95,00
GMA en %	4,99	4,99	4,99	4,99	5,00

Tabla 5. composición de límite final

Ejecución	A (peso equivalente de epoxi)	E (peso equivalente de epoxi)
Teórico	2848	2845
Valorado	2990	2952

5 **Ejemplo 2:** el aditivo de límite final diseñado y preparado como se describe anteriormente en el Ejemplo 1 se evaluó para usar como una ayuda de procesamiento de ácido poliláctico (PLA 4042D, Natureworks Company). Las condiciones de la cuba para mezclar se exponen en la Tabla 6, más adelante. La reacción se llevo a cabo en una extrusora de doble husillo cónica de Brabender. Los valores de par de giro bajos frente al tiempo se observaron a concentraciones de límites finales del 8-10 % en peso, como se representa en la Figura 1, demostrando límite final exitosa.

Tabla 6: condiciones de mezcla

	1	2	3	4	5	6
PLA (% en peso)	95,00	93,00	92,00	91,00	90,50	90,00
Límite final (Ejemplo 1) (% en peso)	5,00	7,00	8,00	9,00	9,50	10,00
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00
Temperatura (°C)	210	210	210	210	210	210
Velocidad de husillos (rpm)	50	50	50	50	50	50
Tiempo de residencia (min)	5	5	5	5	5	5

10 **Ejemplo 3:** el PLA con límites finales diseñados y preparados como se describe anteriormente en el Ejemplo 2 se evaluó para usar en un procedimiento de extensión de cadenas. El extendedor de cadenas se diseñó y preparó de acuerdo con las enseñanzas de las Patentes de los Estados Unidos N.ºs: 6.984.694 y 6.552.144. Las condiciones de la cuba para mezclar se exponen en la Tabla 7 más adelante. La reacción se llevo a cabo en una extrusora de doble husillo cónica de Brabender. Las mezclas de PLA con límites finales, de cadenas extendidas fabricadas con concentraciones de límites finales del 8-10 % en peso demostraron ser similares al PLA virgen sin aditivo alguno, como se representa en la Figura 2.

15

Tabla 7: condiciones de mezcla

	1	2	3	4	5
PLA (% en peso)	100,00	97,00	0,00	0,00	0,00
PLA/Límite final (8 % en peso)	0,00	0,00	97,00	0,00	0,00
PLA/Límite final (9 % en peso)	0,00	0,00	0,00	97,00	0,00
PLA/Límite final (10 % en peso)	0,00	0,00	0,00	0,00	97,00
Extendedor de cadenas (%)	0,00	3,00	3,00	3,00	3,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Temperatura (°C)	210	210	210	210	210

(continuación)

	1	2	3	4	5
Velocidad de husillos (rpm)	50	50	50	50	50
Tiempo de residencia (min)	5	5	5	5	5

5 **Ejemplo 4:** el límite final diseñado y preparado como se describe anteriormente en el Ejemplo 1 se evaluó para usar como una ayuda de procesamiento de tereftalato de polietileno (PET WA 314, Eastman Corporation). Las condiciones de la cuba para mezclar se exponen en la Tabla 8 más adelante. La reacción se llevo a cabo en una extrusora de doble husillo cónica de Brabender. Los valores de par de giro bajos frente al tiempo se observaron a concentraciones de límites finales del 8-10 % en peso, como se representa en la Figura 3, demostrando límite final exitosa.

Tabla 8: condiciones de mezcla

	1	2	3
PET (% en peso)	8,00	9,00	10,00
TOTAL	100,	100,0	100,0
Temperatura (°C)	260	260	260
Velocidad de husillos (rpm)	50	50	50
Tiempo de residencia (min)	5	5	5

10 **Ejemplo 5:** el PET con límites finales diseñado y preparado como se describe anteriormente en el Ejemplo 4 se evaluó para usar en un procedimiento de extensión de cadenas. El extendedor de cadenas se diseñó y preparó de acuerdo con las enseñanzas de las Patentes de los Estados Unidos N.ºs: 6.984.694 y 6.552.144. Las condiciones de la cuba para mezclar se exponen en la Tabla 9 más adelante. La reacción se llevo a cabo en una extrusora de doble husillo cónica de Brabender. Las mezclas de PET con límites finales, de cadenas extendidas fabricadas con concentraciones de límites finales del 8-10 % en peso demostraron ser similares al PET virgen sin aditivo alguno, como se representa en la Figura 4.

15 Tabla 9: condiciones de mezcla

	1	2	3	4	5
PET (% en peso)	100,00	97,00	0,00	0,00	0,00
PET/Límite final (8 % en peso)	0,00	0,00	97,00	0,00	0,00
PET/Límite final (9 % en peso)	0,00	0,00	0,00	97,00	0,00
PET/Límite final (10 % en peso)	0,00	0,00	0,00	0,00	97,00
Extendedor de cadenas	0,00	3,00	3,00	3,00	3,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Temperatura (°C)	260	260	260	260	260
Velocidad de husillos (rpm)	50	50	50	50	50
Tiempo de residencia (min)	5	5	5	5	5

Ejemplo 6: se usó calorimetría diferencial de barrido para medir la T_g de composiciones poliméricas que contienen policondensados y el aditivo de límite final de Ejemplo 1 a diversas concentraciones. Las composiciones usadas para este trabajo y los valores de T_g correspondientes medidos se muestran en la Tabla 10. Los resultados indican que los

valores de T_g se redujeron para composiciones que contienen el aditivo de límite final que indica plastificación de los policondensados. Se esperará que estas composiciones muestren flexibilidad potenciada.

Tabla 10. Composiciones usadas para calorimetría diferencial de barrido

N.º de ejemplo	Composición, partes en peso			Tg* (°C)
	Aditivo de límite final, Ejemplo 1	PET WA 314	PLA 4042D	
12-A	100	0	0	-67
12-B	0	100	100	80,1
12-C	0	0	100	58,8
12-D	8	82	0	60,8
12-E	9	91	0	61,1
12-F	10	90	0	60,5
12-G	8	0	92	53,5
12-H	9	0	91	53,2
12-I	10	0	90	52,9

*Calorimetría diferencial de barrido medida usando el modelo 2910/2920 de TA Instruments con una velocidad 15 °C min⁻¹ de calentamiento. Los valores mostrados son aquellos medidos con primer calentamiento de muestra.

5 Aunque ciertas realizaciones se han ilustrado y descrito, se entenderá que se pueden hacer en ellas cambios y modificaciones de acuerdo con habilidad normal en la técnica sin apartarse de la invención es sus aspectos más amplios según se definen en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende el producto de polimerización de un límite final mono-funcional, de peso molecular bajo, de contenido en epoxi bajo que comprende un producto de polimerización de al menos un monómero epoxi-funcional y al menos un monómero (met)acrílico;
- 5 un extendedor de cadenas polifuncional y al menos un polímero de condensación, en la que:
- 10 el límite final tiene un peso molecular promedio en número de menos de 4.000, un peso molecular promedio en número de menos de 14.003 y una funcionalidad epoxi promedio en número de hasta uno; y el al menos un polímero de condensación se selecciona del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliacetales, polisulfonas, éteres de polifenileno, poliéter sulfonas, poliimididas, poliéter cetonas, poliarilatos, sulfuros de polifenileno, poliestercarbonatos, poliesteramidas y
- 15 polialquilos.
2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el al menos un monómero epoxi-funcional está presente en una cantidad de aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 10 % en peso del peso total del límite final mono-funcional.
- 20 3. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el al menos un monómero epoxi-funcional es metacrilato de glicidilo.
4. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el al menos un monómero (met)acrílico se selecciona de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, o (met)acrilato de butilo.
- 25 5. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el al menos un monómero (met)acrílico es acrilato de butilo.
6. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el al menos un polímero de condensación es un polímero de condensación que se ha reciclado o reprocesado.
7. La composición polimérica de la reivindicación 1, en el que la composición polimérica está libre de partículas de geles.
- 30 8. Un procedimiento para incrementar el peso molecular de un polímero de condensación que comprende:
- hacer reaccionar un límite final que comprende un producto de polimerización de al menos un monómero epoxi-funcional y al menos un monómero (met)acrílico con un extendedor de cadenas polifuncional y al menos un polímero de condensación seleccionando del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, policarbonatos,
- 35 poliuretanos, poliacetales, polisulfonas, éteres de polifenileno, poliéter sulfonas, poliimididas, poliéter imidas, poliéter cetonas, poliéter-éter cetonas, poliariléter cetonas, poliarilatos, sulfuros de polipropileno, poliestercarbonatos y polialquilos; y producir un polímero de condensación con límites finales, de cadenas extendidas que está libre de partículas de geles, en el que el límite final tiene un peso molecular promedio de menos de 4.000, un peso molecular promedio de menos de 14.000 y una funcionalidad epoxi promedio en número de hasta uno.
- 40 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el al menos un monómero epoxi-funcional está presente en una cantidad de aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 10 % en peso del peso total del límite final mono-funcional.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que al menos un monómero epoxi-funcional es (met)acrilato de glicidilo.
- 45 11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el al menos un monómero (met)acrílico está seleccionado de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, o (met)acrilato de butilo.
12. El procedimiento de la reivindicación 8, en la que el al menos un polímero de condensación es un polímero de condensación que ha sido reciclado o reprocesado.
- 50 13. Un procedimiento de incrementar la flexibilidad de un polímero de condensación que comprende
- hacer reaccionar un límite final que comprende un producto de polimerización de al menos un monómero epoxi-funcional y al menos un monómero (met)acrílico con un extendedor de cadena polifuncional y al menos un polímero de condensación seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliacetales, polisulfonas, éteres de polifenileno, poliéter sulfonas, poliimididas, poliéter cetonas,

poliarilatos, sulfuros de polifenileno, poliestercarbonatos, poliesteramidas y polialquilos; y

producir un polímero de condensación de cadenas extendidas con límites finales que está libre de partículas de geles,

5 en el que el polímero de condensación con límites finales, de cadenas extendidas tiene una temperatura de transición vítrea más baja que la del polímero de condensación, en el que el límite final tiene un peso molecular promedio en número de menos de 4.000, un peso molecular promedio en peso de menos de 14.000 y una funcionalidad epoxi promedio en número de hasta uno.

14. La composición polimérica de la reivindicación 1, en el que el límite final mono-funcional, de peso molecular bajo, de contenido en epoxi bajo consiste esencialmente en el producto de polimerización de al menos un monómero epoxi funcional y al menos un monómero (met)acrílico.

10

FIG. 1

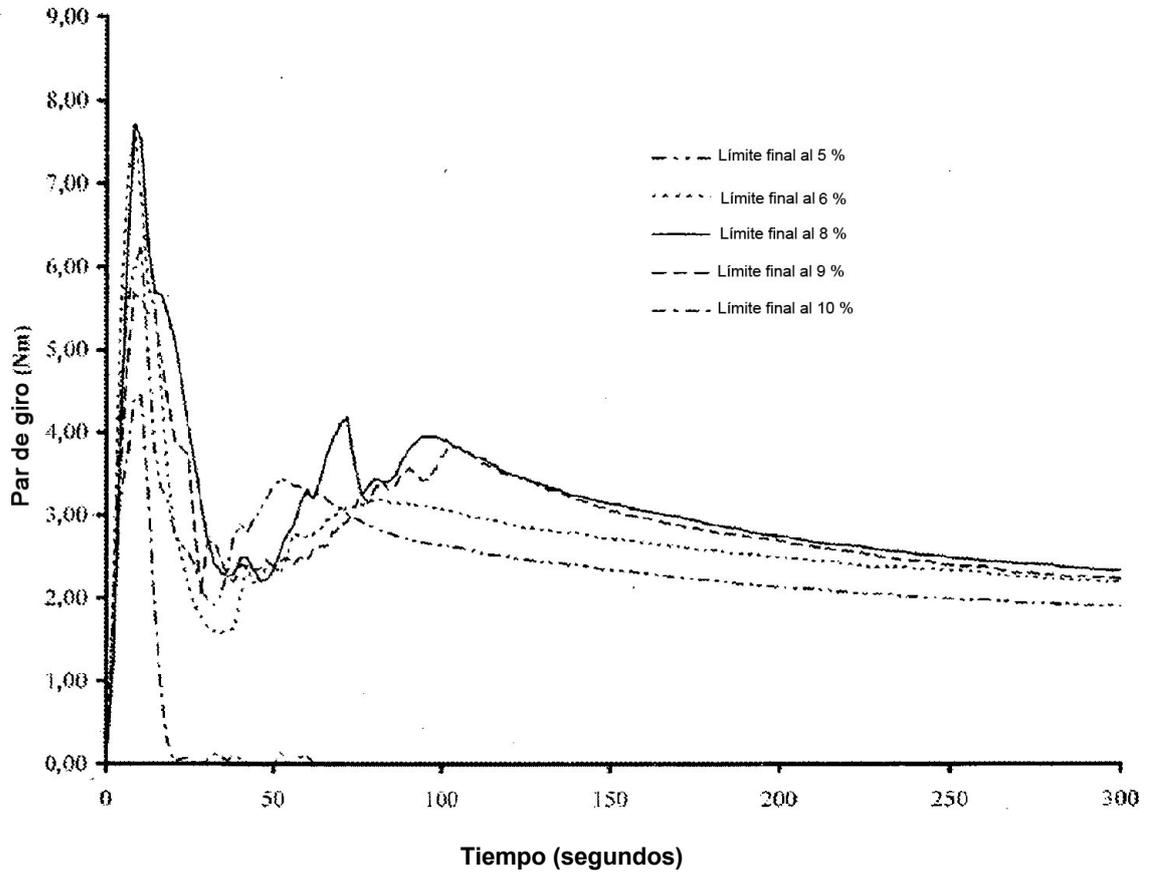


FIG. 2

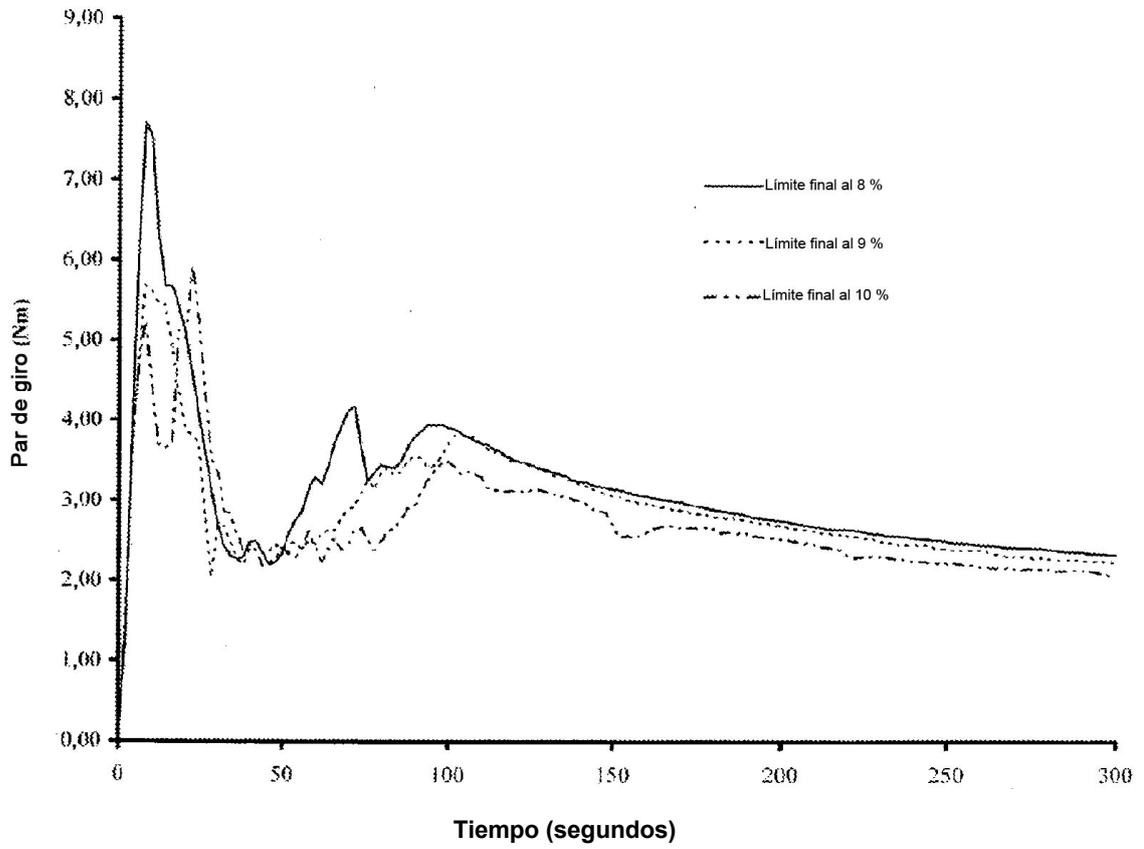


FIG. 3

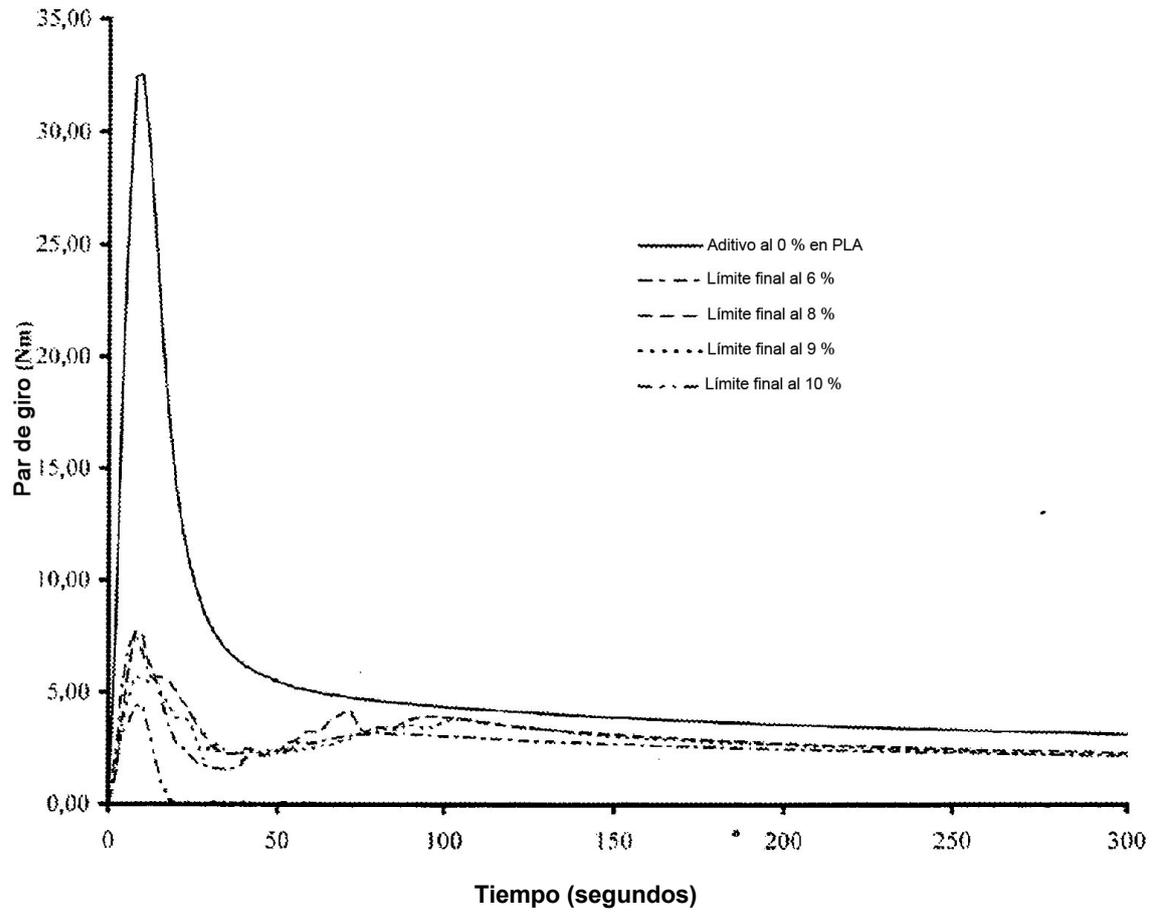


FIG. 4

