

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 214**

51 Int. Cl.:

C08L 83/10 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2009** **PCT/US2009/065233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010** **WO10077477**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009** **E 09836613 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2370521**

54 Título: **Aditivos de procesamiento de silicona-polioxamida para aplicaciones de transparencia elevada**

30 Prioridad:

17.12.2008 US 138255 P

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

24.02.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**LAVALLÉE, CLAUDE y
SHERMAN, AUDREY, A.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 603 214 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

Aditivos de procesamiento de silicona-polioxamida para aplicaciones de transparencia elevada

5 **Campo técnico**

La presente descripción se refiere a aditivos de procesamiento de silicona-polioxamida (PA) para aplicaciones de transparencia elevada. La presente descripción se refiere también a artículos extrudidos preparados utilizando estos PA de silicona-polioxamida y métodos para preparar estos artículos.

10 **Antecedentes**

Los polímeros termoplásticos, tales como polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), y copolímero de estireno-butadieno (SBC), se utilizan en aplicaciones de películas y envasado. Una de estas aplicaciones incluye las películas multicapa utilizadas en el envasado de alimentos. Algunos polímeros utilizados en aplicaciones de envasado de alimentos, tales como las botellas moldeadas por soplado utilizadas para envasar agua, preferentemente tienen mayor transparencia que otros polímeros.

En la actualidad, el PET se utiliza ampliamente en aplicaciones de transparencia elevada porque tiene un nivel relativamente bajo de fractura en fundido derivado del proceso de moldeo por soplado. Las películas de PP y SBC para moldeo por soplado muestran una niebla superficial debido a la fractura en fundido que se produce durante los procesos de extrusión de la película o moldeo por soplado. Los aditivos de procesamiento (PA) convencionales tales como PA de fluoropolímero, PA de siloxano, y similares utilizados en la extrusión de películas de PP y SBC para moldeo por soplado proporcionan una reducción en la fractura en fundido y, por tanto, de la niebla superficial. Sin embargo, estas PA convencionales forman gotículas dentro de la capa pelicular termoplástica (capa de PP y SBC) que da como resultado una dispersión de luz que produce la niebla interna.

PP tiene un índice de refracción comprendido entre 1,45 y 1,5. SBC tiene un índice de refracción comprendido entre 1,5 y 1,59.

Los PPA de siloxano se conocen como potenciales aditivos de procesamiento que se pueden utilizar en polímeros termoplásticos para aplicaciones de extrusión. Los polímeros de siloxano utilizados en estos PA de siloxano tienen propiedades únicas derivadas principalmente de las características físicas y químicas del enlace siloxano. Estas propiedades incluyen una temperatura de transición vítrea baja, estabilidad térmica y oxidativa, resistencia a la radiación ultravioleta, energía superficial baja e hidrofobicidad, elevada permeabilidad a muchos gases, y biocompatibilidad. Sin embargo, los polímeros de siloxano a menudo carecen de resistencia a la tracción. Los PA de siloxano resultantes son normalmente fluidos con valores de transición vítrea (T_g) muy bajos a temperatura ambiente, y fluyen a temperatura ambiente y superior sin necesidad de temperaturas elevadas. Debido a su fluidez en condiciones ambiente, estos PA de siloxano son difíciles de procesar. Por ejemplo, estos PA de siloxano no se pueden mantener en forma aglomerada en condiciones ambiente. Esto dificulta mezclar con precisión los PA de siloxano con polímeros termoplásticos para aplicaciones de extrusión.

Existe la necesidad de un PA que se puede utilizar con polímeros termoplásticos en aplicaciones de extrusión para obtener mejoras en las propiedades físicas tales como niebla, viscosidad y similares. Existe también la necesidad de utilizar un PA en polímeros termoplásticos en aplicaciones de extrusión, reduciendo al mismo tiempo la presión de procesamiento en diferentes condiciones de procesamiento. Existe también la necesidad de un PA que sea fácil de manipular en condiciones ambiente y que se pueda utilizar en forma aglomerada en aplicaciones de extrusión.

50 **Sumario**

En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende un aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y un polímero termoplástico con la condición de que el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida no esté modificado con acrílico; donde la diferencia en el índice de refracción entre el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y el termoplástico sea inferior a aproximadamente 0,07; y donde el porcentaje en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida, basado en el peso total de la composición, sea una cantidad eficaz para reducir los defectos de fundido con extrusión en el material termoplástico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende un aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y un polímero termoplástico con la condición de que el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida no esté modificado con acrílico; donde la niebla sea inferior al 5% para un espesor de 0,60 mm y; donde el porcentaje en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida, basado en el peso total de la composición, sea una cantidad eficaz para reducir los defectos de fundido con extrusión en el material termoplástico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para fabricar un artículo que comprende una de las composiciones anteriormente descritas. En otro aspecto más, la presente descripción proporciona que el

método de fabricación del artículo comprenda mezclar en fundido el componente termoplástico y el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida para formar una mezcla; y extrudir la mezcla.

Definiciones

- 5 Los términos “comprende” y variaciones de los mismos no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.
- 10 Las palabras “preferido” y “preferible” se refieren a las realizaciones de la invención que pueden dar como resultado determinados beneficios, en determinadas circunstancias. No obstante, otras realizaciones también pueden ser preferidas en las mismas u otras circunstancias. Además, la enumeración de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se prevé que excluyan otras realizaciones del alcance de la invención.
- 15 Los términos “un”, “uno”, y “el” se utilizan de forma indistinta con “al menos uno” para significar uno o más de los elementos que se describen.
- En la presente memoria, el término “o” se emplea generalmente en el sentido que incluye “y/o”, salvo que el contexto dicte claramente otra cosa.
- 20 El término “y/o” significa uno o todos los elementos relacionados o una combinación de dos cualquiera o más de los elementos relacionados.
- 25 El término “alquenilo” se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alqueno, que es un hidrocarburo con al menos un doble enlace carbono-carbono. El alquenilo puede ser lineal, ramificado, cíclico, o combinaciones de los mismos y contiene normalmente de 2 a 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el alquenilo contiene 2 a 18, 2 a 12, 2 a 10, 4 a 10, 4 a 8, 2 a 8, 2 a 6, o 2 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquenilo ilustrativos incluyen etenilo y n-propenilo, y n-butenilo.
- 30 El término “alquilo” se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alcano, que es un hidrocarburo saturado. El alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o combinaciones de los mismos y tiene normalmente de 1 a 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el grupo alquilo contiene 1 a 18, 1 a 12, 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, aunque no de forma limitativa, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, y etilhexilo.
- 35 El término “alquileno” se refiere a un grupo divalente que es un radical de un alcano. El alquileno puede ser de cadena lineal, ramificada, cíclica, o combinaciones de los mismos. El alquileno tiene a menudo de 1 a 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el alquileno contiene 1 a 18, 1 a 12, 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono. Los centros radicales del alquileno pueden estar en el mismo átomo de carbono (es decir, un alquilideno) o en diferentes átomos de carbono.
- 40 El término “alcoxi” se refiere a un grupo monovalente de fórmula -OR donde R es un grupo alquilo.
- El término “alcoxycarbonilo” se refiere a un grupo monovalente de fórmula -(CO)OR donde R es un grupo alquilo y (CO) denota un grupo carbonilo con el átomo de carbono unido al oxígeno con un doble enlace.
- 45 El término “aralquilo” se refiere a un grupo monovalente de fórmula -R^a-Ar donde R^a es un grupo alquileno y Ar es un grupo arilo. Esto es, el aralquilo es un alquilo sustituido con un arilo.
- El término “aralquileno” se refiere a un grupo divalente de fórmula -R^a-Ar^a- donde R^a es un alquileno y Ar^a es un arileno (es decir, un alquileno se une a un arileno).
- 50 El término “arilo” se refiere a un grupo monovalente que es aromático y carbocíclico. El arilo puede tener de uno a cinco anillos que se conectan o condensan con el anillo aromático. El resto de estructuras de anillo pueden ser aromáticas, no aromáticas, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grupos arilo incluyen, aunque no de forma limitativa, fenilo, bifenilo, terfenilo, antrilo, naftilo, acenaftilo, antraquinonilo, fenantrilo, antracenilo, pirenilo, perilenilo, y fluorenilo.
- 55 El término “arileno” se refiere a un grupo divalente que es carbocíclico y aromático. El grupo tiene de uno a cinco anillos conectados, condensados, o combinaciones de los mismos. El resto de anillos pueden ser aromáticos, no aromáticos, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el grupo arileno tiene hasta 5 anillos, hasta 4 anillos, hasta 3 anillos, hasta 2 anillos, o un anillo aromático. Por ejemplo, el grupo arileno puede ser fenileno.
- 60 El término “ariloxi” se refiere a un grupo monovalente de fórmula -OAr donde Ar es un grupo arilo.
- El término “carbonilo” se refiere a un grupo divalente de fórmula -(CO)- donde el átomo de carbono se une al átomo de oxígeno con un doble enlace.
- 65

El término “halo” se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo.

El término “haloalquilo” se refiere a un alquilo que tiene al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un halo. Algunos grupos haloalquilo son grupos fluoroalquilo, grupos cloroalquilo, o grupos bromoalquilo.

El término “heteroalquilenos” se refiere a un grupo divalente que incluye al menos dos grupos alquilenos conectados por un tio, oxi, o -NR- donde R es alquilo. El heteroalquilenos puede ser lineal, ramificado, cíclico, o combinaciones de los mismos y puede incluir hasta 60 átomos de carbono y hasta 15 heteroátomos. En algunas realizaciones, el heteroalquilenos incluye hasta 50 átomos de carbono, hasta 40 átomos de carbono, hasta 30 átomos de carbono, hasta 20 átomos de carbono, o hasta 10 átomos de carbono. Algunos heteroalquilenos son óxidos de polialquilenos donde el heteroátomo es oxígeno.

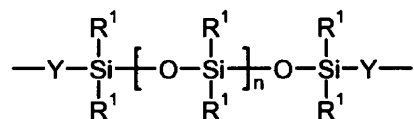
El término “oxalilo” se refiere a un grupo divalente de fórmula -(CO)-(CO)- donde cada (CO) denota un grupo carbonilo.

Los términos “oxalilamino” y “aminoxalilo” se utilizan de forma indistinta para referirse a un grupo divalente de fórmula -(CO)-(CO)-NH- donde cada (CO) denota un carbonilo.

El término “aminoxalilamino” se refiere a un grupo divalente de fórmula -NH-(CO)-(CO)-NR^d donde cada (CO) denota un grupo carbonilo y R^d es hidrógeno, alquilo, o parte de un grupo heterocíclico junto con el nitrógeno al cual ambos se unen. En la mayoría de las realizaciones, R^d es hidrógeno o alquilo. En muchas realizaciones, R^d es hidrógeno.

Los términos “polímero” y “material polimérico” se refieren a ambos materiales preparados a partir de un monómero tal como un homopolímero o a materiales preparados a partir de dos o más monómeros tales como un copolímero, terpolímero, o similar. De la misma forma, el término “polimerizar” se refiere al proceso de preparar un material polimérico que puede ser un homopolímero, copolímero, terpolímero, o similar. Los términos “copolímero” y “material copolimérico” se refieren a un material polimérico preparado a partir de al menos dos monómeros.

El término “polidiorganosiloxano” se refiere a un segmento divalente de la fórmula



donde cada R¹ es independientemente un alquilo, haloalquilo, aralquilo, alquienilo, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, o halo; cada Y es independientemente un alquilenos, aralquilenos, o una combinación de los mismos; y el subíndice n es independientemente un número entero de 0 a 1500.

Los términos “temperatura ambiente” y “temperatura del entorno” se utilizan de forma indistinta para significar temperaturas en el intervalo de 20 °C a 25 °C.

Salvo que se indique lo contrario, debe entenderse que todos los números que expresan tamaños, cantidades, y propiedades físicas característicos utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. De acuerdo con ello, salvo que se indique lo contrario, los números definidos son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas utilizando las enseñanzas descritas en la presente memoria.

El resumen anterior de la presente invención no pretende describir cada realización descrita ni cada implementación de la presente invención. La descripción que se ofrece a continuación muestra de un modo más concreto las realizaciones ilustrativas. En algunos puntos de la solicitud se proporcionan directrices mediante listas de ejemplos, que se pueden utilizar en varias combinaciones. En cada caso, la lista enumerada sirve únicamente de grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

Se proporcionan mezclas que contienen aditivos de procesamiento (PA) de silicona-polioxamida, métodos para preparar las mezclas, composiciones que contienen las mezclas, artículos preparados utilizando las composiciones y los métodos de preparación de los artículos. Los aditivos de procesamiento de silicona-polioxamida se mezclan con una variedad de polímeros termoplásticos. Las mezclas pueden ser mezclas procesables de masa fundida en las que tanto el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida como los componentes termoplásticos se pueden procesar como masa fundida, es decir, se pueden procesar calentando hasta un estado fundido fluido.

En algunas realizaciones, el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida comprende copolímeros de polidiorganosiloxano poliamida. Algunos de estos copolímeros de polidiorganosiloxano poliamida son de tipo (AB)_n, que son el producto de la reacción de condensación de (a) de una diamina que tiene grupos amino primarios o secundarios con (b) un precursor que tiene al menos un segmento de polidiorganosiloxano y al menos dos grupos de ésteres

dicarboxamido (preferiblemente grupos de ésteres oxalilamido). Los copolímeros tienen muchas de las características deseables de los polisiloxanos tales como temperaturas de transición vítrea bajas, estabilidad térmica y oxidativa, resistencia a la radiación ultravioleta, energía superficial baja e hidrofobicidad, y una elevada permeabilidad a muchos gases. Adicionalmente, los copolímeros pueden tener resistencia mecánica mejorada y propiedades elastoméricas en comparación con los polisiloxanos. Al menos, algunos de los copolímeros son ópticamente transparentes, tienen un bajo índice de refracción, o ambos. Por tanto, al menos algunas de las mezclas poliméricas tienen propiedades similares.

Las cantidades relativas de estos componentes en una mezcla o composición dada que contiene la mezcla dependen de las propiedades reológicas y mecánicas particulares buscadas, así como de los propios componentes (por ejemplo, el peso molecular del componente termoplástico, el grado de polimerización del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida). En general, sin embargo, las composiciones preferidas contienen al menos un 0,1 por ciento en peso (% en peso) del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida, y no más de un 99,9% en peso del componente termoplástico. En algunas realizaciones, la mezcla comprende 5% en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y 95% en peso del componente termoplástico. En algunas realizaciones, la mezcla comprende 3% en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y 97% en peso del componente termoplástico. En algunas realizaciones, la mezcla comprende 1% en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y 99% en peso del componente termoplástico.

Componente termoplástico

Los componentes termoplásticos son generalmente materiales que fluyen cuando se calientan suficientemente por encima de su punto de transición vítrea y se vuelven sólidos cuando se enfrían. Pueden tener también propiedades elastoméricas. El componente termoplástico incluye, aunque no de forma limitativa, polímeros termoplásticos procesables como masa fundida (que pueden ser elastoméricos o no elastoméricos) tales como polipropileno, poliestireno, polietileno, poliésteres y fluoroplásticos, o mezclas de los mismos, excluyendo los aditivos de procesamiento de silicona-polioxamida como se describe en la presente memoria (por ejemplo, los de las Fórmulas I-a y I-b). Por "masa fundida procesable" se entiende que el polímero fundirá y fluirá a una temperatura a la cual el PA de silicona-polioxamida de las Fórmulas I-a y I-b fundirá y fluirá.

El componente termoplástico se puede disolver o se puede mezclar en fundido con el PA de silicona-polioxamida. El componente termoplástico puede comprender otros aditivos, cargas y similares; sin embargo, no es un PA de silicona-polioxamida de las Fórmulas I-a y I-b.

A la temperatura de uso, las mezclas tienen generalmente al menos dos dominios, uno discontinuo y el otro continuo, debido a la inmiscibilidad general del PA de silicona-polioxamida con el componente termoplástico. Por supuesto, la mezcla puede contener más de un compuesto de PA de silicona-polioxamida y más de un componente termoplástico.

Los materiales termoplásticos útiles en la presente descripción que se consideran generalmente no elastoméricos incluyen, por ejemplo, poliolefinas tales como polipropileno, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, tal como el disponible con el nombre comercial DOW HDPE DMDA-8904 NT7, comercializado por DOW Plastics, una filial de DOW Chemical Co., Michigan EE. UU., polibutileno, copolímeros de poliolefina no elastomérica o terpolímeros, tales como copolímeros de etileno/propileno y sus mezclas; copolímeros de etileno-acetato de vinilo tales como los disponibles con el nombre comercial ELVAX 260, disponible de DuPont Chemical Co.; copolímeros de ácido etilenacrílico; copolímeros de ácido etilenmetacrílico tales como los disponibles con el nombre comercial SURLYN 1702, disponible de DuPont Chemical Co.; poli(metacrilato de metilo); poliestireno; alcohol de etilvinilo; poliéster; poliéster amorfo; poliamidas; polímeros termoplásticos fluorados, tales como fluoruro de polivinilideno y sus copolímeros (THV), copolímeros de etileno/propileno fluorados y copolímeros de etileno/propileno fluorados; polímeros termoplásticos halogenados, tales como polietileno clorado y cloruro de polivinilo (PVC). Cualquier material termoplástico individual se puede mezclar con al menos un compuesto que contiene el PA de silicona-polioxamida. De forma alternativa, se puede utilizar una mezcla de materiales termoplásticos.

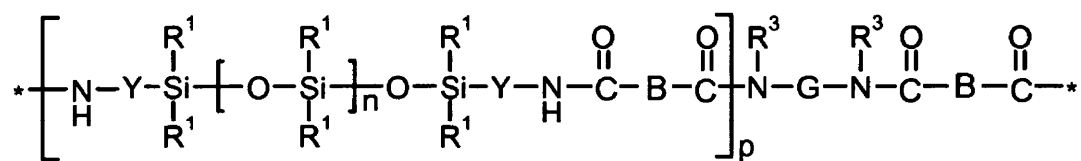
Los materiales termoplásticos tienen propiedades elastoméricas y se suelen denominar materiales elastoméricos termoplásticos. Los materiales elastoméricos termoplásticos se definen, de forma general, como materiales que actúan como si estuvieran reticulados covalentemente, mostrando una elevada resiliencia y baja fluencia, pero que fluyen cuando se calientan por encima de su punto de reblandecimiento. Los materiales elastoméricos termoplásticos útiles en la presente invención incluyen, por ejemplo, copolímeros de bloque lineales, radiales, en estrella y ahusados de estireno-isopreno tales como los disponibles con la denominación comercial KRATON D1107P de Shell Chemical Co. de Houston, TX y los disponibles con la denominación comercial EUROPRENE SOL TE 9110 de EniChem Elastomers Americas, Inc. de Houston, TX; copolímeros de bloque lineal de estireno-(etileno-butileno) tales como los disponibles con la denominación comercial KRATON G1657 de Shell Chemical Co.; copolímero de bloque lineal de estireno-(etileno-propileno) tales como los disponibles con la denominación comercial KRATON G1657X de Shell Chemical Co.; copolímeros de bloque lineales, radiales, y en estrella de estireno-isopreno tales como los disponibles con la denominación comercial KRATON D1118X de Shell Chemical Co. y los disponibles con la denominación comercial EUROPRENE SOL TE 6205 de EniChem Elastomers Americas, Inc.; poliésteres tales como los disponibles con la denominación comercial HYTREL G3548 de DuPont, copolímeros elastoméricos de etileno-propileno; poliuretanos termoplásticos elastoméricos tales como los disponibles con la designación comercial MORTHANE URETHENE PE44-

203 de Morton International, Inc., Chicago, IL; poliacrilatos autoviscosos o adherentes incluidos los ésteres de alquilo C₃ a C₁₂ que pueden contener otros comonómeros, tales como, por ejemplo, acrilato de isooctilo y de 0 a 20 por ciento en peso de ácido acrílico; poli(éteres de vinilo); materiales elastoméricos termoplásticos basados en poli-α-olefina tales como los representados por la fórmula -(CH₂CHR)_x donde R es un grupo alquilo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono y poli-α-olefinas basadas en catálisis de metaloceno tales como los disponibles con la designación comercial ENGAGE EG8200, un copolímero de etileno/poli-α-olefina, disponible de Dow Plastics Co. de Midland, MI.

Componente aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida

En las mezclas actualmente descritas son de utilidad diferentes PA de silicona-polioxamida. Estos PA de silicona-polioxamida incluyen copolímeros en bloque de polidiorganosiloxano poliamida lineales, copolímeros que contienen polidiorganosiloxano urea, y similares. Es preferible que los PA de silicona-polioxamida actualmente descritos no estén modificados con acrílico.

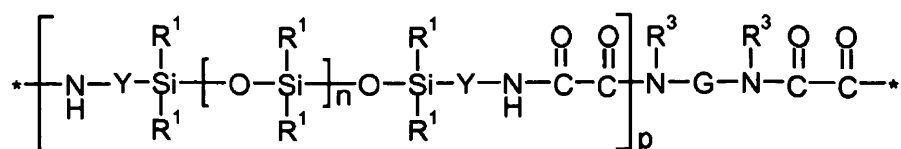
Un copolímero en bloque de polidiorganosiloxano poliamida lineal útil en las mezclas de la presente descripción contiene al menos dos unidades de repetición de Fórmula I-a:



I-a

En esta fórmula (I-a), cada R¹ es independientemente un alquilo, haloalquilo, aralquilo, alquenilo, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, o halo. Cada Y es independientemente un alquileno, aralquileno, o una combinación de los mismos. El subíndice n es independientemente un entero de 0 a 1500 y el subíndice p es un entero de 1 a 10. El grupo G es un grupo divalente que es el resto unitario que es igual a una diamina de fórmula R³HN-G-NHR³ menos los dos grupos -NHR³ (es decir, grupos amino) donde R³ es hidrógeno, alquilo, o forma un grupo heterocíclico cuando se toma junto con G y con el nitrógeno al cual se une. Cada grupo B se selecciona independientemente entre un enlace covalente, un alquileno de 4-20 átomos de carbono, un aralquileno, un arileno, o una combinación de los mismos. Cuando cada grupo B es un enlace covalente, el copolímero en bloque de polidiorganosiloxano poliamida de Fórmula I-a se denomina copolímero en bloque de polidiorganosiloxano polioxamida, y preferiblemente como la Fórmula I-b que se muestra a continuación. Cada asterisco (*) indica la posición de unión de la unidad de repetición a otro grupo tal como otra unidad de repetición de la Fórmula I-a.

Un copolímero en bloque de polidiorganosiloxano poliamida lineal útil en las mezclas actualmente descritas contiene al menos dos unidades de repetición de Fórmula I-b:



I-b

En esta Fórmula I-b, cada R¹ es independientemente un alquilo, haloalquilo, aralquilo, alquenilo, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, o halo. Cada Y es independientemente un alquileno, aralquileno, o una combinación de los mismos. El subíndice n es independientemente un número entero de 0 a 1500 y el subíndice p es un número entero de 1 a 10. El grupo G es un grupo divalente que es un resto unitario que es igual a una diamina de fórmula R³HN-G-NHR³ menos los dos grupos -NHR³. El grupo R³ es hidrógeno o alquilo (por ejemplo, un alquilo que tiene 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono) o R³ tomado junto con G y el nitrógeno al que están ambos unidos forman un grupo heterocíclico (por ejemplo, R³HN-G-NHR³ es piperazina o similares). Cada asterisco (*) indica un sitio de unión de la unidad de repetición a otro grupo en el copolímero tal como, por ejemplo, otra unidad de repetición de la Fórmula I-b.

Los grupos alquilo adecuados para R¹ en la Fórmula I (I-a o I-b) tienen normalmente de 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, e isobutilo. Los grupos haloalquilo adecuados para R¹ tienen a menudo solo una parte de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo correspondiente sustituidos con halógeno. Los grupos haloalquilo ilustrativos incluyen grupos cloroalquilo y fluoroalquilo con 1 a 3 átomos de halo y de 3 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquenilo adecuados para R¹ tienen a menudo de 2 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquenilo ilustrativos tienen a menudo de 2 a 8, 2 a 6, o 2 a 4 átomos

- de carbono tales como etenilo, n-propenilo, y n-butenilo. Los grupos arilo adecuados para R^1 tienen a menudo de 6 a 12 átomos de carbono. Fenilo es un grupo arilo ilustrativo. El grupo arilo puede estar no sustituido o sustituido con un alquilo (por ejemplo, un alquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono), un alcoxi (por ejemplo, un alcoxi que tiene 1 a 10 átomos de carbono, 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono), o halo (por ejemplo, cloro, bromo, o flúor). Los grupos aralquilo adecuados para R^1 tienen normalmente un grupo alquilenos con 1 a 10 átomos de carbono y un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono. En algunos grupos alquilo ilustrativos, el grupo arilo es fenilo y el grupo alquilenos tiene 1 a 10 átomos de carbono, 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono (es decir, la estructura del aralquilo es alquilenos-fenilo donde un alquilenos se une a un grupo fenilo).
- En algunas realizaciones, en algunas unidades de repetición de Fórmula I (I-a o I-b), al menos un 40 por ciento, y preferiblemente al menos un 50 por ciento, de los grupos R^1 son fenilo, metilo, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, al menos 60 por ciento, al menos 70 por ciento, al menos 80 por ciento, al menos 90 por ciento, al menos 95 por ciento, al menos 98 por ciento, o al menos 99 por ciento de los grupos R^1 pueden ser fenilo, metilo, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, en algunas unidades de repetición de Fórmula I (I-a o I-b), al menos un 40 por ciento, y preferiblemente al menos un 50 por ciento, de los grupos R^1 son metilo. Por ejemplo, al menos 60 por ciento, al menos 70 por ciento, al menos 80 por ciento, al menos 90 por ciento, al menos 95 por ciento, al menos 98 por ciento, o al menos 99 por ciento de los grupos R^1 pueden ser metilo. Los grupos R^1 restantes se pueden seleccionar a partir de un alquilo que tiene al menos dos átomos de carbono, haloalquilo, aralquilo, alquilenos, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, o halo.
- Cada Y en la Fórmula 1 (I-a o I-b) es independientemente un alquilenos, aralquilenos, o una combinación de los mismos. Los grupos alquilenos adecuados tienen normalmente hasta 10 átomos de carbono, hasta 8 átomos de carbono, hasta 6 átomos de carbono, o hasta 4 átomos de carbono. Los grupos alquilenos ilustrativos incluyen metileno, etileno, propileno, butileno, y similares. Los grupos aralquilenos adecuados tienen normalmente un grupo arileno con 6 a 12 átomos de carbono unido a un grupo alquilenos con 1 a 10 átomos de carbono. En algunos grupos aralquilenos ilustrativos, la porción de arileno es fenileno. Es decir, el grupo aralquilenos divalente es fenileno-alquilenos donde el fenileno se une a un alquilenos que tiene 1 a 10, 1 a 8, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono. En la presente memoria con referencia al grupo Y, "una combinación de los mismos" se refiere a una combinación de dos o más grupos seleccionados de un grupo alquilenos y un grupo aralquilenos. Una combinación puede ser, por ejemplo, un único aralquilenos unido a un único alquilenos (por ejemplo, alquilenos-arileno-alquilenos). En una combinación de alquilenos-arileno-alquilenos ilustrativa, el arileno es fenileno y cada alquilenos tiene 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono.
- Cada subíndice n en la Fórmula I (I-a o I-b) es independientemente un número entero de 0 a 1500. Por ejemplo, el subíndice n puede ser un número entero de hasta 1000, hasta 500, hasta 400, hasta 300, hasta 200, hasta 100, hasta 80, hasta 60, hasta 40, hasta 20, o hasta 10. El valor de n es a menudo al menos 1, al menos 2, al menos 3, al menos 5, al menos 10, al menos 20, o al menos 40. Por ejemplo, el subíndice n puede estar en el intervalo de 40 a 1500, 0 a 1000, 40 a 1000, 0 a 500, 1 a 500, 40 a 500, 1 a 400, 1 a 300, 1 a 200, 1 a 100, 1 a 80, 1 a 40, o 1 a 20.
- El subíndice p es un número entero de 1 a 10. Por ejemplo, el valor de p es a menudo un entero de hasta 9, hasta 8, hasta 7, hasta 6, hasta 5, hasta 4, hasta 3, o hasta 2. El valor de p puede estar en el intervalo de 1 a 8, 1 a 6, o 1 a 4.
- El grupo G en la Fórmula I (I-a o I-b) es un resto unitario que es igual a un compuesto de diamina de fórmula $R^3HN-G-NHR^3$ menos los dos grupos amino (es decir, grupos $-NHR^3$). La diamina puede tener grupos amino primarios o secundarios. El grupo R^3 es hidrógeno o alquilo (por ejemplo, un alquilo que tiene 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono) o R^3 tomado junto con G y con el nitrógeno al cual se unen forma un grupo heterocíclico (por ejemplo, $R^3HN-G-NHR^3$ es piperazina). En la mayoría de las realizaciones, R^3 es hidrógeno o alquilo. En muchas realizaciones, ambos grupos amino de la diamina son grupos amino primarios (es decir, ambos grupos R^3 son hidrógeno) y la diamina es de fórmula $H_2N-G-NH_2$.
- En algunas realizaciones, G es un alquilenos, heteroalquilenos, polidiorganosiloxano, arileno, aralquilenos, o una combinación de los mismos. Los alquilenos adecuados tienen a menudo de 2 a 10, 2 a 6, o 2 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilenos ilustrativos incluyen etileno, propileno, butileno, y similares. Los heteroalquilenos adecuados son a menudo polioxialquilenos, tales como polioxietileno que tienen al menos 2 unidades de etileno, polioxipropileno que tiene al menos 2 unidades de propileno, o sus copolímeros. Los polidiorganosiloxanos adecuados incluyen las polidiorganosiloxanodiaminas de Fórmula II que se describen a continuación menos los dos grupos amino. Los polidiorganosiloxanos ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, polidimetilsiloxanos con grupos Y alquilenos. Los grupos aralquilenos adecuados contienen normalmente un grupo arileno con 6 a 12 átomos de carbono unido a un grupo alquilenos que tiene 1 a 10 átomos de carbono. Algunos grupos aralquilenos ilustrativos son fenileno-alquilenos donde el fenileno se une a un alquilenos que tiene 1 a 10 átomos de carbono, 1 a 8 átomos de carbono, 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono. En la presente memoria con referencia al grupo G, "una combinación de los mismos" se refiere a una combinación de dos o más grupos seleccionados de un alquilenos y un heteroalquilenos, polidiorganosiloxano, arileno, y aralquilenos. Una combinación puede ser, por ejemplo, un aralquilenos unido a un alquilenos (por ejemplo, alquilenos-arileno-alquilenos). En una combinación de alquilenos-arileno-alquilenos ilustrativa, el arileno es fenileno y cada alquilenos tiene 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono.
- En las realizaciones preferidas, la polidiorganosiloxano poliamida es una polidiorganosiloxano polioxamida. La polidiorganosiloxano poliamida tiende a estar exenta de grupos que tienen una fórmula $-R^a-(CO)-NH-$ donde R^a es

un alquileno. Todos los grupos carbonilamino a lo largo de la estructura del material copolimérico forman parte de un grupo oxalilamino (es decir, el grupo $-(CO)-(CO)-NH-$). Es decir, cualquier grupo carbonilo a lo largo de la estructura del material copolimérico está unido a otro grupo carbonilo y forma parte de un grupo oxalilo. Más específicamente, la polidiorganosiloxano poliamida tiene una pluralidad de grupos aminoxalilamino.

La polidiorganosiloxano poliamida es un copolímero en bloque lineal, y puede ser un material elastomérico. A diferencia de muchas de las polidiorganosiloxano poliamidas conocidas, que se formulan generalmente como sólidos quebradizos o plásticos duros, las polidiorganosiloxano poliamidas pueden formularse para incluir más de un 50 por ciento en peso de segmentos de polidiorganosiloxano basándose en el peso del copolímero. El porcentaje en peso del diorganosiloxano en las polidiorganosiloxano poliamidas puede aumentarse utilizando un peso molecular mayor de segmentos de polidiorganosiloxanos para proporcionar más de un 60 por ciento en peso, más de un 70 por ciento en peso, más de un 80 por ciento en peso, más de un 90 por ciento en peso, más de un 95 por ciento en peso, o más de un 98 por ciento en peso de los segmentos de polidiorganosiloxano en las polidiorganosiloxano poliamidas. Se pueden utilizar cantidades mayores del polidiorganosiloxano para preparar materiales elastoméricos con un módulo más bajo manteniendo a la vez una resistencia razonable.

Algunas de las polidiorganosiloxano poliamidas se pueden calentar a una temperatura de hasta 200 °C, hasta 225 °C, hasta 250 °C, hasta 275 °C, o hasta 300 °C sin una degradación notable del material. Por ejemplo, cuando se calientan en un analizador termogravimétrico en presencia de aire, los copolímeros tienen a menudo menos de un 10 por ciento de pérdida de peso cuando se realiza un barrido a una velocidad de 50 °C por minuto en el intervalo de 20 °C a 350 °C. Adicionalmente, los copolímeros pueden calentarse a menudo a una temperatura tal como 250 °C durante 1 hora en aire sin degradación aparente según se ha determinado por la pérdida no detectable de resistencia mecánica tras la combinación.

Determinadas realizaciones del material copolimérico de Fórmula I (I-a o I-b) pueden ser ópticamente transparentes. En la presente memoria, el término “ópticamente transparente” se refiere a un material que es transparente para el ojo humano. Un material copolimérico ópticamente transparente tiene a menudo una transmisión luminosa de al menos un 90 por ciento, una niebla de menos de un 2 por ciento, y una opacidad de menos de aproximadamente un 1 por ciento en el intervalo de los 400 a 700 nm de longitud de onda. La transmisión luminosa y la niebla pueden determinarse utilizando, por ejemplo, el método de la ASTM-D 1003-95.

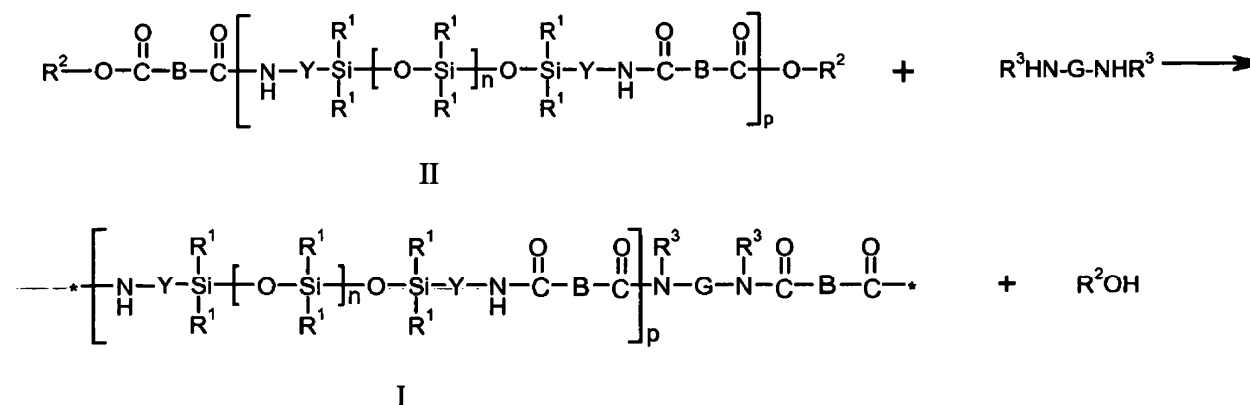
Adicionalmente, determinadas realizaciones del material copolimérico de Fórmula I (I-a o I-b) pueden tener un índice de refracción bajo. En la presente memoria, el término “índice de refracción” se refiere al índice de refracción absoluto de un material (por ejemplo, un material copolimérico) y es la relación de la velocidad de la radiación electromagnética en el espacio libre a la velocidad de la radiación electromagnética en el material de interés. La radiación electromagnética es luz blanca. El índice de refracción se mide utilizando un refractómetro Abb, disponible comercialmente, por ejemplo, de Fisher Instruments of Pittsburgh, PA. La medición del índice de refracción puede depender, en alguna extensión, del refractómetro concreto utilizado. El material copolimérico tiene usualmente un índice de refracción en el intervalo de 1,41 a 1,60.

Las polidiorganosiloxano poliamidas son solubles en muchos disolventes orgánicos comunes, tales como, por ejemplo, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcanos tales como hexano), o mezclas de los mismos.

Métodos de preparación de copolímeros de polidiorganosiloxano poliamida

Se pueden preparar copolímeros en bloque lineales que tengan unidades de repetición de la Fórmula I (I-a o I-b), como se representa en el Esquema de Reacción A.

Esquema de reacción A



En este esquema de reacción, se combina un precursor de Fórmula I (I-a o I-b) en condiciones de reacción con una diamina que tiene dos grupos amino primarios o secundarios, dos grupos amino secundarios, o un grupo amino primario y un grupo amino secundario. La diamina tiene normalmente la fórmula $R^3HN-G-NHR^3$. El subproducto R^2OH se elimina normalmente de la polidiorganosiloxano poliamida resultante.

La diamina $R^3HN-G-NHR^3$ del Esquema de Reacción A tiene dos grupos amino (es decir, $-NHR^3$). El grupo R^3 es hidrógeno o alquilo (por ejemplo, un alquilo que tiene 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono) o R^3 tomado junto con G y el nitrógeno al que ambos están unidos forman un grupo heterocíclico (por ejemplo., la diamina es piperazina o similar). En la mayoría de realizaciones, R^3 es hidrógeno o alquilo. En muchas realizaciones, la diamina tiene dos grupos amino primarios (es decir, cada grupo R^3 es hidrógeno) y la diamina tiene la fórmula $H_2N-G-NH_2$. La parte de la diamina exclusiva de los dos grupos amino se denomina grupo G en la Fórmula I (I-a o I-b).

Las diaminas se clasifican algunas veces como diaminas orgánicas o polidiorganosiloxanodiaminas, incluidas las diaminas orgánicas, por ejemplo, las seleccionadas de alquilendiaminas, heteroalquilendiaminas, arilendiaminas, aralquilendiaminas, o alquilenaralquilendiaminas. La diamina tiene solo dos grupos amino, de tal manera que las polidiorganosiloxano poliamidas resultantes son copolímeros en bloque lineales que son a menudo elastoméricos, funden a temperaturas elevadas, y son solubles en disolventes orgánicos habituales. La diamina está exenta de una poliamina que tiene más de dos grupos amino primarios o secundarios. Pueden estar presentes aminas terciarias que no reaccionan con el precursor de Fórmula I (I-a o I-b). Adicionalmente, la diamina está exenta de un grupo carbonilamino. Es decir, la diamina no es una amida.

Las polioxilalquilendiaminas ilustrativas (es decir, G es un heteroalquileo, siendo el heteroátomo oxígeno) incluyen, aunque no de forma limitativa, las comercializadas por Huntsman, The Woodlands, TX con el nombre comercial JEFFAMINE D-230 (es decir, polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio de 230 g/mol), JEFFAMINE D-400 (es decir, polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio de 400 g/mol), JEFFAMINE D-2000 (es decir, polioxipropilendiamina que tiene un peso molecular promedio de 2000 g/mol), JEFFAMINE HK-511 (es decir, polieterdiamina con grupos oxietileno y oxipropileno y que tiene un peso molecular promedio de 220 g/mol), JEFFAMINE ED-2003 (es decir, óxido de polipropileno protegido con polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 2000 g/mol) y JEFFAMINE EDR-148 (es decir, trietilenglicol diamina).

Las alquilendiaminas ilustrativas (es decir, G es un alquileo) incluyen, aunque no de forma limitativa, etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, 2-metilpentametileno 1,5-diamina (comercializada por DuPont, Wilmington, DE con el nombre comercial DYTEK A), 1,3 pentano diamina (comercializada por DuPont con el nombre comercial de DYTEK EP), 1,4-ciclohexano diamina, 1,2-ciclohexano diamina (comercializada por DuPont con el nombre comercial DHC-99), 4,4'-bis(aminociclohexil)metano, y 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina.

Las arilendiaminas ilustrativas (es decir, G es un arileno tal como fenileno) incluyen, aunque no de forma limitativa, m-fenilendiamina, o-fenilendiamina y p-fenilendiamina. Las aralquilendiaminas ilustrativas (es decir, G es un aralquileo tal como alquilen-fenilo) incluyen, aunque no de forma limitativa, 4-aminometil-fenilamina, 3-aminometil-fenilamina, y 2-aminometil-fenilamina. Las alquilenaralquilendiaminas ilustrativas (es decir, G es un alquilenaralquileo tal como alquilenfenileno-alquileo) incluyen, aunque no de forma limitativa, 4-aminometil-bencilamina, 3-aminometil-bencilamina, y 2-aminometil-bencilamina.

El precursor de Fórmula II en el Esquema de Reacción A tiene al menos un segmento de polidiorganosiloxano y al menos dos grupos oxalilamino. El grupo R^1 , el grupo Y, el subíndice n, y el subíndice p son iguales a los que se describen para la Fórmula I (I-a o I-b). Cada grupo R^2 es independientemente un alquilo, haloalquilo, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, halo o alcocicarbonilo. El precursor de Fórmula II puede incluir un único compuesto (es decir, todos los compuestos tienen el mismo valor de p y n) o pueden incluir una pluralidad de compuestos (es decir, los compuestos tienen diferentes valores para p, diferentes valores para n, o diferentes valores para p y n). Los precursores con diferentes valores de n tienen cadenas de siloxano de diferente longitud. Los precursores que tienen un valor de p de al menos 2 tienen la cadena extendida.

En algunas realizaciones, el precursor es una mezcla de un primer compuesto de Fórmula II con un subíndice p igual a 1 y un segundo compuesto de Fórmula II con un subíndice p igual a al menos 2. El primer compuesto puede incluir una pluralidad de diferentes compuestos con diferentes valores de n. El segundo compuesto puede incluir una pluralidad de compuestos con diferentes valores de p, diferentes valores de n, o diferentes valores de p y n. Las mezclas pueden incluir al menos 50 por ciento en peso del primer compuesto de Fórmula II (es decir, p es igual a 1) y no más de un 50 por ciento en peso del segundo compuesto de Fórmula II (es decir, p es igual a al menos 2) basándose en la suma del peso del primer y segundo compuestos en la mezcla. En algunas mezclas, el primer compuesto está presente en una cantidad de al menos 55 por ciento en peso, al menos 60 por ciento en peso, al menos 65 por ciento en peso, al menos 70 por ciento en peso, al menos 75 por ciento en peso, al menos 80 por ciento en peso, al menos 85 por ciento en peso, al menos 90 por ciento en peso, al menos 95 por ciento en peso, o al menos 98 por ciento en peso basándose en la cantidad total de los compuestos de Fórmula II. Las mezclas no contienen a menudo más de un 50 por ciento en peso, no más de un 45 por ciento en peso, no más de un 40 por ciento en peso, no más de un 35 por ciento en peso, no más de un 30 por ciento en peso, no más de un 25 por

ciento en peso, no más de un 20 por ciento en peso, no más de un 15 por ciento en peso, no más de un 10 por ciento en peso, no más de un 5 por ciento en peso, o no más de un 2 por ciento en peso del segundo compuesto.

Diferentes cantidades del precursor extendido de cadena de Fórmula II en la mezcla pueden influir en las propiedades finales del material elastomérico de Fórmula I (I-a o I-b). Es decir, la cantidad del segundo compuesto de Fórmula II (es decir, p igual a al menos 2) puede variar ventajosamente para proporcionar materiales elastoméricos con un intervalo de propiedades. Por ejemplo, una cantidad mayor del segundo compuesto de Fórmula II puede alterar la reología del fundido (por ejemplo, el material elastomérico puede fluir de forma más fácil cuando se presenta como un fundido), alterar la blandura del material elastomérico, disminuir el módulo del material elastomérico, o una combinación de los mismos.

Se puede llevar a la práctica el Esquema de Reacción A utilizando una pluralidad de precursores de Fórmula II, una pluralidad de diaminas, o una combinación de los mismos. Se puede combinar una pluralidad de precursores que tienen diferentes pesos moleculares en condiciones de reacción con una única diamina o con múltiples diaminas. Por ejemplo, el precursor de fórmula II puede incluir una mezcla de materiales con diferentes valores de n, diferentes valores de p, o diferentes valores de n y p. Las múltiples diaminas pueden incluir, por ejemplo, una primera diamina que es una diamina orgánica y una segunda diamina que es un polidiorganosiloxano diamina. De la misma forma, se puede combinar un único precursor en condiciones de reacción con múltiples diaminas.

Para determinadas realizaciones, la relación molar del precursor de Fórmula II a la diamina es a menudo de 1:1. Por ejemplo, la relación molar es a menudo inferior o igual a 1:0,80, inferior o igual a 1:0,85, inferior a o igual a 1:0,90, inferior a o igual a 1:0,95, o inferior a o igual a 1:1. La relación molar es a menudo superior o igual a 1:1,05, superior o igual a 1:1,10, o superior o igual a 1:1,15. Por ejemplo, la relación molar puede estar en el intervalo de 1:0,80 a 1:1,20, en el intervalo de 1:0,80 a 1:1,15, en el intervalo de 1:0,80 a 1:1,10, en el intervalo de 1:0,80 a 1:1,05, en el intervalo de 1:0,90 a 1:1,10, o en el intervalo de 1:0,95 a 1:1,05.

Para determinadas realizaciones, la relación molar del precursor de Fórmula II a la diamina es inferior a 1:1,20 o superior a 1:0,80. Por ejemplo, esta puede ser 1:0,50, 1:0,55, 1:0,60, 1:0,65, 1:0,70, o 1:0,75, o esta puede ser 1:1,25, 1:1,30, o 1:1,35. Por ejemplo, la relación molar puede estar en el intervalo inferior a 1:1,20 hasta e incluyendo 1:2,00. De forma alternativa, puede estar en el intervalo superior a 1:0,80 hasta e incluyendo 1:0,50.

La variación de la relación molar se puede utilizar, por ejemplo, para alterar el peso molecular global, que puede influir en la reología de los copolímeros resultantes. Adicionalmente, la variación de la relación molar se puede utilizar para proporcionar grupos terminales que contengan oxalilamino o grupos terminales amino, dependiendo de qué reactivo esté presente en exceso molar.

La reacción de condensación del precursor de Fórmula II con la diamina (es decir, Esquema de Reacción A) se lleva a cabo a menudo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas tales como a temperaturas de hasta 250 °C. Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo a menudo a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 100 °C. En otros ejemplos, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 120 °C, o al menos 150 °C. Por ejemplo, la temperatura de reacción está a menudo en el intervalo de 100 °C a 220 °C, en el intervalo de 120 °C a 220 °C, o en el intervalo de 150 °C a 200 °C. La reacción de condensación frecuentemente se ha completado en menos de 1 hora, en menos de 2 horas, en menos de 4 horas, en menos de 8 horas, o en menos de 12 horas.

El Esquema de Reacción A se puede producir en presencia o ausencia de un disolvente. Los disolventes adecuados no reaccionan normalmente con ninguno de los reactivos o productos de las reacciones. Adicionalmente, los disolventes adecuados son normalmente capaces de mantener todos los reactivos y todos los productos en solución durante el proceso de polimerización. Los disolventes ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcanos tales como hexano) o mezclas de los mismos.

Cualquier disolvente que esté presente puede arrastrarse de la polidiorganosiloxano poliamida resultante al finalizar la reacción. Se prefieren a menudo los disolventes que se pueden eliminar en las mismas condiciones utilizadas para eliminar el subproducto alcohólico. El proceso de arrastre se lleva a cabo a menudo a una temperatura de al menos 100 °C, al menos 125 °C, o al menos 150 °C. El proceso de arrastre es normalmente a una temperatura inferior a 300 °C, inferior a 250 °C, o inferior a 225 °C.

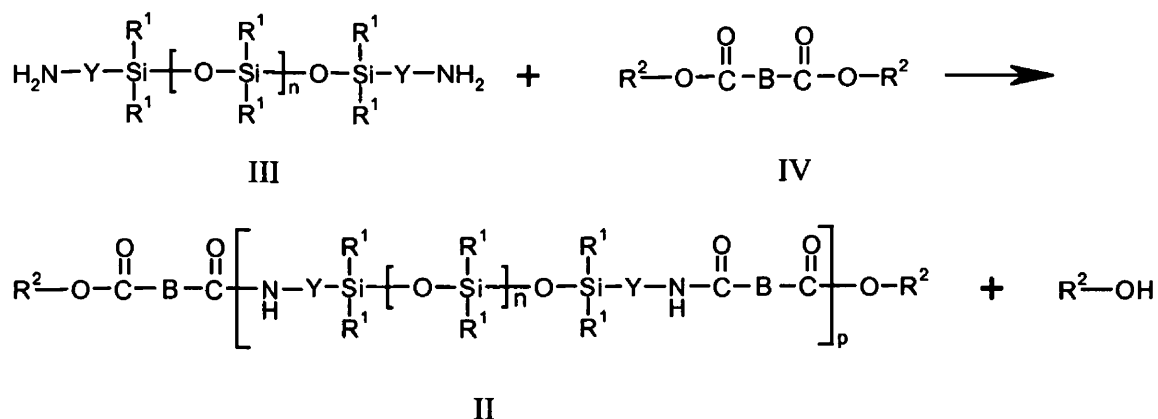
Puede ser deseable llevar a cabo el esquema de Reacción A en ausencia de un disolvente ya que solo debería eliminarse el subproducto volátil, R²OH al finalizar la reacción. Adicionalmente, un disolvente que no es compatible con ambos reactivos y el producto puede dar como resultado una reacción incompleta y un grado bajo de polimerización.

Se puede utilizar cualquier reactor o proceso adecuado para preparar el material copolimérico según el Esquema de Reacción A. La reacción se puede llevar a cabo utilizando un proceso discontinuo, un proceso semidiscontinuo, o un proceso continuo. Se pueden llevar a cabo procesos discontinuos ilustrativos en un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico tal como un mezclador Brabender, con la condición de que el producto de la reacción esté en un estado fundido que tenga una viscosidad suficientemente baja para drenarse desde el reactor. Se pueden llevar a cabo procesos semidiscontinuos ilustrativos en un tubo, tanque, o lecho fluidizado con agitación continua. Se

pueden llevar a cabo procesos continuos ilustrativos en una extrusora de un único husillo o en una extrusora de doble husillo tal como una extrusora de doble anillo que rota simultáneamente o contrarrotatoria de superficie limpia.

En muchos procesos, los componentes se miden y a continuación se mezclan juntos para formar una mezcla de reacción. Los componentes se pueden medir volumétrica o gravimétricamente utilizando, por ejemplo, un engranaje, pistón o bomba de cavitación progresiva. Los componentes se pueden mezclar utilizando cualquier método estático o dinámico conocido, tal como, por ejemplo, mezcladores estáticos, o mezcladores de composición tales como extrusoras de un único husillo o de múltiple husillo. A continuación puede formarse la mezcla de reacción, verterse, bombearse, revestirse, moldearse por inyección, pulverizarse, erosionarse, atomizarse, inmovilizarse o laminarse, y polimerizarse parcial o completamente. El material parcial o completamente polimerizado puede opcionalmente convertirse a continuación en una partícula, gotícula, aglomerado, esfera, hebra, cinta, varilla, tubo, película, lámina, película coextrudida, entramado, no tejido, estructura microrreplicada, u otra forma continua o discreta, antes de la transformación en un polímero sólido. Cualquiera de estas etapas se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de calor aplicado. En un proceso ilustrativo, los componentes pueden medirse utilizando una bomba de engranajes, mezclarse utilizando un mezclador estático, e inyectarse en un molde antes de la solidificación del material polimerizante.

Se puede preparar el precursor que contiene polidiorganosiloxano de Fórmula II en el Esquema de Reacción A mediante cualquier método conocido. En algunas realizaciones, este precursor se prepara según el Esquema de Reacción B.

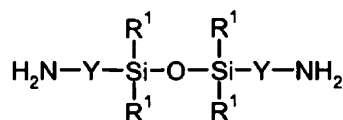


Esquema de reacción B

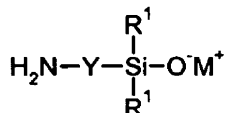
Se hace reaccionar una polidiorganosiloxano diamina de Fórmula III (p moles) con un exceso molar de un oxalato de Fórmula IV (superior a p + 1 moles) en una atmósfera inerte para producir el precursor que contiene polidiorganosiloxano de Fórmula II y el subproducto R²-OH. En esta reacción, R¹, Y, n, y p son iguales como se ha descrito previamente para la Fórmula I (I-a o I-b). Cada R² en la Fórmula IV es independientemente un alquilo, haloalquilo, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, halo o alcoxicarbonilo. La preparación del precursor de Fórmula II según el Esquema de Reacción B se describe adicionalmente en la publicación de patente en tramitación simultánea del beneficiario N.º 2007/149745 A1 (Leir et al.), presentada el 23 de diciembre de 2005.

La polidiorganosiloxanodiamina de Fórmula IV en el esquema de reacción B se puede preparar mediante cualquier método conocido y puede tener cualquier peso molecular adecuados, tal como un peso molecular promedio en el intervalo de 700 a 150.000 g/mol. Las polidiorganosiloxano diaminas y los métodos para preparar las polidiorganosiloxano diaminas se describen, por ejemplo, en US-3.890.269 (Martin), US-4.661.577 (Jo Lane et al.), US-5.026.890 (Webb et al.), US-5.276.122 (Aoki et al.), US-5.214.119 (Leir et al.), US-5.461.134 (Leir et al.), US-5.512.650 (Leir et al.), y US-6.355.759 (Sherman et al.), que se han incorporado como referencia en la presente memoria en su totalidad. Algunas polidiorganosiloxano diaminas están comercializadas, por ejemplo, por Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA y de Gelest Inc., Morrisville, PA.

Una polidiorganosiloxano diamina que tiene un peso molecular superior a 2000 g/mol o superior a 5000 g/mol puede prepararse utilizando los métodos descritos en las patentes US-5.214.119 (Leir et al.), US-5.461.134 (Leir et al.), y US-5.512.650 (Leir et al.). Uno de los métodos descritos implica combinar en condiciones de reacción y en una atmósfera inerte (a) un bloqueante de un extremo de amina funcional de la siguiente fórmula

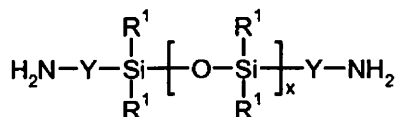


donde Y y R¹ son tal como se ha definido para la Fórmula I (I-a o I-b); (b) suficiente siloxano cíclico para reaccionar con el bloqueante de un extremo de amina funcional para formar una polidiorganosiloxano diamina que tiene un peso molecular inferior a 2000 g/mol; y (c) un catalizador de silanoato de aminoalquilo anhidro de la siguiente fórmula



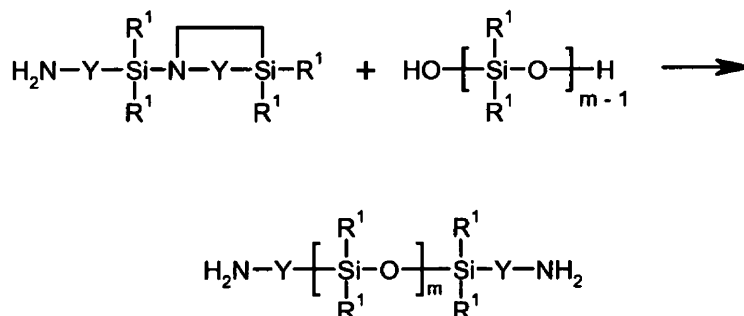
donde Y y R¹ son tal como se han definido en la Fórmula I (I-a o I-b) y M⁺ es un ion sodio, ion potasio, ion cesio, ion rubidio, o ion tetrametilamonio. La reacción continúa hasta que se consume sustancialmente todo el bloqueante del extremo de amina funcional y se añade a continuación siloxano cíclico adicional para aumentar el peso molecular. El siloxano cíclico adicional se añade a menudo lentamente (por ejemplo, gota a gota). La temperatura de reacción se lleva a cabo a menudo en el intervalo de 80 °C a 90 °C con un tiempo de reacción de 5 a 7 horas. La polidiorganosiloxano diamina resultante puede ser de pureza elevada (por ejemplo, inferior a un 2 por ciento en peso, inferior a un 1,5 por ciento en peso, inferior a un 1 por ciento en peso, inferior a un 0,5 por ciento en peso, inferior a un 0,1 por ciento en peso, inferior a un 0,05 por ciento en peso, o inferior a un 0,01 por ciento en peso de impurezas de silanol). Se puede utilizar la alteración de la relación entre el bloqueante del extremo de amina funcional y el siloxano cíclico para variar el peso molecular de la polidiorganosiloxano diamina resultante de Fórmula III.

Otro método de preparar la polidiorganosiloxano diamina de Fórmula III incluye combinar en condiciones de reacción y en un ambiente inerte (a) un bloqueante del extremo de amina funcional de la fórmula siguiente



donde R¹ e Y son tal como se ha descrito para la Fórmula I (I-a o I-b) y donde el subíndice x es igual a un número entero de 1 a 150; (b) suficiente siloxano cíclico para obtener una polidiorganosiloxano diamina que tenga un peso molecular promedio superior al peso molecular promedio del bloqueante del extremo de amina funcional; y (c) un catalizador seleccionado de hidróxido de cesio, silanolato de cesio, silanolato de rubidio, polisiloxanolato de cesio, polisiloxanolato de rubidio, y mezclas de los mismos. La reacción se continúa hasta que se consume sustancialmente todo el bloqueante del extremo de amina funcional. Se describe este método adicionalmente en US-6.355.759 B1 (Sherman et al.). Se puede utilizar este procedimiento para preparar cualquier peso molecular de polidiorganosiloxano diamina.

Otro método más de preparar la polidiorganosiloxano diamina de Fórmula III se describe en US-6.531620 B2 (Brader et al.). En este método se hace reaccionar un silazano cíclico con un material de siloxano que tiene grupos terminales hidroxí como se muestra en la siguiente reacción.



Los grupos R¹ e Y tal como se ha descrito para la Fórmula I (I-a o I-b). El subíndice m es un número entero superior a 1.

Los ejemplos de polidiorganosiloxano diaminas incluyen, aunque no de forma limitativa, polidimetilsiloxano diamina, polidifenilsiloxano diamina, politrifluoropropilmetilsiloxano diamina, polifenilmetilsiloxano diamina, polidietilsiloxano diamina, polidivinilsiloxano diamina, polivinilmetilsiloxano diamina, poli(5-hexenil)metilsiloxano diamina, y mezclas de los mismos.

En el esquema de Reacción B, un oxalato de Fórmula IV se hace reaccionar con la polidiorganosiloxano diamina de Fórmula III en una atmósfera inerte. Los dos grupos R² del oxalato de la Fórmula IV pueden ser iguales o diferentes. En algunos métodos, los dos grupos R² son diferentes y tienen reactividad diferente con la polidiorganosiloxano diamina de Fórmula III del Esquema de Reacción B.

El grupo R^2 puede ser alquilo, haloalquilo, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, halo o alcocixarbonilo. Los grupos alquilo y haloalquilo adecuados para R^2 tienen a menudo 1 a 10, 1 a 6, o 1 a 4 átomos de carbono. Aunque se pueden utilizar grupos alquilo terciario (por ejemplo, terc-butilo) y haloalquilo, existe a menudo un átomo de carbono primario o secundario unido directamente (es decir, unido) al grupo oxi adyacente. Los grupos alquilo ilustrativos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, e isobutilo. Los grupos haloalquilo ilustrativos incluyen grupos cloroalquilo y grupos fluoroalquilo en los que algunos, pero no todos, los átomos de hidrógeno en el grupo alquilo correspondiente están sustituidos por átomos de halo. Por ejemplo, los grupos cloroalquilo o fluoroalquilo pueden ser clorometilo, 2-cloroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 3-cloropropilo, 4-clorobutilo, fluorometilo, 2-fluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 3-fluoropropilo, 4-fluorobutilo y similares. Los grupos arilo adecuados R^2 incluyen aquellos que tienen 6 a 12 átomos de carbono tales como, por ejemplo, fenilo. Un grupo arilo puede estar no sustituido o sustituido con un alquilo (por ejemplo, un alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono tal como metilo, etilo, o n-propilo), un alcoxi (por ejemplo, un alcoxi que tiene 1 a 4 átomos de carbono tal como metoxi, etoxi, o propoxi), halo (por ejemplo, cloro, bromo, o flúor), o alcocixarbonilo (por ejemplo, un alcocixarbonilo que tiene 2 a 5 átomos de carbono tal como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, o propoxicarbonilo).

Los oxalatos de Fórmula IV del esquema de Reacción B se pueden preparar, por ejemplo, mediante reacción de un alcohol de fórmula R^2 -OH con dicloruro de oxalilo. Los oxalatos de Fórmula IV comerciales (por ejemplo, de Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI y de VWR International, Bristol, CT) incluyen, aunque no de forma limitativa, oxalato de dimetilo, oxalato de dietilo, oxalato de di-n-butilo, oxalato de di-terc-butilo, oxalato de bis(fenilo), oxalato de bis(pentafluorofenilo), oxalato de 1-(2,6-difluorofenil)-2-(2,3,4,5,6-pentaclorofenilo), y oxalato de bis (2,4,6-triclorofenilo).

En el Esquema de Reacción B se utilizó un exceso molar de oxalato. Es decir, la relación molar de oxalato a polidiorganosiloxano diamina es superior a la relación molar estequiométrica, que es $(p + 1): p$. La relación molar es a menudo superior a 2:1, superior a 3:1, superior a 4:1 o superior a 6:1. La reacción de condensación se produce normalmente en una atmósfera inerte y a temperatura ambiente tras la mezcla de los componentes.

La reacción de condensación utilizada para producir el precursor de Fórmula II (es decir, el Esquema de Reacción B) puede producirse en presencia o ausencia de un disolvente. En algunos métodos, no se incluye disolvente o se incluye solo una pequeña cantidad de disolvente en la mezcla de reacción. En otros métodos, se puede incluir un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, o hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, alcanos tales como hexano).

La eliminación del oxalato en exceso procedente del precursor de Fórmula II antes de la reacción con la diamina en el Esquema de Reacción A tiende a favorecer la formación de una polidiorganosiloxano poliamida ópticamente transparente. El oxalato en exceso puede normalmente eliminarse del precursor utilizando un proceso de arrastre. Por ejemplo, la mezcla que ha reaccionado (es decir, el producto o productos de la reacción de condensación según el esquema de reacción B) se puede calentar a una temperatura de hasta 150 °C, hasta 175 °C, hasta 200 °C, hasta 225 °C, o hasta 250 °C para volatilizar el oxalato en exceso. Se puede aplicar un vacío para disminuir la temperatura necesaria para eliminar el exceso de oxalato. Los compuestos precursores de Fórmula II tienden a experimentar mínima o ninguna degradación a temperaturas en el intervalo de 200 °C a 250 °C o superior. Se puede utilizar cualquier otro método conocido para eliminar el oxalato en exceso.

El subproducto de la reacción de condensación que se muestra en el esquema de Reacción B es un alcohol (es decir, R^2 -OH es un alcohol). El grupo R^2 se limita a menudo a un alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un haloalquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, o un arilo tal como fenilo que forma un alcohol que se puede eliminar fácilmente (por ejemplo, vaporizado) calentándolo a temperaturas no superiores a 250 °C. Dicho alcohol se puede eliminar cuando la mezcla de reacción se calienta a una temperatura suficiente para eliminar el exceso de oxalato de Fórmula IV.

Aditivos opcionales

Se pueden incorporar componentes funcionales, agentes de pegajosidad, plastificantes y otros modificadores de las propiedades al componente termoplástico, al PA de silicona-polioxamida, o ambos componentes, de las mezclas actualmente descritas. Los aditivos opcionales preferidos no se pueden procesar como masa fundida. Esto es, no se funden ni fluyen a las temperaturas a las que el componente termoplástico procesable como masa fundida y el PA de silicona-polioxamida se funden y fluyen.

Los componentes funcionales incluyen, por ejemplo, aditivos antiestáticos, absorbentes de luz ultravioleta (UVA), estabilizantes de amina impedida (HALS), tintes, colorantes, pigmentos, antioxidantes, agente de deslizamiento, materiales de baja adhesión, materiales conductores, materiales resistentes a la abrasión, elementos ópticos, estabilizantes dimensionales, adhesivos, agentes de pegajosidad, agentes ignífugos, materiales fosforescentes, materiales fluorescentes, nanopartículas, agentes antipintadas, agentes resistentes al rocío, agentes de soporte de carga, resinas de silicato, compuestos sinérgicos, sílice de pirólisis, perlas de vidrio, burbujas de vidrio, fibras de vidrio, fibras minerales, partículas de arcilla, fibras orgánicas, por ejemplo, nylon, Kevlar, partículas metálicas y similares. Dichos aditivos opcionales se pueden añadir en cantidades de hasta 100 partes por 100 partes de la suma del componente termoplástico y el PA de silicona-polioxamida, con la condición de que si se incorporan y cuando lo hacen, dichos aditivos no sean perjudiciales para la función y la funcionalidad de la mezcla final y/o para los artículos derivados a partir de la misma. Los compuestos sinérgicos pueden incluir polioxietilenglicol y policaprolactona. Otros aditivos tales como materiales difusores

de luz, materiales absorbentes de luz, y abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, estabilizantes, antioxidantes, compatibilizantes, agentes antimicrobianos tales como óxido de cinc, conductores eléctricos, conductores térmicos tales como óxido de aluminio, nitruro de boro, nitruro de aluminio, y partículas de níquel, incluidas partículas orgánicas y/o inorgánicas, o cualquier número o cualquier combinación de las mismas, se puede mezclar en dichos sistemas. Los componentes funcionales anteriormente relacionados también se pueden incorporar al PA de silicona-polioxamida siempre que dicha incorporación no perjudique de forma apreciable a ninguno de los productos resultantes.

Procesos para preparar composiciones y construcciones

Las composiciones y construcciones descritas en la presente memoria se pueden fabricar mediante procesos basados en disolventes conocidos en la técnica, procesos sin disolventes, o mediante una combinación de ambos.

El experto en la técnica puede esperar que la mezcla óptima sea una función de la arquitectura y las relaciones del componente del PA de silicona-polioxamida, la arquitectura y relaciones del componente termoplástico, arquitectura del iniciador opcional, y si se añaden componentes funcionales, aditivos o modificadores adecuados.

El componente termoplástico generalmente se añade en forma de corriente fundida al componente del PA de silicona-polioxamida o a uno de los reactivos del componente del PA de silicona-polioxamida. A veces, el componente termoplástico debe fundirse en un recipiente separado antes de añadir el componente del PA de silicona-polioxamida (1) en forma de gránulos, (2) como reactivos o (3) como una corriente fundida separada desde un segundo recipiente. Cuando se prefiere un recipiente separado, los ejemplos incluyen, por ejemplo, cuando (1) se prefiere que los aditivos se concentren en el componente termoplástico, y (2) el componente o componente(s) termoplástico(s) requieren temperaturas de procesamiento elevadas.

El orden de adición de los diferentes componentes es importante para la formación de la mezcla. Si el componente termoplástico prácticamente no reacciona con los reactivos para preparar el PA de silicona-polioxamida, como se ha debatido anteriormente, se puede emplear cualquier orden de adición. El componente del PA de silicona-polioxamida se puede añadir al componente termoplástico, y al revés, o el PA de silicona-polioxamida se puede fabricar en presencia del componente termoplástico. Sin embargo, el componente termoplástico debe añadirse una vez que el componente del PA de silicona-polioxamida se haya formado, si el componente termoplástico es reactivo con los reactivos para preparar dicho componente del PA de silicona-polioxamida. También, el componente termoplástico preferiblemente se calienta lo suficiente hasta un estado procesable en un recipiente separado, y se añade a una corriente fundida del PA de silicona-polioxamida si la temperatura necesaria para procesar el componente termoplástico degradara el componente del PA de silicona-polioxamida.

Otros aditivos, tales como materiales plastificantes, materiales adhesivos, pigmentos, cargas, iniciadores, y similares, se pueden añadir generalmente en cualquier punto del proceso, ya que normalmente no suelen reaccionar con los reactivos, pero normalmente se añaden después de que se haya formado una cantidad sustancial del componente del PA de silicona-polioxamida.

Cuatro consideraciones sobre el proceso pueden afectar las propiedades finales de las mezclas preparadas mediante el proceso sin disolventes. En primer lugar, las propiedades del componente del PA de silicona-polioxamida pueden verse afectadas si el componente del PA de silicona-polioxamida se fabrica en un proceso con disolvente o esencialmente sin disolvente. En segundo lugar, el componente del PA de silicona-polioxamida se puede degradar si se expone a demasiado calor y cizalla. En tercer lugar, la estabilidad de la mezcla se ve afectada por la forma en que el componente del PA de silicona-polioxamida se mezcla con el componente termoplástico. En cuarto lugar, la morfología del artículo fabricado con la mezcla viene determinada por la interacción entre los parámetros de procesamiento y las propiedades de los componentes de la mezcla.

En una primera consideración, el componente del PA de silicona-polioxamida se puede fabricar con anterioridad tanto en un proceso sin disolvente como un proceso con disolvente, o se puede fabricar en presencia del componente termoplástico. Los métodos para fabricar el componente del PA de silicona-polioxamida se han descrito anteriormente. Los métodos para fabricar el componente del PA de silicona-polioxamida en condiciones prácticamente sin disolvente pueden dar como resultado un componente del PA de silicona-polioxamida de alto peso molecular.

En una segunda consideración, el componente del PA de silicona-polioxamida se puede degradar si se calienta demasiado en condiciones de cizalla, en especial, en presencia de oxígeno. El componente del PA de silicona-polioxamida se expone a la mínima cantidad de calor o cizalla cuando se fabrica en presencia del componente termoplástico y, en particular, cuando la mezcla se fabrica bajo una atmósfera inerte.

En una tercera consideración, la estabilidad de la mezcla se ve afectada por la forma en que el componente del PA de silicona-polioxamida se mezcla con el componente termoplástico. Los PA de silicona-polioxamida suelen ser inmiscibles con otros materiales poliméricos. Sin embargo, los inventores han descubierto que se puede mezclar una amplia variedad de polímeros con el componente del PA de silicona-polioxamida cuando ambos están en estado fundido. Se debe tener cuidado de que las condiciones necesarias para ablandar un componente no degraden el otro. Preferiblemente, la temperatura de mezclado deberá estar a una temperatura superior a la

temperatura de mezcla y transporte de la mezcla, y por debajo de la temperatura de degradación del componente del PA de silicona-polioxamida. El componente del PA de silicona-polioxamida se puede someter normalmente a temperaturas elevadas de hasta 250 °C o superiores sin degradación aparente.

- 5 Cualquier recipiente en el que los componentes se puedan calentar y mezclar adecuadamente en estado fundido es adecuado para fabricar las mezclas de la invención.

10 En una cuarta consideración, las etapas de procesamiento afectan la morfología del artículo fabricado con las mezclas de la invención. Las mezclas tienen generalmente al menos dos dominios, uno discontinuo y el otro continuo, debido a la inmiscibilidad general del componente del PA de silicona-polioxamida con el componente termoplástico. El componente que comprende la fase minoritaria suele formar regiones discontinuas de forma variable desde esferoide a elipsoidal hasta en forma de cinta o fibrosa. El componente que comprende la fase mayoritaria suele formar la región continua que rodea las regiones discontinuas. Las regiones discontinuas de la mezcla generalmente se alargan si la mezcla se somete a una cizalla suficiente o a fuerzas de extensión a medida que la mezcla se conforma en un artículo.

15 Las regiones discontinuas, por lo general, permanecen alargadas si al menos uno de los componentes tiene una viscosidad suficiente a la temperatura de uso para evitar que la región alargada se relaje a formar una esfera cuando la mezcla ya no se encuentra bajo fuerzas de extensión o cizalla. La morfología alargada suele ser estable hasta que la mezcla se recalienta por encima del punto de reblandecimiento de los componentes.

20 Aunque existen procesos tanto basados en disolventes como sin disolventes para fabricar las mezclas descritas en la presente memoria, pueden darse situaciones en las que se prefiera una combinación de ambos. En el último caso, el componente del PA de silicona-polioxamida se podría fabricar con el proceso basado en disolvente y posteriormente secarse y mezclarse con el componente termoplástico.

25 Se pueden fabricar varios artículos con las mezclas descritas. Estos artículos se pueden fabricar por varios métodos, incluido la mezcla en fundido del componente termoplástico y el componente del PA de silicona-polioxamida para formar una mezcla, y extrudir la mezcla. La mezcla en fundido se puede realizar mediante combinación o extrusión por lotes.

30 Estos artículos incluyen una película extrudida, una botella, una lámina o un tubo, y similares. Los artículos descritos en la presente memoria tienen una niebla que es inferior al 5% cuando se mide a través de un espesor de aproximadamente 0,60 mm. La niebla se puede medir con un medidor de niebla Haze-Gard Plus comercializado por BYK-Gardner USA, Columbia, Maryland.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos son meramente para fines ilustrativos, y no está previsto que limiten de forma alguna el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes, proporciones, relaciones y similares de los ejemplos son en peso salvo que se indique lo contrario.

40 Materiales

Se utilizaron dos componentes termoplásticos: un copolímero de polipropileno aleatorio 1,5 MFR, con una densidad de 0,90 gramos por centímetro cúbico (cc) comercializado por Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas (ahora 23 T1Acs315 comercializado por Flint Hill Resources, Wichita, Kansas) y THV 500, un terpolímero de hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno, y fluoruro de vinilideno comercializado por Dyneon LLC (Oakdale, Minnesota). Las fuentes de los diferentes materiales utilizados se indican a continuación.

Tabla de materiales

Acrónimo	Descripción
PA-1	Un fluoropolímero comercial con la denominación comercial "FX-5911" de Dyneon LLC, Oakdale, MN
PA-2	Una polidimetilsilicona comercial con la denominación comercial "DMS-T72" de Gelest, Inc., Morrisville, PA.
PA-4	Un polímero de silicona polioxamida denominado como "33K S Polymer" que se puede preparar según los métodos anteriormente descritos
PA-5	Un polímero de silicona polioxamida denominado como "25K S Polymer" que se puede preparar según los métodos anteriormente descritos
PA-6	Un polímero de silicona polioxamida denominado como "14K S Polymer" que se puede preparar según los métodos anteriormente descritos
PA-7	Un polímero de silicona polioxamida denominado como "Phenyl, Me S POLYMER" que se puede preparar según los métodos anteriormente descritos.
PA-8	Un polímero de silicona polioxamida denominado como "Phenyl, Me S POLYMER" que se puede preparar según los métodos anteriormente descritos.
PA-9	Un polietileno de baja densidad lineal comercial con la designación comercial "EM 1001.32" de ExxonMobil Company, Houston, TX.

- H-1 Un polipropileno comercial con la designación comercial “23T1Acs315” de Huntsman Corp., The Woodlands, TX.
- H-2 Un compuesto termoplástico que comprende un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno, comercial con la designación comercial “THV 500” de Dyneon LLC, Oakdale, MN

Métodos experimentales

Método de valoración volumétrica para determinar el peso equivalente de éster

- 5 Se añadieron a un recipiente (10) gramos (pesados con precisión) de la silicona protegida con el éster. Se añadieron aproximadamente 50 gramos del disolvente THF (no pesados con precisión). El contenido se mezcló con una varilla de agitación magnética hasta que la mezcla quedó homogénea. Se calculó el peso teórico equivalente del precursor y, a continuación, se añadió una cantidad de N-hexilamina (pesada con precisión) en el intervalo de 3 a 4 veces esta
- 10 cantidad de equivalentes. La mezcla de reacción se agitó durante un mínimo de 4 horas. Se añadió azul de bromofenol (10-20 gotas) y el contenido se mezcló hasta que la mezcla quedó homogénea. La mezcla se valoró volumétricamente hasta un punto final de color amarillo con ácido clorhídrico 1,0 N (o 0,1 N). El número de equivalentes del precursor fue igual al número de equivalentes de N-hexilamina añadido a la muestra menos el número de equivalentes de ácido clorhídrico añadido durante la valoración volumétrica. El peso equivalente (gramos/equivalente) era igual al peso de la
- 15 muestra del precursor dividido por el número de equivalentes del precursor.

Medición de las propiedades ópticas

- 20 El índice de refracción se midió utilizando un refractómetro Abbe Refractometer disponible de Atago Co., Ltd., Tokyo, Japón. Las muestras se presionaron para formar una película fina utilizando una prensa calentada y se colocaron directamente sobre el cristal del refractómetro. Cuando la muestra estuvo lo suficientemente rígida para ofrecer buen contacto, se utilizó un aceite de inmersión ($n_D = 1,515$) entre la muestra y el cristal.

- 25 La niebla se midió con un medidor de niebla Haze-Gard Plus comercializado por BYK-Gardner USA, Columbia, Maryland. La niebla es una función del tipo de polímero termoplástico y el ocho por ciento del PA basados en el peso total de la mezcla. Los datos de niebla presentados a continuación se basan en un PA al 1% basado en el peso total de la mezcla de los polímeros termoplásticos ilustrados.

Mediciones de la viscosidad

- 30 La viscosidad de cizallamiento 0 se midió con un reómetro Advanced Rheometric Expansion System (“ARES”) comercializado por Rheometric Scientific Inc., Piscataway, New Jersey. En primer lugar, las muestras se moldearon para formar una placa, utilizando una prensa caliente, y recortando después a las dimensiones adecuadas.
- 35 Se realizó un cambio de frecuencia en la isoterma a varias temperaturas, entre 100 °C y 300 °C, utilizando placas paralelas con un radio de 12,5 mm y una separación de aproximadamente 1,0 mm. En todos los casos se registró la viscosidad, η' y η^* , frente a los datos de velocidad de cizalladura. Para cada muestra, se seleccionaron al menos seis temperaturas para el cambio de frecuencia. La validez de los resultados se verificó utilizando una
- 40 gráfica Cole-Cole y se rechazaron los datos no fiables. En cada caso, se encontró que los datos de al menos cuatro temperaturas eran adecuados para cálculos adicionales. A partir de estos datos, se trazó una curva maestra a 190 °C, y la viscosidad de cizallamiento cero se extrapoló mediante la ecuación de Carreau-Yasuda. Se indica a continuación el logaritmo de este valor.

Medición del comportamiento

- 45 La reducción de presión se midió con un reómetro capilar de Rosand con una matriz de entrada plana de 1 mm de diámetro y una $L/D = 16$. En cada caso, para el H-1 termoplástico, el material se extruyó hasta que se alcanzó una presión estable. Se usó una velocidad de cizallamiento de 400/s para las mediciones de 230 °C y una
- 50 velocidad de cizallamiento de 100/s para las mediciones a 210 °C. En ese punto, la velocidad de cizallamiento se configuró a 40/s y la presión se dejó equilibrar. La velocidad de cizallamiento aumentó sucesivamente en 60/s, 100/s, 150/s, 250/s, 400/s, y 600/s y se dejó equilibrar en cada caso. La presión obtenida con la formulación que contiene PA se comparó con la presión de la resina virgen y se calculó el % de reducción en la presión.
- 55 Para el H-2 termoplástico, la temperatura de ensayo fue 265 °C. La secuencia de velocidad de cizallamiento se proporciona en la Tabla 2. La gravedad de la fractura en fundido (MF) se valoró visualmente y se clasificó en: Sin MF presente hasta MF importante.

60

Ejemplos:Ejemplo 1

5 Una silicona protegida con éster se preparó a partir de una diamina de silicona comercial. Una muestra de una diamina PDMS 4,3 K modificada con fenilo/metilo, (X-22-1660B-3, comercializado por Shin-Etsu Silicones of America, Inc. Akron, OH, EE. UU.), (592,9 gramos) se introdujo en un matraz de resina de 2 litros y 3 bocas provisto de agitador mecánico, manta calefactora, tubo de entrada de nitrógeno (con retenedor) y un tubo de salida. El matraz se purgó con nitrógeno durante 15 minutos y, a continuación, con agitación intensa, se añadió gota a gota oxalato de dietilo (101,34 gramos). La mezcla de reacción se agitó durante aproximadamente una hora a temperatura ambiente y a continuación se secó durante 75 minutos a 80 °C. El matraz de reacción se equipó con un adaptador de destilación y un receptor. La mezcla de reacción se calentó al vacío (133 pascales, 1 Torr) durante 2 horas a 120 °C y a continuación durante 30 minutos a 130 °C, hasta que no se pudo recoger más destilado. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El análisis mediante cromatografía de gases del líquido transparente móvil mostró que no quedaba nada de oxalato de dietilo remanente. El peso equivalente del éster se determinó mediante valoración volumétrica (peso equivalente igual a 2253 gramos/equivalente).

La silicona protegida con éster (435,88 gramos) se introdujo en un recipiente de boca ancha de 907 gramos (32 onzas). Se añadió EDA (5,84 gramos). El recipiente se precintó y la mezcla se agitó rápidamente hasta que el contenido se volvió demasiado viscoso para fluir. Tras reposar durante la noche a temperatura ambiente, el producto sólido se disolvió en THF (200 gramos). Se coló una película vertiendo la solución en una placa de Petri y dejando evaporar lentamente el THF durante la noche a temperatura ambiente. La polifenilmetilsiloxano polioxamida fue una película elastomérica transparente (PA-8).

25 PA-8 se combinó con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-8 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-8 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se usó un 1% de PA-8 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-8 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-1. La mezcla resultante de PA-8 y H-1 se presionó a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extrudió dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo 2

45 PA-7 se prepararía según el siguiente procedimiento. Un reactor de resina de 2 l provisto de agitador mecánico, entrada de nitrógeno, termopar, tubo de inmersión de 0,635 cm (1/4") y manta calefactora se carga con oxalato de dietilo (22,7 g, 155 mmol). Una silicona diamina en donde ~10% en moles de grupos colgantes son fenilo, que contiene ~13% en peso de especies cíclicas volátiles, y que tiene un peso equivalente de amina de 19.317 g/mol (600 gramos) se añade al recipiente durante aproximadamente 30 minutos con agitación intensa. El matraz de reacción se equipa con un adaptador de destilación y receptor, y se aplica vacío (<133 pascales). La temperatura interna se aumenta a 150 °C, recogiendo la mayoría del destilado en el receptor. Una vez que la temperatura interna alcanza 150 °C, una purga de nitrógeno por debajo de la superficie se introduce por el tubo de inmersión y se mantuvo durante 1 h hasta que se observó poco o ningún destilado adicional. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. El análisis mediante cromatografía de gases del líquido transparente móvil mostró que no quedaba nada de oxalato de dietilo remanente. El peso equivalente del éster se determina mediante valoración volumétrica (peso equivalente igual a 16 900 gramos/equivalente).

Una muestra de la silicona protegida con éster se pesa en un recipiente de boca ancha de 95,50 g (16 oz). Se añade una cantidad equivalente de EDA (170 mg). El recipiente se precinta y la mezcla se agitó rápidamente hasta que el contenido se volvió demasiado viscoso para fluir. Tras reposar durante cuatro días a temperatura ambiente, el producto sólido se disuelve en THF (280 gramos). Se cuela una película vertiendo la solución en una placa de Teflón y se deja evaporar lentamente el THF durante la noche a temperatura ambiente. La polifenilmetilsiloxano polioxamida es una película elastomérica transparente. El secado final se realiza en un horno de vacío a 150 °C durante 48 h.

PA-7 preparado según el método anterior se combina con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realiza el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-7 se combinan con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajusta a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utiliza el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-7 es del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utiliza un 1% de PA-7 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-7 se combinan con 44,55 gramos del termoplástico H-1. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-7 y H-1 se presionan a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfría, trocea y tritura. El lote maestro se diluye hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimenta a un extrusor de doble tornillo cónico, contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuran a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantiene a 180 °C. La mezcla se extruyó dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados anticipados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 1

El termoplástico H-1 se sometió a ensayo utilizando las mismas condiciones que para el Ej. 1. Los resultados del índice de refracción, niebla y viscosidad para CE-1 se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 2

PA-1 se combinó con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-1 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-1 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utilizó un 1% de PA-8 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-1 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-1. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-1 y H-1 se presionaron a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extruyó dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 3

PA-2 se combinó con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-2 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-2 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utilizó un 1% de PA-2 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-2 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-1. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-2 y H-1 se presionaron a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extruyó dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 4

PA-4 se combinó con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-4 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-4 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utilizó un 1% de PA-4 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-4 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-1. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-4 y H-1 se presionaron a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extrudió dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 5

PA-5 se combinó con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-5 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-5 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utilizó un 1% de PA-5 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-5 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-1. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-5 y H-1 se presionaron a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extrudió dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo comparativo 6

PA-6 se combinó con el termoplástico H-1 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-6 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-1. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-6 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utilizó un 1% de PA-6 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-6 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-1. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-6 y H-1 se presionaron a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-1 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extrudió dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, viscosidad y reducción de presión con respecto a CE-1, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Ejemplo	log Eta Zero (190 °C) Pa	RI	ΔRI	Niebla	ΔNiebla	Reducción de presión a 230 °C y 150/s %	Reducción de presión a 210 °C y 100/s %
Ej. 1	1,293	1,508	0,006	26	6	6	-
Ej. 2	4,5	1,455	0,047	30	10	20	20
CE1		1,502	0,00	20	0	0	0
CE2	4,345	1,360	0,142	97	77	19	18
CE3	3,496	1,406	0,096	44	24	1	1
CE4	4,695	1,407	0,095	86	66	18	19
CE5	5,414	1,408	0,094	89	69	11	-
CE6	3,557	1,409	0,093	55	35	8	13

La eficacia de diferentes PA para reducir la presión es una función de la viscosidad. La turbidez es una función tanto del RI como de la viscosidad. En algunas realizaciones, para proporcionar mejoras en la reducción de la presión, es preferible que las mezclas tengan una viscosidad superior a 3,5 y un valor de ΔRI inferior a 0,075. En algunas realizaciones, es preferible que el cambio en la turbidez entre el PA y el termoplástico sea inferior a 24 cuando se añade 1% en peso de PPA, basados en el peso total de la mezcla.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se preparó en un lote maestro utilizando el procedimiento de composición de doble tornillo seguido en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 3, las temperaturas fueron 190 °C, 220 °C, 220 °C y 240 °C de la boca de alimentación hasta la matriz. El material se alimentó a baja velocidad a aproximadamente 40 g/min y la velocidad del tornillo fue de 50 rpm. Los gránulos de H-2 se combinaron con los gránulos del aditivo PA-4 y se extruyeron en un lote maestro a una concentración del 2%. El lote maestro se diluyó adicionalmente en H-2 hasta un nivel de 1000 ppm utilizando las mismas temperaturas, bajo caudal de alimentación y velocidad del tornillo que se utilizaron para la preparación del lote maestro. El material del polímero S utilizado en el Ejemplo 3 muestra eficacia para retrasar MF en H-2 y una niebla mucho menor que LLDPE según los datos de la US-5.549.948 de Blong et al.

Se utilizó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1 para preparar las muestras de niebla del Ejemplo 3. Para preparar las muestras de niebla, 1 gramo del PA-4 se combinó con 100 gramos del termoplástico H-2. 5 gramos de las mezclas resultantes se presionaron a continuación en láminas de 0,051 mm (20 milésimas) utilizando una prensa caliente. La Tabla 2 resume el aspecto de MF y la reducción de presión para varias velocidades de cizallamiento para el Ejemplo 3.

Ejemplo comparativo 7

En el Ejemplo comparativo 7, las temperaturas fueron 190 °C, 220 °C, 220 °C y 240 °C de la boca de alimentación hasta la matriz. El material se alimentó a baja velocidad a aproximadamente 40 g/min y la velocidad del tornillo fue de 50 rpm. Se utilizó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1 para preparar las muestras de niebla del Ejemplo comparativo 7. Para preparar las muestras de niebla, 5 gramos del termoplástica H-2 se presionó en láminas de 0,051 mm (20 milésimas) utilizando una prensa caliente. La Tabla 2 resume el aspecto de MF y la reducción de presión para varias velocidades de cizallamiento para el Ejemplo 3 comparado con el Ejemplo comparativo 7. La tabla 3 resume el índice de refracción, el cambio en el índice de refracción basado en el índice de refracción de CE-7, y los datos de niebla.

Ejemplo comparativo 8

PA-9 se combinó con el termoplástico H-2 preparando en primer lugar un lote maestro al 10% en un sistema disponible con la designación comercial "Haake Rheocord 90" de Haake, Inc., Saddle Brook, New Jersey y utilizando un mezclador comercial con la designación comercial "Rheomix 600" de BASF Construction Chemicals, LLC donde se realizó el mezclado con la paleta en forma de sigma a 190 °C durante 8 minutos. 4,5 gramos de PA-9 se combinaron con 40,5 del termoplástico H-2. La velocidad de mezclado se ajustó a 15 rpm durante los 2 primeros minutos, aumentó a 50 rpm durante un minuto y se mantuvo a dicha velocidad durante los restantes 5 minutos.

Se utilizó el mismo procedimiento para preparar las mezclas de niebla, salvo que el porcentaje en peso de PA-8 fue del 1% basado en el peso de la mezcla. Se utilizó un 1% de PA-8 para resaltar la dispersión de luz causada por el aditivo. En este caso, 0,45 gramos del PA-8 se combinaron con 44,55 gramos del termoplástico H-2. 5 gramos de la mezcla resultante de PA-8 y H-2 se presionaron a continuación en láminas de 0,63 mm (25 milésimas) utilizando una prensa caliente.

El lote maestro al 10% se enfrió, troceó y trituró. El lote maestro se diluyó hasta 1000 ppm (0,1%) mezclando 594 gramos del termoplástico H-2 con 6 gramos del lote maestro. Esta mezcla se alimentó a un extrusor de doble tornillo cónico contrarrotatorio engranable comercializado por Haake, Saddle Brook, New Jersey, con una velocidad del tornillo de 50 rpm. Las temperaturas del extrusor se configuraron a 200 °C, salvo en la zona de alimentación, donde se mantuvo a 180 °C. La mezcla se extrudió dos veces para garantizar la uniformidad. Los resultados del índice de refracción, niebla y cambio en el índice de refracción con respecto a CE-7, que no contiene PA, se resumen en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 2

Velocidad de cizallamiento (1/s)	Aspecto de MF de CE-7	Ej. Aspecto de MF 3	Reducción de presión a 265 °C (%) del Ej. 3 vs. CE-7
25	Ninguno	Ninguno	7
50	Ninguno	Ninguno	2
100	Ligero	Ligero	5
250	Moderado	Ligero	17
500	Importante	Ninguno	19
750	Importante	Ninguno	15
1000	Importante	Moderado	16

Tabla 3

	RI	Δ RI	Niebla	Δ Niebla
CE7	1,357	0	13	0
CE8	1,515	0,158	103	90
Ej. 3	1,407	0,050	43	30

La eficacia de diferentes PA para reducir la presión es una función de la viscosidad. La turbidez es una función tanto del RI como de la viscosidad. En algunas realizaciones, es preferible que el cambio en la turbidez entre el PA y el termoplástico sea inferior a 30 cuando se añade 1% en peso de PPA, basados en el peso total de la mezcla.

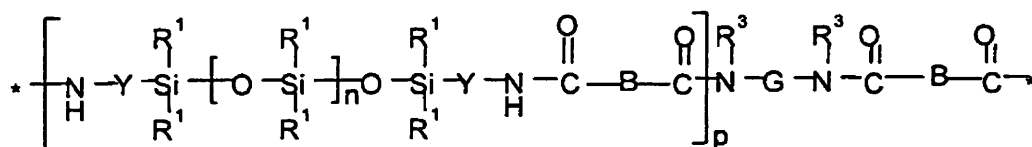
Se deberá entender que no está previsto que la presente invención está indebidamente limitada por las realizaciones ilustrativas y los ejemplos definidos en la presente memoria y, de esta forma, dichos ejemplos y realizaciones se presentan solamente a modo de ejemplo, donde solamente se pretende que el alcance de la invención esté limitado por el conjunto de reivindicaciones definidas de la siguiente forma.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y un termoplástico con la condición de que el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida no esté modificado con acrílico; en donde la diferencia en el índice de refracción entre el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida y el termoplástico es inferior a 0,07; y en donde el porcentaje en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida, basado en el peso total de la composición es de 0,01% a 5% en peso.

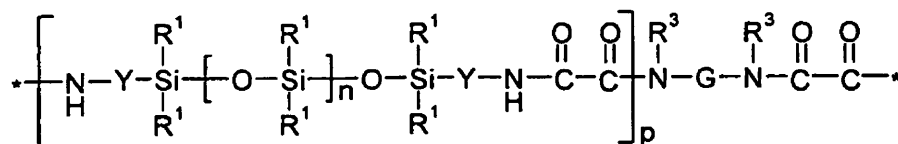
2. La composición de la reivindicación 1 en donde el aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida se selecciona de:

(a) al menos un copolímero que comprende al menos dos unidades de repetición de Fórmula I-a:



I-a;

(b) al menos un copolímero que comprende al menos dos unidades de repetición de Fórmula I-b:



I-b;

(c) y combinaciones de los mismos

en donde cada R¹ es independientemente un alquilo, haloalquilo, aralquilo, alqueno, arilo, o arilo sustituido con un alquilo, alcoxi, o halo; cada Y es independientemente un alqueno, aralqueno, o una combinación de los mismos; G es un resto divalente; cada grupo B se selecciona de un enlace covalente, un alqueno de 4-20 átomos de carbono, un aralqueno, un arileno, o una combinación de los mismos; n es un número entero de 0 a 1500; y p es un número entero de 1 a 10.

3. La composición de la reivindicación 2, en donde el resto divalente se deriva de una diamina que tiene la fórmula R³HN-G-NHR³, en donde R³ se selecciona de un hidrógeno y un alquilo.
4. La composición de la reivindicación 3 en donde la diamina es un grupo heterocíclico.
5. La composición de la reivindicación 1 en donde el porcentaje en peso del aditivo de procesamiento de silicona-polioxamida es de 0,01% en peso a 1,0% en peso.
6. La composición de la reivindicación 1 que comprende además un agente sinérgico.
7. La composición de la reivindicación 6 en donde el agente sinérgico es i) copolímeros de silicona poliéter; ii) poliésteres alifáticos; iii) poliésteres aromáticos; iv) poliéteres de poliál; y v) polímeros de poli(oxialqueno).
8. La composición de la reivindicación 1 en donde el termoplástico es un polipropileno.
9. Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 1.
10. El artículo de la reivindicación 9 en donde el artículo es una película extrudida, un frasco, una lámina o un tubo.