

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 704**

51 Int. Cl.:

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 64/00 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 64/36 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

B01J 21/02 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2009 PCT/US2009/045216**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009 WO09148889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2009 E 09759050 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2281013**

54 Título: **Métodos para controlar la distribución del peso molecular de los polímeros y sus composiciones**

30 Prioridad:
29.05.2008 US 129106

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2018

73 Titular/es:
**SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY
(100.0%)
950 Danby Road Suite 198
Ithaca, NY 14850, SA**

72 Inventor/es:
ALLEN, SCOTT, D.

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 663 704 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

Métodos para controlar la distribución del peso molecular de los polímeros y sus composiciones

5 Referencia a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud reivindica una o más invenciones que se describieron en la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 12/129.106, presentada el 29 de mayo de 2008, titulada "MÉTODOS DE CONTROL DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DE POLÍMEROS Y COMPOSICIONES DE LOS MISMOS".

10

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

15 La invención se refiere al campo de la polimerización por adición. Más en particular, la invención se refiere a métodos para controlar el peso molecular de un producto de polimerización por adición.

Descripción de la técnica relacionada

20 La polimerización por adición, también conocida como poliadición y polimerización por crecimiento de la cadena, se produce por la adición gradual de unidades de monómero en una cadena de polímero en crecimiento. La polimerización por adición ocurre en tres etapas distintas. Primero se inicia cada cadena, luego se propaga y finalmente se termina. Dado que la polimerización se produce mediante la adición por etapas de unidades monoméricas, el peso molecular promedio de las cadenas de polímero aumenta linealmente con el tiempo de reacción para un conjunto dado de condiciones de reacción iniciales, suponiendo que esté presente un exceso de monómero.

30 Los polímeros que se han formado por polimerización por adición incluyen, entre otros, poliolefinas, policarbonatos, poliésteres y poliéteres. Los ejemplos de polímeros de adición incluyen, entre otros, polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (cloruro de vinilo)(PVC), poliestireno (PS), poliacrilonitrilo, poli (acetato de vinilo)(PVA), poli (metacrilato de metilo)(PMMA), poli (acetato de vinilo)(PVA), politetrafluoroetileno (PTFE), poli (carbonato de ciclohexeno)(PCHC), poli (carbonato de etileno)(PEC), poli (carbonato de propileno)(PPC) y poli (óxido de propileno)(PPO).

35 Coates y Moore (Angew. Chem., Int. Ed., 43, págs. 6618-6639, 2004) revisan los catalizadores para la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos mediante polimerización por adición. Estos catalizadores a base de metal incluyen, entre otros, catalizadores a base de aluminio, manganeso, cromo, cobalto, itrio, zinc, cadmio y níquel. Qin et al. (Angew. Chem., Int. Ed., 42, pp. 5484-5487, 2003), Cohen et al. (J. Am. Chem. Soc., 127, pp. 10869-10878, 2005), y Patente de Estados Unidos n.º 7.304.172, publicada por Coates et al., describen catalizadores de cobalto para la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono. Coates et al. (Angew. Chem. Int. Ed., 43, pp. 6618 - 6639, 2004) y la Patente de Estados Unidos n.º 6.133.402 publicada por Coates et al. describe catalizadores basados en zinc y otros basados en metal para la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono.

45 Se pueden usar uno o más cocatalizadores junto con un catalizador en una polimerización por adición para aumentar la velocidad de polimerización y potencialmente permitir una disminución en la presión o temperatura para la reacción en comparación con el uso del catalizador solo. También se puede mejorar la estereoselectividad o regioselectividad de una reacción de polimerización con un cocatalizador. Coates et al. (Patente de Estados Unidos n.º 7.304.172) describen cloruro de bis (trifenilfosfina) iminio, pentafluorobenzoato de bis (trifenilfosfina) iminio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetra-n-butilamonio, trietilamina y trioctilamina como cocatalizadores para su uso con catalizadores de cobalto para la copolimerización de óxido de alquileo y dióxido de carbono.

50 Se puede usar un agente de transferencia de cadena reversible junto con un catalizador para disminuir el peso molecular promedio del producto sin afectar significativamente de otro modo a la reacción de polimerización por adición. Coates et al. (Patente de Estados Unidos n.º 7.304.172) describen ácidos carboxílicos, tales como ácido pentafluorobenzoico, alcoholes, tales como metanol, ácidos dicarboxílicos, dioles, poliácidos, polioles, y sus formas desprotonadas, tales como pentafluorobenzoato de sodio, como agentes de transferencia reversible de la cadena para su uso con catalizadores de cobalto para la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono.

60 Sumario de la invención

65 Se añade un catalizador, cocatalizador y/o agente de transferencia de cadena en un momento después del inicio de una reacción de polimerización por adición para producir un producto polimérico con una distribución de peso molecular ampliada con respecto al que tiene todos los componentes en la mezcla de reacción original. El catalizador, el cocatalizador o el agente de transferencia de cadena se pueden añadir de forma discreta o continua a la reacción para producir un producto con una distribución bimodal, trimodal u otra distribución de peso molecular

ampliado. De acuerdo con la presente invención, el al menos un componente de reacción se añade continuamente.

De acuerdo con la presente invención, el método controla la distribución del peso molecular de un producto de una reacción de polimerización por adición. El método incluye iniciar la reacción de polimerización por adición en un tiempo de iniciación y añadir al menos un componente de reacción a la reacción durante al menos un tiempo de reacción después del tiempo de iniciación, de acuerdo con la reivindicación 1. El componente de reacción se selecciona del grupo que consiste en al menos un catalizador, al menos un cocatalizador, al menos un agente de transferencia de cadena reversible y cualquier combinación de estos.

En otra realización, el método controla la distribución del peso molecular de un producto de policarbonato de una reacción de polimerización por adición. El método incluye iniciar la reacción de polimerización por adición en un tiempo de iniciación y añadir al menos un componente de reacción a la reacción durante al menos un tiempo de reacción después del tiempo de iniciación.

En otra realización, el método produce un producto de una reacción de polimerización por adición que tiene una distribución de peso molecular predeterminada. El método incluye determinar unas condiciones iniciales para la reacción y calcular al menos una cantidad de adición de al menos un componente de reacción para añadir a la reacción durante al menos un tiempo de reacción después de un tiempo de iniciación para la reacción usando al menos una constante de velocidad para la reacción. El método también incluye iniciar la reacción con las condiciones iniciales en un tiempo de iniciación y añadir el componente de reacción a la reacción durante el tiempo de reacción. El componente de reacción se selecciona del grupo que consiste en al menos un catalizador, al menos un cocatalizador, al menos un agente de transferencia de cadena reversible y cualquier combinación de estos.

En otra realización, el producto polimérico incluye un primer producto polimérico de adición de una única polimerización por lotes. El primer producto polimérico de adición tiene una distribución de peso molecular diferente de un segundo producto polimérico de adición creado durante una reacción de polimerización donde todos los componentes de reacción para el segundo producto polimérico de adición se añadieron al principio o al final de la reacción de polimerización del segundo producto polimérico de adición.

30 Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra un método para sintetizar un polímero en una realización de la presente invención.

35 Descripción detallada de la invención

La polimerización por adición como se usa en este documento incluye cualquier reacción de polimerización que se produce por etapas para añadir unidades de monómero individualmente a cadenas de polímero en crecimiento de manera que el peso molecular promedio del producto aumenta de forma aproximadamente lineal con el tiempo para un conjunto de condiciones de reacción dado.

Las polimerizaciones por adición para su uso con los métodos de la presente invención incluyen, entre otros, polimerizaciones por adición para sintetizar poliolefinas, policarbonatos, polihidroxicarbonatos y poliéteres, cuyos ejemplos incluyen polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno, poliisobutileno, poli (cloruro de vinilo)(PVC), poliestireno (PS), poli(acrilonitrilo), poli (acetato de vinilo)(PVA), poli (metacrilato de metilo)(PMMA), poli (acetato de vinilo)(PVA), politetrafluoroetileno (PTFE), poli (ciclohexeno) carbonato(PCHC), poli (carbonato de etileno)(PEC), poli (carbonato de propileno)(PPC) y poli (óxido de propileno)(PPO). Aunque los métodos de la presente invención pueden usarse para cualquier polimerización por adición, en ciertas realizaciones la polimerización es una copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido. De acuerdo con la presente invención, la polimerización es una copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono.

Un catalizador como se usa en este documento incluye cualquier resto químico que aumenta la velocidad de reacción de la polimerización sin consumirse en la reacción química. Los catalizadores para su uso con los métodos de la presente invención incluyen catalizadores a base de aluminio, manganeso, cromo, cobalto, itrio, zinc, cadmio y níquel, entre otros ellos. Aunque los métodos de la presente invención pueden usarse con cualquier catalizador para cualquier polimerización por adición, en ciertas realizaciones el catalizador es un catalizador a base de metal para la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido. En una realización, el catalizador es un catalizador a base de cobalto para la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono. En otra realización, el catalizador es un catalizador a base de cromo para la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono. En ciertas realizaciones, el catalizador es un catalizador a base de zinc para la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono.

Un cocatalizador como se usa en este documento incluye cualquier resto químico que, cuando se usa junto con un catalizador, aumenta la velocidad de reacción de la polimerización con respecto a la velocidad de reacción sin el cocatalizador. Los cocatalizadores para su uso con los métodos de la presente invención incluyen, entre otros, aminas, sales de amonio, sales de fosfonio y sales de arsonio, cuyos ejemplos incluyen cloruro de bis (trifenilfosfina) iminio (PPN-Cl), bis (trifenilfosfina) pentafluorobenzoato de iminio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetra-n-butilamonio, trietilamina, triocetilamina, dimetilaminopiridina (DMAP),

metilimidazol, 3-hidroxi piridina y dimetilaminoquinolina (DMAQ). Aunque los métodos de la presente invención se pueden usar con cualquier cocatalizador para cualquier polimerización por adición, en ciertas realizaciones, el cocatalizador sirve para la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido. En una realización, el cocatalizador es PPN-Cl para la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono.

5 Un agente de transferencia de cadena reversible como se usa en este documento incluye cualquier resto químico capaz de transportar reversiblemente cadenas de polímero dentro y fuera del catalizador, donde la cadena de polímero no crece mientras el catalizador no esté en la cadena de polímero. El aumento de la concentración de agentes de transferencia de cadena reversibles disminuye el peso molecular promedio del polímero sintetizado al
10 aumentar el número de cadenas de polímero activo. Si la velocidad de transferencia de cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización, todas las cadenas de polímero crecen a la misma velocidad promedio. Los agentes de transferencia de cadena reversibles para su uso con los métodos de la presente invención pueden variar con el tipo de polimerización implicado. Los agentes de transferencia de cadena reversibles para su uso con los métodos de la presente invención incluyen, entre otros, ácidos carboxílicos, alcoholes, ácidos dicarboxílicos,
15 dioles, poliácidos, polioles y sus formas desprotonadas, y tioles, yodoperfluoroalcano, diyodo-perfluoroalcano, pentano, propano y butano. Aunque los métodos de la presente invención pueden usarse con cualquier agente de transferencia de cadena reversible para cualquier polimerización por adición, en ciertas realizaciones para la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido, el agente de transferencia de cadena reversible es un alcohol (que incluye polioles). En una realización para la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono, el agente de transferencia de cadena reversible es etilenglicol.

Un agente de terminación de cadena, también conocido como agente de transferencia de cadena irreversible, como se usa en este documento incluye cualquier resto químico capaz de transportar permanentemente una cadena de polímero fuera del catalizador, donde la cadena de polímero no crece mientras el catalizador no esté en la cadena
25 de polímero. Los agentes de terminación de cadena para su uso con los métodos de la presente invención pueden variar con el tipo de polimerización implicado. El aumento de la concentración de agentes de terminación de cadena disminuye el peso molecular promedio del polímero sintetizado. Los agentes de terminación de cadena para su uso con los métodos de la presente invención incluyen, entre otros, hidrógeno gaseoso, haluros de alquilo y bromuro de bencilo.

30 Un agente de transferencia de cadena como se usa en este documento incluye cualquier resto químico capaz de transportar cadenas de polímero sobre y/o fuera del catalizador, donde la cadena de polímero no crece mientras el catalizador no esté en la cadena de polímero. Los agentes de transferencia de cadena incluyen, entre otros, agentes de transferencia de cadena reversibles y agentes de terminación de cadena.

35 Un componente de reacción como se usa en este documento incluye cualquier resto químico capaz de alterar la distribución del peso molecular de un producto de polimerización por adición. Los componentes de reacción para su uso con los métodos de la presente invención incluyen, entre otros, catalizadores, cocatalizadores y agentes de transferencia de cadena.

40 Cuando los reactivos se proporcionan solo al comienzo de una polimerización, las polimerizaciones por adición producen productos finales con distribuciones de peso molecular relativamente estrechas en comparación con las polimerizaciones por condensación. En algunas aplicaciones, es deseable un polímero con una distribución de peso molecular más amplia. Por ejemplo, las fracciones de componentes de mayor peso molecular y de menor peso
45 molecular pueden producir un producto polimérico con una combinación deseada de trabajabilidad y resistencia no alcanzable con una distribución de peso molecular estrecha del producto.

En un método de la presente invención, se añade al menos un componente de reacción a una reacción de polimerización por adición después del inicio de la reacción para producir un producto polimérico con una
50 distribución de peso molecular ampliada. Se puede añadir a la reacción cualquier combinación de al menos un componente de reacción, que incluye catalizadores múltiples, cocatalizadores múltiples y/o agentes de transferencia de cadena múltiples. Los componentes de reacción pueden añadirse en uno o más momentos discretos y/o durante uno o más periodos de tiempo a una velocidad constante o variable. El componente o componentes de reacción se pueden añadir en cualquier momento, momentos, periodo de tiempo y/o periodos de tiempo predeterminados
55 durante el curso de la reacción y en cualquier cantidad o cantidades predeterminadas o a cualquier velocidad o tasas predeterminadas para producir el producto polimérico. Como alternativa, el momento, momentos, periodo de tiempo, y/o periodos de tiempo y cantidad, cantidades, tasa, y/o tasas se pueden determinar durante el curso de la reacción. El componente o componentes de reacción se pueden añadir en una etapa discreta a la reacción, en múltiples etapas discretas iguales o diferentes a intervalos constantes o variables, o continuamente durante uno o
60 múltiples periodos de tiempo a velocidades constantes o variables. De acuerdo con la presente invención, el componente de reacción se añade continuamente. Los componentes de reacción se añaden preferiblemente bajo mezcla para distribuir los materiales recién añadidos. En una realización alternativa, el componente o componentes de reacción se añaden en un momento discreto después del comienzo de la reacción de manera que el producto tenga una distribución de peso molecular bimodal. En otra realización alternativa, el componente o componentes de
65 reacción se añaden en dos momentos discretos después del inicio de la reacción de manera que el producto tenga una distribución de peso molecular trimodal.

En una realización, la polimerización es una polimerización por adición, donde el componente de reacción se selecciona del grupo que consiste en catalizadores, cocatalizadores y agentes de transferencia de cadena reversibles.

- 5 En otra realización, la polimerización es una polimerización para formar un policarbonato, donde el componente de reacción se selecciona del grupo que consiste en catalizadores, cocatalizadores y agentes de transferencia de cadena.

10 También se puede aplicar un método a una polimerización discontinua, donde al menos algunas de las cadenas de polímero crecen durante toda la reacción, en lugar de una polimerización continua, donde se añade periódicamente un agente de terminación de cadena a la reacción para detener todas las cadenas de polímero en crecimiento a un peso molecular promedio predeterminado y para comenzar a crecer nuevas cadenas.

15 La Figura 1 muestra un método para sintetizar un producto de una polimerización por adición en una realización de la presente invención. La reacción se inicia 10 con cantidades de catalizador, cocatalizador, agente de transferencia de cadena y monómero. En un momento después del tiempo de iniciación, hay una petición 12 sobre si añadir un componente o componentes de reacción a la reacción. Si se van a añadir uno o más componentes de reacción, hay una petición 14 sobre si los componentes de la reacción se deben añadir todos en un lote discreto. Si los componentes de reacción se van a añadir todo en un lote discreto, los componentes de reacción se añaden a la mezcla de reacción. A esto le sigue otra petición 12 sobre si añadir uno o más componentes de reacción a la reacción. Si los componentes de la reacción se van a añadir de manera continua durante un periodo de tiempo, se inicia la adición de los componentes de la reacción 18 en un primer momento y a continuación se termina 20 en un momento posterior. Si no se van a añadir componentes de reacción, hay una petición 22 sobre si la reacción se debe terminar. La reacción puede terminarse 24 o continuarse. En una realización alternativa a la que se muestra en la Figura 1, las adiciones de diferentes componentes de reacción pueden superponerse entre sí. Por ejemplo, durante una adición continua de catalizador y cocatalizador, puede producirse una adición discreta o continua de agente de transferencia de cadena. También se puede añadir monómero en cualquier momento durante la reacción de polimerización, aunque el monómero preferiblemente solo se introduce antes del inicio de la reacción.

30 En el momento del inicio de la reacción 10, cualquier cantidad de catalizador, cocatalizador y/o agente de transferencia de cadena, que incluye ninguno de cualquiera o todos, puede combinarse con los monómeros para iniciar la reacción.

35 En una realización de la presente invención, los tiempos, velocidades y cantidades de adición del componente o componentes de reacción se predeterminan basándose en velocidades de reacción conocidas para las condiciones de reacción y una distribución de peso molecular predeterminada deseada para el producto polimérico final.

40 En una realización alternativa, la reacción se controla y los tiempos, velocidades y cantidades de adición del componente o componentes de reacción se determinan en base al progreso controlado de la reacción.

45 El control de las condiciones de reacción y la cantidad/velocidad y el momento de la adición del componente o componentes de reacción permite un control y una flexibilidad mucho mayores de la distribución del peso molecular del producto final de la polimerización por adición en comparación con una polimerización por adición donde todo el material se proporciona en el reactor al comienzo de la reacción de polimerización.

50 En otra realización, el producto polimérico de adición de una polimerización de un único lote tiene una distribución de peso molecular diferente de un producto polimérico de adición donde todos los componentes de reacción se añadieron al comienzo o al final de la reacción de polimerización.

55 Los siguientes ejemplos pretenden ser ilustrativos pero no limitativos de los principios de la presente invención. En los siguientes ejemplos, M es el peso molecular de una unidad, R_0 es la velocidad de adición de unidades al inicio de la reacción, y C_x y r_x están en unidades molares en lugar de unidades de masa. Para una polimerización de componente único, la unidad es una molécula monomérica. Para una copolimerización, la unidad es una molécula del primer monómero y una molécula del segundo monómero. En los siguientes ejemplos, cuando está presente o se añade cocatalizador, siempre está presente o se añade a una relación óptima predeterminada o casi óptima con el catalizador, aunque puede añadirse cocatalizador independientemente sin adición de catalizador o en proporciones no óptimas para alterar la distribución del peso molecular dentro del espíritu de la presente invención. Se supone a los efectos de los cálculos en los siguientes ejemplos que las reacciones no se han completado antes del tiempo t_N , aunque dentro del espíritu de la presente invención se puede llevar a cabo una reacción durante un tiempo mayor que el tiempo esperado para que la reacción llegue a completarse.

Ejemplo 1

65 La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , una cantidad adicional de catalizador C_1 se añade a la reacción. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular bimodal con una

fracción molar aproximada de $C_0/(C_0 + C_1)$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_0))$ y una fracción molar aproximada de $C_1/(C_0 + C_1)$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_1))$.

5 Ejemplo 2

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , se añade a la reacción una cantidad de un agente de transferencia de cadena reversible A_1 . La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular bimodal con una fracción molar aproximada de $C_0/(C_0 + A_1)$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_1 - t_0) + X)$ y una fracción molar aproximada de $A_1/(C_0 + A_1)$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + X)$, donde $X = R_0 (C_0/(C_0 + A_1))(t_N - t_1)$, suponiendo que la velocidad de transferencia de cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización.

15 Ejemplo 3

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , una cantidad adicional de catalizador de C_1 y el cocatalizador B_1 se añaden a la reacción en la misma proporción que $C_0:B_0$. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular bimodal con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + C_1 + B_1)$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_0))$ y una fracción molar aproximada de $(C_1 + B_1)/(C_0 + B_0 + C_1 + B_1)$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_1))$.

25 Ejemplo 4

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , se añade a la reacción una cantidad de un agente de transferencia de cadena reversible A_1 . La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular bimodal con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + A_1)$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_1 - t_0) + X)$ y una fracción molar aproximada de $A_1/(C_0 + B_0 + A_1)$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + X)$, donde $X = R_0 ((C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + A_1))(t_N - t_1)$, suponiendo que la velocidad de transferencia de cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización.

35 Ejemplo 5

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 , agente de transferencia de cadena reversible en una cantidad A_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , se añaden a la reacción una cantidad de catalizador C_1 , una cantidad de cocatalizador B_1 y una cantidad de agente de transferencia de cadena reversible A_1 . La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular bimodal con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0 + A_0)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1)$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_1 - t_0) + X)$ y una fracción molar aproximada de $(C_1 + B_1 + A_1)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1)$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + X)$, donde $X = R_0 (((C_0 + B_0 + C_1) + B_1)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1))((C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + A_0))(t_N - t_1)$, suponiendo que la velocidad de transferencia de cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización.

50 Ejemplo 6

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 , agente de transferencia de cadena reversible en una cantidad A_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , se añaden a la reacción una cantidad de catalizador C_1 , una cantidad de cocatalizador B_1 y una cantidad de agente de transferencia de cadena reversible A_1 . En un segundo momento posterior t_2 , se añaden a la reacción una cantidad de catalizador C_2 , una cantidad de cocatalizador B_2 , y una cantidad de agente de transferencia de cadena reversible A_2 . La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular trimodal con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0 + A_0)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1 + C_2 + B_2 + A_2)$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_1 - t_0) + X + Y)$, una fracción molar aproximada de $(C_1 + B_1 + A_1)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1 + C_2 + B_2 + A_2)$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + X + Y)$, y una fracción molar aproximada de $(C_2 + B_2 + A_2)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1 + C_2 + B_2 + A_2)$ de una tercera porción P_3 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + Y)$, donde $X = R_0 (((C_0 + B_0 + C_1) + B_1)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1))((C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + A_0))(t_2 - t_1)$ e $Y = R_0 (((C_0 + B_0 + C_1 + B_1) + C_2 + B_2)/(C_0 + B_0 + A_0 + C_1 + B_1 + A_1 + C_2 + B_2 + A_2))((C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + A_0))(t_N - t_2)$, suponiendo que la velocidad de transferencia de cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización.

Ejemplo 7

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 , agente de transferencia de cadena reversible en una cantidad A_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En tiempos posteriores (t_1, t_2, \dots, t_{N-2} y t_{N-1}), se añaden a la reacción cantidades de catalizador (C_1, C_2, \dots, C_{N-2} y C_{N-1}), cocatalizador (B_1, B_2, \dots, B_{N-2} y B_{N-1}) y agente de transferencia de cadena reversible (A_1, A_2, \dots, A_{N-2} y A_{N-1}). La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular n-modal con una fracción molar aproximada de $(C_i + B_i + A_i)/(\sum C + \sum B + \sum A)$ para cada porción P_i , donde $i = 0$ a $n-1$, cada porción P_i tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + \sum(R_0 ((C_i + B_i)/(\sum C + \sum B + \sum A)))/(C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + A_0))(t_{i+1} - t_i)$, suponiendo que la velocidad de transferencia de cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización.

Ejemplo 8

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En un momento posterior t_1 , se añade a la reacción una cantidad de un agente de transferencia de cadena reversible A_1 . En un momento posterior t_2 , se añade a la reacción una cantidad de un agente de terminación de cadena D_2 , donde D_2 es menor que $C_0 + A_1$. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular trimodal con una fracción molar aproximada de $C_0 (C_0 + A_1 - D_2)/(C_0 + A_1)^2$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_1 - t_0) + X)$, una fracción molar aproximada de $A_1 (C_0 + A_1 - D_2)/(C_0 + A_1)^2$ de una segunda porción P_2 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + X)$, una fracción molar aproximada de $D_2/(C_0 + A_1)$ de una tercera porción P_3 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + Y)$, donde $X = R_0 (C_0/(C_0 + A_1))(t_N - t_1)$ e $Y = R_0 (C_0/(C_0 + A_1))(t_N - t_2)$, suponiendo que la velocidad de transferencia de la cadena y la terminación de la cadena es rápida con respecto a la velocidad de polimerización.

Ejemplo 9

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . Durante un periodo de tiempo t_1 a t_2 , se añade catalizador adicional continuamente a la reacción a una constante de velocidad r_C . La reacción se termina en un momento t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de pesos moleculares con una fracción molar aproximada de $C_0/(C_0 + r_C(t_2 - t_1))$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0(t_N - t_0))$ y la parte restante P_2 que está aproximadamente dividida por igual sobre una base molar en todo el intervalo de pesos moleculares promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_2))$ a $M (1 + R_0 (t_N - t_1))$.

Ejemplo 10

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . Durante un periodo de tiempo t_1 a t_2 , se añade un agente de transferencia de cadena reversible de forma continua a la reacción a una velocidad constante r_A . La reacción se termina en un momento t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de pesos moleculares con una fracción molar aproximada de $C_0/(C_0 + r_A (t_2 - t_1))$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_1 - t_0) + X + Y)$ y la porción restante P_2 se divide a través del intervalo de peso molecular promedio aproximado de $M (1 + Y)$ a $M (1 + X + Y)$, donde $X = R_0 \int (C_0/(C_0 + r_A (t - t_1)))dt$ desde t_1 a t_2 e $Y = R_0 (C_0/(C_0 + r_A (t_2 - t_1)))(t_N - t_2)$.

Ejemplo 11

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . Durante un periodo de tiempo t_1 a t_2 , se añaden catalizador y cocatalizador adicional continuamente a la reacción a velocidades constantes r_C y r_B en la misma proporción que $C_0:B_0$, respectivamente. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0)/(C_0 + r_A (t_2 - t_1) + B_0 + r_B (t_2 - t_1))$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_0))$ y la porción restante P_2 se divide aproximadamente en partes iguales en una base molar a través del intervalo de peso molecular promedio aproximado de $M (1 + R_0 (t_N - t_2))$ a $M (1 + R_0 (t_N - t_1))$.

Ejemplo 12

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . Durante un periodo de tiempo t_1 a t_2 , se añade un agente de transferencia de cadena reversible de forma continua a la reacción a una velocidad constante r_A . La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de pesos moleculares con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0)/(C_0 + B_0 + r_A$

$(t_2 - t_1))$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M(1 + R_0(t_1 - t_0) + X + Y)$ y la parte restante P_2 que se divide a través de todo el intervalo de peso molecular promedio aproximado de $M(1 + Y)$ a $M(1 + X + Y)$, donde $X = R_0 \int_{t_1}^{t_2} \frac{(C_0 + B_0)}{(C_0 + B_0 + r_A(t - t_1))} dt$ desde t_1 hasta t_2 e $Y = R_0 \int_{t_1}^{t_2} \frac{(C_0 + B_0)}{(C_0 + B_0 + r_A(t_2 - t_1))} dt$.

5 Ejemplo 13

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 , agente de transferencia de cadena reversible en una cantidad A_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . Durante un periodo de tiempo de t_1 a t_2 , se añaden continuamente catalizador adicional, cocatalizador y agente de transferencia de cadena reversible a la reacción a velocidades constantes r_C , r_B y r_A , respectivamente. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0 + A_0)/(C_0 + B_0 + A_0 + (r_A + r_B + r_C)(t_2 - t_1))$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M(1 + R_0(t_1 - t_0) + X + Y)$ y la porción restante P_2 se divide a través del intervalo de peso molecular promedio aproximado de $M(1 + Y)$ a $M(1 + X + Y)$, donde $X = R_0 \int_{t_1}^{t_2} \frac{(C_0 + B_0 + A_0)}{(C_0 + B_0 + A_0 + (r_A + r_B + r_C)(t - t_1))} dt$ desde t_1 a t_2 e $Y = R_0 \int_{t_1}^{t_2} \frac{(C_0 + B_0 + A_0)}{(C_0 + B_0 + A_0 + (r_A + r_B + r_C)(t_2 - t_1))} dt$.

20 Ejemplo 14

La reacción incluye una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . Durante un periodo de tiempo t_0 a t_1 , el catalizador, el cocatalizador y el agente de transferencia de cadena reversible se añaden continuamente a la reacción a velocidades constantes r_C , r_B y r_A , respectivamente. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular dividida a través del intervalo de peso molecular promedio aproximado de $M(1 + R(t_N - t_1))$ a $M(1 + R(t_N - t_0))$, donde R es la velocidad de adición de unidades de monómero para una relación de catalizador:cocatalizador:agente de transferencia de cadena reversible de $r_C:r_B:r_A$.

30 Ejemplo 15

La reacción incluye catalizador en una cantidad C_0 , cocatalizador en una cantidad B_0 , agente de transferencia de cadena reversible en una cantidad A_0 y una cantidad en exceso de monómeros en un tiempo inicial t_0 . En periodos posteriores (t_1 a t_2 , t_3 a t_4 , ..., t_{N-4} a t_{N-3} y t_{N-2} a t_{N-1}), se añaden continuamente catalizador, cocatalizador y agente de transferencia de cadena reversible a la reacción a velocidades constantes $r_{C,1}$, $r_{C,2}, \dots, r_{C,(N-3)/2}$ y $r_{C,(N-1)/2}$, $r_{B,1}$, $r_{B,2}, \dots, r_{B,(N-3)/2}$ y $r_{B,(N-1)/2}$, y $r_{A,1}$, $r_{A,2}, \dots, r_{A,(N-3)/2}$, y $r_{A,(N-1)/2}$, respectivamente. La reacción se termina en un momento posterior t_N . El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular ampliada. El producto de reacción tiene una distribución de peso molecular con una fracción molar aproximada de $(C_0 + B_0 + A_0)/(C_0 + \sum r_{C,i}(t_{2i} - t_{2i-1}) + B_0 + \sum r_{B,i}(t_{2i} - t_{2i-1}) + A_0 + \sum r_{A,i}(t_{2i} - t_{2i-1}))$ de una primera porción P_1 que tiene un peso molecular promedio aproximado de $M(1 + R_0(t_1 - t_0) + \sum X_i + \sum Y_i)$, donde $i = 1$ a $(N-1)/2$ y las porciones restantes P_i cada una tienen una fracción molar aproximada de $(r_{C,i}(t_{2i} - t_{2i-1}) + r_{B,i}(t_{2i} - t_{2i-1}) + r_{A,i}(t_{2i} - t_{2i-1})) / (C_0 + \sum r_{C,i}(t_{2i} - t_{2i-1}) + B_0 + \sum r_{B,i}(t_{2i} - t_{2i-1}) + A_0 + \sum r_{A,i}(t_{2i} - t_{2i-1}))$, cada uno de ellos que está dividido a través de un intervalo de peso molecular promedio aproximado de $M(1 + \sum X_i + \sum Y_i - X_i)$ a $M(1 + \sum X_i + \sum Y_i)$, donde $X_i = R_0 \int_{t_{2i-1}}^{t_{2i}} \frac{(C_0 + B_0 + A_0)}{(C_0 + B_0 + A_0 + (r_{A,i} + r_{B,i} + r_{C,i})(t - t_{2i-1}))} dt$ desde t_{2i-1} a t_{2i} e $Y_i = R_0 \int_{t_{2i-1}}^{t_{2i}} \frac{(C_0 + B_0 + A_0)}{(C_0 + B_0 + A_0 + (r_{A,i} + r_{B,i} + r_{C,i})(t_{2i} - t_{2i-1}))} dt$.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar la distribución del peso molecular de un producto de una reacción de polimerización por adición que comprende las etapas de:
- 5 a) iniciar la reacción de polimerización por adición en un tiempo de iniciación; y
b) añadir al menos un componente de reacción a la reacción durante al menos un tiempo de reacción después del tiempo de iniciación;
- 10 en el que el componente de reacción se selecciona del grupo que consiste en:
- 15 a) al menos un catalizador;
b) al menos un cocatalizador;
c) al menos un agente de transferencia de cadena reversible; y
d) cualquier combinación de a), b) y c);
- en el que el producto de la reacción de polimerización por adición es un policarbonato,
en el que la polimerización por adición es una copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido, y
20 en el que el componente de reacción se añade continuamente a la reacción a una velocidad de adición continua y después del inicio de la reacción.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende al menos un catalizador basado en metal seleccionado del grupo que consiste en:
- 25 a) un catalizador a base de aluminio;
b) un catalizador a base de manganeso;
c) un catalizador a base de cromo;
d) un catalizador basado en cobalto;
e) un catalizador a base de itrio;
30 f) un catalizador a base de zinc;
g) un catalizador a base de cadmio;
h) un catalizador a base de níquel; y
i) cualquier combinación de a) hasta h).
- 35 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la polimerización por adición es una copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende añadir un agente de terminación de cadena antes de un tiempo de terminación cuando se detiene la reacción.
- 40 5. El método de la reivindicación 1, en el que la velocidad de adición continua se varía con el tiempo.

Fig. 1

