Instituto
Mexicano
de la Propiedad
Industrial

(11) **MX 2014001702 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **21/11/2014**

(51) Int. Cl: ***C08F265/06*** *(2006.01)*

(22) Fecha de presentación: **12/02/2014**
(21) Número de solicitud: **2014001702**

(30) Prioridad(es): **12/02/2013 US 61/763,686**

(71) Solicidante:
INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
Camino a la Presa San Jose No. 2055 78216 SAN LUIS POTOSI San Luís Potosí MX

(72) Inventor(es):
VLADIMIR ALONSO ESCOBAR BARRIOS
Rincón de Sorbara # 109 A San Luís Potosí San Luís Potosí 78210 MX
Karen Mariana MANCERA GARCIA

(74) Representante:
NORMA ISABEL GARCIA CALDERON
Camino a la Presa San Jose 2055 SAN LUIS POTOSI San Luís Potosí 78216 MX

(54) Título: **COMPATIBILIZANTE BASADO EN REDES INTERPENETADAS POLIMERICAS (IPN) PARA RECICLAR MEZCLAS DE POLIMEROS.**

(54) Title: **COMPATIBILIZER BASED ON INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS (IPN) FOR RECYCLING POLYMER BLENDS.**

(57) Resumen

Se sintetizó un nuevo compatibilizante basado en una red polimérica interpenetrada (IPN), compuesto por un elastómero termoplástico (TPE) y ciertos poliméricos con base en ácidos carboxílicos. El compatibilizante es útil en mezclas de ciertos polímeros para su reciclaje.

(57) Abstract

A new compatibilizer based on an interpenetrating polymer network (IPN) was synthesized composed by a thermoplastic elastomer (TPE) and certain carboxylic acids. The compatibilizer is useful in blends of certain polymers for its recycling.

COMPATIBILIZANTE BASADO EN REDES INTERPENETRADAS POLIMERICAS (IPN) PARA RECICLAR MEZCLAS DE POLIMEROS.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención pertenece al campo de la química de polímeros. Se trata de un nuevo compatibilizante basado en redes poliméricas interpenetradas (IPN) compuesto por un elastómero termoplástico y ciertos polímeros con base en ácidos carboxílicos. El compatibilizante es útil en mezcla de ciertos polímeros para su reciclaje.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Hoy en día, los plásticos son los materiales más comúnmente utilizados y la razón principal es su versatilidad para múltiples aplicaciones, que han permitido reemplazar, parcial o completamente, materiales tales como el acero, el vidrio, la madera, el aluminio entre otros. De acuerdo al estudio "Análisis de producción, demanda y recuperación de plásticos" por la Asociación de Manufactureros de Plásticos (EuPR), de 1950 a 2010, en el mundo, el aumento promedio anual en la producción de materiales plásticos ha sido de 9%, como consecuencia de una innovación continua. De acuerdo a Subramanian (Subramanian P.M. (2000). Plastics recycling and waste management in the US. Resources, Conservation and Recycling 28: 253–263), los polímeros con mayor consumo son: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), y poli(etielen tereftalato) (PET).

La mezcla de polímeros de desecho tales como el PET y las poliolefinas (polietileno y polipropileno), pueden proveer una ruta alternativa para la producción de materiales reciclados con costos satisfactorios, buena producción y un mayor potencial de aplicación. Uno de los inconvenientes para las mezclas de PET y polietileno es que son termodinámicamente inmiscibles, por lo tanto, las mezclas exhiben una morfología burda dando

propiedades mecánicas muy pobres. Más aún, debido a la estructura química del polietileno (PE) que carece de grupos funcionales, es difícil que interactúe con la mayoría de los materiales poliméricos. Buenas mezclas de estos polímeros pueden obtenerse por métodos de compatibilización apropiados y tecnologías de procesamiento mejorando la adhesión interfacial y la dispersión de las mezclas. Así, se puede obtener un material composito con mejores propiedades mecánicas y térmicas en comparación con los polímeros de inicio.

La compatibilidad de mezclas inmiscibles puede ser mejorada por una de las siguientes formas:

1. La adición de un tercer componente que tenga un segmento que es capaz de tener una interacción específica y/o reacción química con los componentes de la mezcla (por ejemplo, copolímeros de bloque o injerto).
2. En el caso de PET, mezclarlo con polímeros funcionalizados adecuados capaces de llevar a cabo una reacción química con el grupo funcional del poliéster.

Torres ha reportado en 2001 (Torres N, Robin JJ, Boutevin B (2001). Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. J App Polym Sci 81: 2377–2386), que la síntesis de poliolefinas GMA funcionalizadas por copolimerización en solución es relativamente caro para ser utilizado en grandes cantidades en productos tales como mezclas de HDPE/PET. Los estudios de Champagne (1999) (Champagne MF, Huneault MA, Row C, Peyrel W (1999). Reactive compatibilization of polypropylene/polyethylene terephthalate blends. Polym Eng Sci. 39: 976-984), reportaron que el uso de resinas maléicas no provee una buena adhesión entre PE y PET. Sin embargo, otras investigaciones han mostrado una mejor adhesión entre las dos fases de mezclas inmiscibles de PET/PE dando un aumento con respecto a la mezcla de referencia utilizando polietileno injertado con anhídrido maleico.

Actualmente, hay diferentes tipos de compatibilizantes comerciales tales como polímeros al azar, copolímeros de bloque, polímeros injertados y polímeros funcionalizados. Los compatibilizantes más utilizados son poliolefinas injertadas con anhídrido maleico (MA) como PE-g-MA. Otros compatibilizantes comúnmente utilizados son polímeros de bloque que incluyen estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), etileno vinil acetato (EVA), para compatibilizar mezclas de polietileno/policarbonato.

Hoy en día, la mayoría de la investigación hecha en la compatibilidad de mezclas poliméricas inmiscibles generalmente utilizan compatibilizantes basados en injertos o tipos de copolímeros, los cuales generalmente tienen un número limitado de grupos funcionales disponibles para interactuar con los polímeros de la mezcla.

El campo de las redes poliméricas interpenetradas (IPN) ha ganado interés desde la década de los 70's, cuando fueron descritos por vez primera. Las estructuras de IPN más comunes están basadas principalmente en poliuretano (PU), polisiloxanos, poliésteres (PEST), resinas epoxi, y poliacrilatos (PAcr) (Utracki, L. A. *Polymer Blends Handbook.* Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002. Capítulo 6). Para tener una estructura IPN ideal, los componentes están parcialmente unidos a escala molecular, de tal forma que no se pueden separar a menos de que los enlaces químicos sean rotos. El entrecruzamiento de cada IPN es controlada solo por el tipo y la concentración del agente entrecruzante utilizado. En el caso de estructuras IPN reales, es poco probable que el polímero A entrecruce o se injerte en el polímero B, debido al método de preparación que involucra dos etapas (por una polimerización de radicales libres). Los agentes entrecruzantes generalmente tienen dos o más dobles enlaces, por lo que durante la segunda etapa de polimerización estos dobles enlaces pueden actuar como sitios de injerto (como en el caso del polibutadieno), formado sitios en donde el polímero B puede injertarse fácilmente, adicionalmente si el polímero A tiene un hidrógeno-alfa (como el polibutilacrilato), entonces puede ser desplazado para formar enlaces adicionales. Actualmente, en muchos casos

(pero no en el caso de la presente invención), un sitio de injerto es creado a propósito, para mejorar la mezcla del polímero B en el polímero A, esta técnica es conocida como compatibilización reactiva.

Para IPNs termoplásticas, hay entrecruzamiento físico, más que uniones químicas; frecuentemente, el entrecruzamiento físico está basado en copolímeros tribloque, siendo los elastómeros termoplásticos (TPE) la opción más común, además de los ionómeros, o materiales semicristalinos. Como ejemplos de este grupo hay algunas mezclas relevantes tales como el etilen-propilen-monómero dieno/polipropileno (EPDM/PP), el hule nitrilo butadieno/poliamida (NBR/PA), poliruetano/poliamida (PU/PA), estireno-etileno-butileno-estireno/poliamida (SEBS/PA), etileno-propileno-dieno monómero/polibutilentereftalato (EPDM/PBT), y epiclorohidrina/poliamida (ECH/PA). (Utracki, L. A. *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002. Capítulo 5).

Nishi y Kotaka ((1985) Complex-Forming Poly(oxyethylene):Poly(acrylic acid) Interpenetrating Polymer Networks. Preparation, Structure, and Viscoelastic Properties. Macromolecules, Vol. 18, No. 8, 1985), muestran que se han hecho varios intentos para mejorar la compatibilidad de ciertos pares de polímeros dados. Uno de dichos intentos fue la introducción de entrecruzamientos dentro de cada componente para preparar redes poliméricas interpenetradas (IPNs) o redes poliméricas semi-interpenetradas (SIPNs).

De acuerdo a la IUPAC, la red polimérica interpenetrada es una combinación íntima de dos polímeros, ambos en forma de red, al menos uno de los cuales es sintetizado y/o entrecruzado en la presencia inmediata del otro. La red polimérica semi-interpenetrada es una combinación de dos polímeros, uno entrecruzado y uno lineal, al menos uno de los cuales es sintetizado o entrecruzado en la presencia inmediata del otro.

Otro elastómero termoplástico (TPE) con propiedades interesantes, pero que no se ha usado extensivamente es el copolímero tribloque estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS). El SEPS ha sido utilizado como compatibilizante de mezclas poliméricas como polipropileno/poliestireno

(PP/PS); polipropileno/ polietileno de alta densidad (PP/HDPE); y en copolímero de polipropileno/policarbonato/etilenocteno (PP/PC/POE) (Sung-Goo Lee, Jae Heung Lee, Kil-Yeong Choi, John Moon Rhee. 1998. Glass transition behavior of polypropylene/polystyrene/styrene-ethylene-propylene block copolymer blends. Polymer Bulletin 40, 765–771), (Dhibar, A. K. Kim J. K., Khatua B.B. 2011. Cocontinuous Phase Morphology of Asymmetric Compositions of Polypropylene/High-density Polyethylene Blend by the Addition of Clay. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 119, 3080–3092) (Dai S., Ye L. 2008. Effect of SEPS as a Novel Compatibilizer on the Properties and Morphology of PP/PC/POE Blends. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 3531–3541).

En todos estos estudios, es importante mencionar que se consideró la cantidad de compatibilizante entre 1-10% en peso. Adicionalmente, en algunos casos, el SEPS ha sido utilizado para mejorar la rigidez de materiales poliméricos como el PP (Matsuda Y., Hara M., Mano T., Okamoto K. and Ishikawa M. (2005). The Effect of the Volume Fraction of Dispersed Phase on Toughness of Injection Molded Polypropylene Blended With SEBS, SEPS, and SEP. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, DOI 10.1002/pen.20298).

En el caso del poli(ácido acrílico) (PAA), se ha mostrado que las mezclas de polipropileno/poli(butilen tereftalato) (PP/PBT) han sido compatibilizadas utilizando un proceso de extrusión reactiva en un paso con la adición de monómero de ácido acrílico, el cual es potencialmente reactivo hacia los grupos carboxílico y/o hidroxilo en los extremos de la cadena del PBT.

El propósito de compatibilizar una mezcla polimérica es reducir la tensión interfacial entre las dos fases (interfase polímero A y polímero B), para facilitar la dispersión y estabilizar la morfología generada durante el mezclado y durante los pasos sucesivos del proceso. Es utilizada también para mejorar la adhesión entre ambos polímeros, mejorando el estrés de transferencia, aumentando las propiedades mecánicas del producto final. La eficiencia del compatibilizante añadido es determinada por su localización preferente en la

interfase. El compatibilizante debe ser diseñado dependiendo de la naturaleza de la mezcla polimérica. Existen diversas estrategias de compatibilización para mezclas poliméricas, por ejemplo, la más común de ellas es por medio de la adición de un tercer componente que es miscible con ambas estructuras (co-solvente). En el caso de las mezclas poliester/poliolefinas (como en el caso de la presente invención), y más particularmente mezclas PET/poliolefinas, la solución común es injertar a las poliolefinas con anhídrido maleico (MA). Por lo tanto, de manera general, existen tres métodos compatibilizantes como se describe a continuación:

Por la adición simple de un agente compatibilizante (como el Phenoxi ® añadido para mezclas PBT/PMMA). Resulta muy útil para identificar copolímeros que tienen ciertas morfologías capaces de establecer una co-continuidad dentro de las fases de la mezcla compatibilizada, por ejemplo el SEBS añadido a una mezcla de PP/policarbonato (PP/PC).

Compatibilización reactiva: en este caso se generan copolímeros de bloque o injerto, que pueden formar enlaces químicos a través de la interfase. Hoy en día este es el método más popular, presente en cerca del 90% de las mezclas comerciales.

Compatibilización química: en donde se genera una morfología fina y estabilizada por cristalización por nucleación.

En el ámbito del reciclaje, existen muchos "compatibilizantes universales" para polímeros de desecho, típicamente son copolímeros multicomponente con fracciones solubles en alguno de los componentes de la mezcla polimérica, o en todo caso pueden crear enlaces químicos con ellos. Debido a la "universalidad" de estos materiales, resulta muy caro emplearlos. Las sustancias que normalmente se emplean para modificar algún polímero, también resultan ser compatibilizantes que ofrecen ser una solución más económica. Estos materiales están formulados para combinaciones específicas de polímeros, como lo son el Blendex™ (un aditivo basado en acrílico, para poliésteres) que es un compatibilizante del tipo de los polibutadienos para resinas estirénicas, PVS, TPU, y PET; o el FUSABOND™, que es una polieolefina modificada con anhídrido maléico, empleado para

mezclas PET/Poliolefinas; y finalmente el Vector ™, que es un copolímero de bloque con estabilizadores, diseñado para mezclas de Poliolefinas/PS. (Utracki, L. A. *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2002. Capítulo 16)

El documento GB1581167A describe la síntesis de un composito a partir de resinas termoplásticas (PBT y/o poliolefinas), mezcladas con un copolímero de bloque (SEBS), el cual tiene una estructura IPN. El documento CA1111987A1 se refiere a una mezcla polimérica que comprende un copolímero de bloque parcialmente hidrogenado con una resina termoplástica. El copolímero de bloque parcialmente hidrogenado está limitado a tener dos grupos terminales mono alquenil areno, y el polímero de bloque intermediario es un dieno conjugado. La relación de este composito es: 5-95% en peso del copolímero de bloque parcialmente hidrogenado, y 95-5% en peso de una resina termoplástica cuyo rango de temperatura de fusión es de 120-300°C. El composito particular en su ejemplo comprende una poliolefina lineal (poli metil penteno, PMP), y un poliéster (PET o PBT), compatibilizado con un 40-70% en peso del copolímero de bloque parcialmente hidrogenado. Este composito, en comparación con la presente invención, no tiene polímero poliacrílico que mejore el compatibilizante, el cual forma la estructura IPN con el copolímero parcialmente de bloque de la presente invención, para obtener una mezcla polimérica.

El documento WO0327366A1 divulga una fibra polimérica que comprende un TPE; la estructura comprende un núcleo (el cual puede ser cualquiera de los siguientes: polieteramidas, poliuretanos, poliolefinas elastoméricas, poliéster o TPE estirénico), y una fase dispersa la cual es un polímero termoplástico no elastomérico (como poliolefinas no elastoméricas, poliésteres o poliamidas); la relación de dichas mezclas es de 10-70% en peso de la fase dispersa y de 90-30% del núcleo. La diferencia entre este documento y la presente invención es que, aún cuando el polímero no elastomérico puede ser polietileno o un poliéster (tal como PET), y que el

núcleo puede ser un TPE estirénico, no hay mención ni acerca de las estructuras IPN ni acerca del poli(ácido acrílico) dentro del composito.

El documento WO2013075241A1 describe una mezcla polietileno/polipropileno (PE/PP), con una relación 0.5/0.5% en peso, donde los polímeros forman una microestructura "gota en gota", mejor descrita como un polímero encapsulado en otra capa polimérica, formando capas con estructuras tipo "capas de cebolla"; esta estructura es obtenible por medio de un agente interfacial, la cual en este caso es un EPDM o cualquier copolímero etileno-propileno.

El documento CA1334876C describe que un copolímero estirénico puede modificar las propiedades mecánicas de una mezcla polimérica. Dicho copolímero es un etileno-propileno-dieno injertado con glicidil acrilato o glicidil metacrilato, y el núcleo elastomérico tiene un polialquil acrilato unido a la estructura de poliestireno, todo esto conformando una estructura IPN; la diferencia entre este ejemplo y la presente invención recae en el hecho de que los polímeros que comprenden el IPN de la presente invención no están injertados, además de que el polímero acrílico y el TPE no tienen enlaces químicos entre sí, lo cual hace a la estructura menos compleja, aún para sintetizarla.

El documento CA2029032A1 presenta un composito que comprende una resina termoplástica, formando una estructura IPN, cuya matriz es una resina termoplástica; el método de manufactura para este composito es por medio de la técnica "fundido-mezclado". El composito comprende: a) poliolefinas (PE, PP), poliésteres aromáticos (PET, PBT), poliactal, poliestireno o poliéster; b) fibras orgánicas o inorgánicas, como resinas de poliestireno; y c) un aditivo termoplástico que juega el papel de agente interfacial entre las fases A y B. Como se muestra en la descripción, el agente interfacial no tiene un componente acrílico que pueda formar una estructura IPN para el compatibilizante solo. Adicionalmente, la fase continua en la presente invención está compuesta por polímero poliacrílico.

El documento WO9417226A1 muestra una mezcla polimérica en la cual la fase principal comprende polipropileno (o cualquier poliéster, poliacrilato,

poliolefina o poliamida), y la fase dispersa comprende polietileno. PE/PP es uno de los intentos de mezclas poliméricas más comunes. En este caso, la composición puede incluir hasta 20% en peso de cualquier adhesivo que promueva la adhesión, tal como polietilen vinil acetato, etilmetacrilato, etilen etil acrilatos; aún cuando la composición incluye acrilatos como el aditivo tipo compatibilizante, no se sugiere ni divulga como podría ser mejorado cuando el aditivo es una mezcla de acrílico y un TPE, con una estructura IPN, como en el caso de la presente invención.

Finalmente, el documento WO9425526A1 divulga el método más tradicional (aún hoy en día) para crear mezclas poliméricas (como se muestra en los documentos previamente citados). El proceso consiste en modificar o funcionalizar polímeros, injertándolos con alguna otras sustancias (tales como anhídrido maléico, MA), para poder mezclarlos; contrario a la presente invención, en donde ni el polímero acrílico, ni el TPE fueron injertados, haciendo el proceso de manufactura menos complejo, debido al hecho de que ni el compatibilizante ni los polímeros no compatibles requieren un tratamiento previo (tal como el injerto).

En vista de lo anterior, la presente invención describe un nuevo compatibilizante basado en una red interpenetrada polimérica (IPN) porque es una combinación de dos o más polímeros en forma de red, en donde al menos uno de ellos es sintetizado y/o entrecruzado en la presencia inmediata del otro. Este tipo de compatibilizante tiene un mayor número de grupos funcionales y también contendrá una estructura química que interactuará con los componentes de la mezcla. Asimismo, el método para mezclar plásticos reciclables es nuevo, dado que se necesita el nuevo compatibilizante sin procesos adicionales de pretratamiento (tal como el injerto).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe y reclama:

Un compatibilizante, caracterizado porque comprende un elastómero termoplástico y un polímero acrílico, en donde dicho elastómero termoplástico y dicho polímero acrílico forma una red interpenetrada.

Como una modalidad de la invención, dicho elastómero termoplástico es seleccionado del grupo que consiste de: SBS: estireno-butadieno-estireno, SEBS: estireno-etileno-butadieno-estireno, EPR: hule etileno-propileno, EO:etileno-octeno, EB: etileno-butadieno, TPU: elastómero termoplástico de poliuretano; TPO: olefina termoplástica, SEPS: estireno-etileno-propileno-estireno, PHB: polihidroxibutirato, TPC-ET: elastómero poliéster termoplástico, o mezclas de los mismos.

Como una modalidad preferida de la invención, dicho elastómero termoplástico es estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), en donde dicho elastómero termoplástico está en una cantidad de 10 a 30% p/p.

Como una modalidad de la invención, dicho éster o polímero acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste de: alcohol polivinílico PVOH, PVA, o PVA1), poliacrilamida, poliacrilato de sodio, copolímero de tileno anhídrido malico, polivinil butiral (PVB), polivinil formal (PVF), nitrato de polivinilo (PVN), polivinil acetato, óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato (PMMA), emulsión de poliacrilato, copolímero de emulsión adhesiva de acetato de vinilo, poliacrilamida, polivinilacetato, poli(metil metacrilato), poli (butilacrilato), polimetacrilamida, poli (N-metilacrilamida), poli (N,N-dietilacrilamida), poli (N,N-dietil metacrilamida), poliacrilonitrilo, poli(vinilformato), poli (vinilpropionato), poli(ácido metacrilico), poli (ácido vinil benzoico), poli (ácido isopropenilbenzoico), poli(acido crotónico), poli (ácido sórbico), poli (ácido glutónico), poli (ácido β-estiril acrílico) o poli (ácido acrílico) (PAA), o mezclas de los mismos.

Como una modalidad preferida de la invención, dicho polímero acrílico es poli(ácido acrílico), en donde dicho éster o polímero acrílico está en una cantidad de 70 a 90% p/p.

Asimismo, se reclama un método para preparar un compatibilizante, caracterizado porque comprende los pasos de: a) calentar agua con un surfactante; b) añadir un elastómero termoplástico; c) añadir un iniciador; d) añadir un monómero acrílico.

En una modalidad del método, dicho elastómero termoplástico es seleccionado del grupo que consiste de: SBS: estireno-butadieno-estireno, SEBS: estireno-etileno-butadieno-estireno, EPR: hule etileno-propileno, EO:etileno-octeno, EB: etileno-butadieno, TPU: elastómero termoplástico de poliuretano; TPO: olefina termoplástica, SEPS: estireno-etileno-propileno-estireno, PHB: polihidroxibutirato, TPC-ET: elastómero poliéster termoplástico, o mezclas de los mismos.

En una modalidad adicional del método, dicho elastómero termoplástico está en una cantidad de 10 a 30% p/p.

En una modalidad preferida, dicho monómero acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste de: alcohol vinílico, acrilato de sodio, vinil butiral, vinil formal, nitrato de vinilo, vinil acetato, óxido de etileno, metilmetacrilato, emulsión de acrilato, emulsión adhesiva de acetato de vinilo, acrilamida, vinilacetato, butilacrilato, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietil metacrilamida, acrilonitrilo, vinilformato, vinilpropionato, ácido metacrilico, ácido vinil benzoico, ácido isopropenilbenzoico, ácido crotónico, ácido sórbico, ácido glutónico, ácido β-estiril acrílico o ácido acrílico (AA), o mezclas de los mismos.

En una modalidad adicional del método, dicho éster o polímero acrílico está en una cantidad de 70 a 90% p/p.

De conformidad con el alcance de la invención, se describe y reclama como una modalidad, método para reciclar polímeros plásticos, caracterizado porque comprende poner en contacto un compatibilizante como el que se describe anteriormente con uno o más polímeros plásticos reciclables en condiciones efectivas para su mezclado.

Finalmente, como una modalidad adicional de la invención, se describe y reclama una mezcla polimérica, caracterizada porque comprende un compatibilizante como el que se describe anteriormente y uno o más plásticos reciclables.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1. Análisis infrarrojo de las mezclas con 75% en peso de PP y 25% en peso de PET, con 0, 1, 3 y 5% en peso de compatibilizante. 1: Enlace carbonil éster (>C=O); 2: Enlace éster (C-O); 3: Enlace éter aromático (-O-CH_2); 4: Eteres alifáticos (CH_2-O-CH_2). Eje X: numero de onda (cm^{-1}). Eje Y: absorbancia (%).

Figura 2. Análisis DMTA de mezclas con 75% en peso de PET, 25% en peso de PP, las mezclas corresponden a las muestras 9, 10, 11 y 12 de la Tabla 1, respectivamente. Leyendas: .... E' Mezcla 9: 0% compatibilizante. ▪ E' Mezcla 10: 1% compatibilizante. X: E' Mezcla 11: 3% compatibilizante. ▲E' Mezcla 12: 5% compatibilizante. ▬ ' E" Mezcla 9: 0% compatibilizante. ▬ E" Mezcla 10: 0% compatibilizante. ••• E" Mezcla 11: 3% compatibilizante. ▬ ▬ E" Mezcla 12: 5% compatibilizante. Eje X: Número de onda (cm^{-1}). Eje Y: Absorbancia (%).

Figura 3. Termogramas DSC de las mezclas 75% en peso de PET y 25% en peso de PP con 0, 1, 3 y 5% en peso de compatibilizante. Primera línea PET puro, Tm 238°C; 9: Mezcla 9 0% compatibilizante, Tm 157°C, segunda Tm 238°C; 10: Mezcla 10: 1% compatibilizante, Tm 156°C, segunda Tm 238°C; 11: Mezcla 11: 3% compatbilizante, Tm 155°C, segunda Tm 237°C; 12: Mezcla 12 5% compatibilizante, Tm 156°C, segunda Tm 235°C. Ultima línea PP puro, Tm 156°C.

Figura 4. Micrografías de superficie de las mezclas 25/75% en peso (PET/PP) en aumento 1000x, a)mezcla 1: sin compatibilizante; b) mezcla 2: 1% en peso de compatibilizante; c) mezcla 3: 3% en peso de compatibilizante; d) mezcla 4: 5% en peso de compatibilizante.

Figura 5. Micrografías de superficie de las mezclas 50/50% en peso (PET/PP) en aumento 1000x, a)mezcla 5: sin compatibilizante; b) mezcla 6: 1% en peso de compatibilizante; c) mezcla 7: 3% en peso de compatibilizante; d) mezcla 8: 5% en peso de compatibilizante.

Figura 6. Micrografías de superficie de las mezclas 75/25% en peso (PET/PP) en aumento 1000x, a)mezcla 9: sin compatibilizante; b) mezcla 10: 1% en peso de compatibilizante; c) mezcla 11: 3% en peso de compatibilizante; d) mezcla 12: 5% en peso de compatibilizante.

Figura 7. Espectro infrarrojo del compatibilizante sintetizado con diferentes relaciones de PAA/TPE, la línea gris es una relación 70/30 y la línea negra es una relación 90/10. 1: O-H (PAA); 2: C-H (TPE); 3: C=O (PAA); 4: Deformaciónn CH_2 (PAA y TPE); 5: C-O (PAA); 6: Anillo aromático (TPE). Eje Y: Absorbancia (%). Eje X: número de onda (cm^{-1}).

Figura 8. Espectro infrarrojo de mezclas 3-75C7/1 (con 1 % p/p de compatibilizante), 7-75C70/5 (con 5 % p/p de compatibilizante) 75/25 (sin compatibilizante), PET y LDPE. 1: LDPE; 2: Mezcla 7-75C70/5; 3: Mezcla 3-75C70/1; 4: Mezcla 75/25; 5: PET puro. Eje X: Número de onda (cm^{-1}); Eje Y: absorbancia (%).

Figura 9. Interacciones entre los componentes LDPE y PET, y el compatibilizante.

Figura 10. Espectro infrarrojo de mezclas PET/LPDE en una relación 25/75 en peso (1); Segunda línea (2) con compatibilizante a 1% p/p (2-25C90-1) y útlima línea (3) con compatibilizante al 5% p/p (6-25C90-5) de 550 a 2000 cm^{-1}. Eje X: Número de onda (cm^{-1}). Eje Y. Absorbancia (%). A: C=O. B: C-O.

Figura 11. Comportamiento de fuerza tensil de: a) mezclas con matriz PET (75% p/p) y compatibilizante (con 90% p/p de PAA) comparado con: mezcla sin compatibilizante, muestra compatibilizada con material comercial y PET puro. Leyendas: 1-75C90/1 5-75C90/5 MC1 MC2 75/25 PET b) mezclas con matriz de PET (75% p/p) y compatibilizante (con 70% p/p de PAA) comparada con: mezcla no compatibilizada, mezcla compatibilizada con material comercial y PET puro. Leyendas: 3-75C70/1 7-75C70/5 MC1

MC2 75/25 PET C) mezclas con matriz de LDPE (75% p/p) y compatibilizante (con 90% p/p de PAA) comparada con: mezcla no compatibilizada, mezcla compatibilizada con material comercial y PET puro. Leyendas: 2-25C9 6-25C9 MC3 MC4 25/75 LDPE d) mezclas con matriz de LDPE (75% p/p) y compatibilizante (con 70% p/p de PAA) comparada con: mezcla no compatibilizada, mezcla compatibilizada con material comercial y PET puro. Leyenda: 4-25C70/1 8-25C70/5 MC3 MC4 25/75 LDPE Eje X: % Deformación. Eje Y: Fuerza Tensil (MPA).

Figura 12. Micrografías de superficie a una magnificación de 1000x: a) mezcla 75/25 (PET/LDPE) sin compatibilizante, b) mezcla compatibilizada: 1-75C90/1, c) mezcla compatibilizada 5-75C90/5, d) mezcla compatibilizada: 3-75C70/1, e) mezcla compatibilizada: 7-75C70/5.

Figura 13. Micrografías de superficie a una amplificación de 1000x: a) mezcla 25/75 (PET/LDPE) sin compatibilizante, b) mezcla compatibilizada: 2-25C90/1, c) mezcla compatibilizada 6-25C90/5, d) mezcla compatibilizada: 4-25C70/1, e) mezcla compatibilizada: 8-25C70/5.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El propósito de la presente invención es proveer un método para reciclar materiales poliméricos generalmente considerados como desechables, sin la necesidad de un paso de pretratamiento complejo, dado que los pasos de pretratamiento consumen tiempo, recursos humanos y necesitan equipo especializado. Así, la presente invención provee un método para obtener un material polimérico con alto valor comercial y buenas propiedades mecánicas por medio de un proceso económicamente factible.

La presente invención está relacionada con reciclaje de polímeros plásticos. Esto es llevado a cabo utilizando un compatibilizante. De acuerdo con la presente invención, se debe entender que un compatibilizante es un polímero

con grupos funcionales y/o una estructura química capaz de interactuar física o químicamente con un polímero en mezclas para propósitos de reciclaje. El compatibilizante está basada en una red interpenetrada polimérica (IPN). En este sentido, el término "red interpenetrada polimérica" (IPN) debe entenderse bajo el alcance de la presente invención como la combinación de dos polímeros, mezclados y sintetizados en la presencia inmediata de uno a otro formando una red. Tal IPN debe interactuar con polímeros reciclables como poliolefinas y poliesteres.

El compatibilizante comprende un elastómero termoplástico (TPE) seleccionado, pero no limitado a un grupo que consiste de: SBS: estireno-butadieno-estireno, SEBS: estireno-etileno-butadieno-estireno, EPR: hule etileno-propileno, EO:etileno-octeno, EB: etileno-butadieno, TPU: elastómero termoplástico de poliuretano; TPO: olefina termoplástica, SEPS: estireno-etileno-propileno-estireno, PHB: polihidroxibutirato, TPC-ET: elastómero poliéster termoplástico, o mezclas de los mismos.

Adicionalmente, dicho compatibilizante comprende al menos un componente adicional seleccionado, pero no limitado a: alcohol polivinílico PVOH, PVA, o PVA1), poliacrilamida, poliacrilato de sodio, copolímero de tileno anhídrido malico, polivinil butiral (PVB), polivinil formal (PVF), nitrato de polivinilo (PVN), polivinil acetato, óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato (PMMA), emulsión de poliacrilato, copolímero de emulsión adhesiva de acetato de vinilo, poliacrilamida, polivinilacetato, poli(metil metacrilato), poli (butilacrilato), polimetacrilamida, poli (N-metilacrilamida), poli (N,N-dietilacrilamida), poli (N,N-dietil metacrilamida), poliacrilonitrilo, poli(vinilformato), poli (vinilpropionato), poli(ácido metacrilico), poli (ácido vinil benzoico), poli (ácido isopropenilbenzoico), poli(acido crotónico), poli (ácido sórbico), poli (ácido glutónico), poli (ácido β-estiril acrílico) o poli (ácido acrílico) (PAA), o mezclas de los mismos.

Dicho compatibilizante es útil para reciclar polímeros plásticos tales como, pero no limitado a: poliolefinas, elastómeros de poliolefina, poliésteres, resinas poliméricas.

Síntesis del compatibilizante

Como un método para preparar el compatibilizante, pero sin limitar el alcance de la invención, en términos generales, el elastómero termplástico es emulsificado con un componente adicional tal como un surfactante, dicha mezcla es calentada hasta una temperatura adecuada para homogeneizar dicha mezcla y posteriormente se añade un iniciador de polimerización. A continuación, un componente adicional tal como monómero acrílico, es añadido, aumentando la temperatura para promover la polimerización, así obteniendo un compatibilizante en la forma de una IPN.

Por lo tanto, el método para preparar el compatibilizante comprende los pasos de: a) calentar agua con un surfactante; b) añadir un elastómero termoplástico; c) añadir un iniciador y un agente entrecruzante; d) añadir un monómero acrílico.

Dicho elastómero termoplástico se selecciona a partir del grupo que consiste de: SBS: estireno-butadieno-estireno, SEBS: estireno-etileno-butadieno-estireno, EPR: hule etileno-propileno, EO:etileno-octeno, EB: etileno-butadieno, TPU: elastómero termoplástico de poliuretano; TPO: olefina termoplástica, SEPS: estireno-etileno-propileno-estireno, PHB: polihidroxibutirato, TPC-ET: elastómero poliéster termoplástico, o mezclas de los mismos.

Dicho monómero acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste de: alcohol vinílico, acrilato de sodio, vinil butiral, vinil formal, nitrato de vinilo, vinil acetato, óxido de etileno, metilmetacrilato, emulsión de acrilato, emulsión adhesiva de acetato de vinilo, acrilamida, vinilacetato, butilacrilato, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietil metacrilamida, acrilonitrilo, vinilformato, vinilpropionato, ácido metacrilico, ácido vinil benzoico, ácido isopropenilbenzoico, ácido crotónico, ácido

sórbico, ácido glutónico, ácido β-estiril acrílico o ácido acrílico (AA), o mezclas de los mismos.

Como ejemplo de trabajo, la síntesis del compatibilizante fue llevada a cabo en un reactor adecuado, la polimerización del ácido acrílico se llevó a cabo por radicales libres, en emulsión, desarrollado en presencia del elastómero termoplástico disperso en la solución de emulsión utilizando el surfactante. El procedimiento inició calentando agua destilada en el reactor, una vez que se alcanzó una temperatura adecuada el surfactante fue añadido seguido por el elastómero termoplástico (el cual fue disuelto previamente en un solvente orgánico) con agitación. Posteriormente, y una vez que la emulsión fue homogénea, se añadió un iniciador y un agente de entrecruzamiento en una proporción adecuado con respecto al monómero. Finalmente, se añadió el ácido acrílico al medio de reacción. La temperatura se incrementó hasta una temperatura adecuada para promover la polimerización. Se obtuvo una IPN para la combinación de dos polímeros en una forma de red, en donde los componentes fueron mezclados y sintetizados en la presencia inmediata de uno y otro.

Por otro lado, los materiales utilizados para las mezclas poliméricas pueden ser obtenidos a partir de residuos plásticos. Por ejemplo, las poliolefinas, elastómeros de poliolefina, poliamidas, poliésteres o resinas poliméricas son adecuadas para propósitos de reciclaje, pero generalmente son difíciles de mezclar entre ellas. Por lo tanto, utilizando el compatibilizante de la presente invención, dicho tipo de plásticos pueden ser mezclados y por ejemplo ser reciclados para nuevas aplicaciones con adecuadas propiedades térmicas y mecánicas y aún con mejor adhesión interfacial.

El método para reciclar polímeros plásticos, comprende poner en contacto al compatibilizante con uno o más polímeros plásticos reciclables en condiciones adecuadas para su mezcla, principalmente por un proceso de extrusión.

Para mezclar dicho tipo de plásticos, los materiales plásticos reciclables deben ser divididos en pedazos pequeños, mezclados con el compatibilizante y calentado a una temperatura adecuada para fundir dicha mezcla y llevar a cabo su procesamiento, por ejemplo por extrusión. Posteriormente, la mezcla fundida y extruida es peletizada y está lista para reusarse. Por lo tanto, se ha formado una mezcla polimérica, que comprende el compatibilizante de la presente invención y uno o más polímeros plásticos reciclables. Dicha mezcla polimérica tiene buenas propiedades mecánicas y es adecuada para preparar nuevos materiales reciclados.

Como un ejemplo de trabajo, sin limitar el alcance de la invención, los plásticos reciclables para ser mezclados pueden ser PET/LDPE, PP/PET o cualquier otra mezcla poliolefina/poliolefina, poliéster/poliéster o poliolefina/poliéster.

Los siguientes ejemplos deber ser considerados como modalidades preferidas de la invención, sin limitar su alcance.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Síntesis del compatibilizante.

El compatibilizante fue sintetizado en un reactor de vidrio de 500 ml. La polimerización del ácido acrílico fue llevada a cabo por radicales libres en una solución acuosa. Se calentó agua destilada hasta 65°C en el reactor de vidrio, una vez que esta temperatura fue alcanzada, se añadió el surfactante seguido del SEPS (el cual fue previamente disuelto en tolueno con una concentración de 20% p/p) (TPE) con agitación. Así, la interacción entre el TPE y el ácido acrílico es posible en la interfase entre el surfactante con contiene TPE y el ácido acrílico, generando un TPE embebido en el poli(ácido acrílico). Posteriormente, una vez que la emulsión fue homogeneizada a 65°C, se añadió Vazo64 (1% p/p en relación al monómero) y un minuto después se añadió el agente de entrecruzamiento, la metilenbisacrilamida (0.65% p/p en relación al monómero). Entonces, se añadió ácido acrílico al medio de

reacción. La temperatura se aumentó a 72°C para promover la polimerización. Así, se obtuvo una IPN, en donde el poli(ácido acrílico), en una concentración de 70-90% p/p, fue sintetizado en presencia inmediata de un copolímero tribloque de estireno-etileno-propileno-estireno, a un 10-30% p/p, respectivamente.

Ejemplo 2. Mezcla PP/PET/compatibilizante

Para este ejemplo ilustrativo, se utilizaron pastillas de PET reciclado y PP reciclado. El compatibilizante fue sintetizado como en el Ejemplo 1. La IPN fue sintetizada utilizando, azo-isobutironitrilo, elastómero termoplástico, tolueno, ácido acrílico, surfactante y agua destilada.

Las pastillas de PET y PP y el compatibilizantes fueron secadas a 100°C por un día en un horno. Posteriormente las pastillas de PET fueron mezcladas con las pastillas de PP en un mezclador tipo DSM Xplore Micro 15 cc. La velocidad del husillo fue de 250 rpm, la temperatura fue de 250°C y el tiempo de retención fue de tres minutos, las condiciones fueron determinadas de acuerdo a los mejores resultados de pruebas de tiempo de retención previas con 2, 3, 5 y 8 minutos, a temperaturas de 210, 240, 250 y 260 °C. La tabla 1 muestra las proporciones de los componentes de las mezclas.

Tabla 1: Composición de mezclas PET/PP.

Mezcla	Identificación	PET (% p/p)	PP (% p/p)	Compatibilizante (% p/p)
1	25/75/0	25.00	75.00	0.00
2	25/75/1	24.75	74.25	1.00
3	25/75/3	24.25	72.75	3.00
4	25/75/5	23.75	71.25	5.00
5	50/50/0	50.00	50.00	0.00
6	50/50/1	49.50	49.50	1.00
7	50/50/3	48.50	48.50	3.00

8	50/50/5	47.50	47.50	5.00
9	75/25/0	75.00	25.00	0.00
10	75/25/1	74.25	24.75	1.00
11	75/25/3	72.75	24.25	3.00
12	75/25/5	71.25	23.75	5.00

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF). Con respecto al análisis por espectroscopía de infrarrojo, en mezclas con 75 y 50 % en peso de PP, las bandas de infrarrojo no varían con un contenido mayor de compatibilizante debido a que las interacciones son de tipo secundario, por ejemplo, el grupo hidroxilo del poli(ácido acrílico) y el grupo carbonilo del PET forman puentes de hidrógeno. Sin embargo, a frecuencias cercanas a 573 cm^{-1} asociadas con éteres alifáticos (R-O-R) y a 1250 cm^{-1} correspondiente a enlaces C-O, el cual ha aumentado y el movimiento del número de onda el cual sugiere que ocurre una transesterificación o una alcoholisis entre los grupos funcionales del poli(ácido acrílico) del compatibilizante y la generación de estructuras del PET con los grupos éter de éste. La figura 1 muestra el espectro EITF de las mezclas 75/25 (PET/PP), con diferentes porcentajes de compatibilizante.

Propiedades termomecánicas dinámicas (Análisis DMTA).

En el análisis DMTA, la respuesta mecánica de un material viscoelástico es estudiada como una función de temperatura y tiempo, mientras que es sujeto a una tensión sinusoidal. El espectro DMTA en mezclas puede proveer información del grado de interacción polímero-compatibilizante y la interfase de la mezcla. En la Tabla 2 se muestran los valores de tan δ, E´ y E´´ para cada mezcla a diferente concentración de compatibilizante. La Tan δ es la relación del módulo viscoso (E´´) con el módulo elástico (E´). La Tan δ es la medida de la capacidad de amortiguamiento del material. Como se puede observar, la adición del compatibilizante en las muestras genera

modificaciones estructurales en la mezcla polimérica, la cual son reflejados en las variaciones de los valores de los módulos E' y E''.

Tabla 2: Resultados del análisis DMTA.

	PP			PET		
Mezcla	**Tan δ**	**E´**	**E´´**	**Tan δ**	**E´**	**E´´**
1- 25/75/0	0.058	5.96E+08	3.47E+07	0.097	1.28E+08	1.24E+07
2- 25/75/1	0.071	6.26E+08	4.44E+07	0.095	1.55E+08	1.47E+07
3-25/75/3	0.071	6.35E+08	4.52E+07	0.094	1.47E+08	1.38E+07
4- 25/75/5	0.063	6.81E+08	4.29E+07	0.087	1.68E+08	1.46E+07
5-50/50/0	0.058	6.37E+08	3.70E+07	0.112	1.65E+08	1.85E+07
6-50/50/1	0.064	7.02E+08	4.48E+07	0.108	1.97E+08	2.13E+07
7-50/50/3	0.062	7.29E+08	4.54E+07	0.109	2.41E+08	2.62E+07
8-50/50/5	0.054	5.89E+08	3.17E+07	0.102	1.70E+08	1.73E+07
9-75/25/0	0.055	5.06E+08	2.76E+07	0.133	1.65E+08	2.20E+07
10-75/25/1	0.049	7.98E+08	3.88E+07	0.140	2.09E+08	2.93E+07
11-75/25/3	0.057	7.20E+08	4.11E+07	0.134	2.31E+08	3.09E+07
12-75/25/5	0.054	7.22E+08	3.92E+07	0.126	2.04E+08	2.57E+07

El área de estudio está localizada entre -30 y 50°C lo cual corresponde a la zona de transición vítrea de la mezcla. En mezclas con 35 y 50% en peso de PET, el comportamiento de mezclado estuvo dominado por la fase continua de PP. Adicionalmente, conforme aumenta la temperatura, el PP muestra un comportamiento elastomérico y la contribución del dominio de PET en el módulo elástico es más notable.

Las muestras compatibilizadas tienen un mayor módulo elástico. El aumento de E' indica una mayor interacción entre PET y PP inducido por el compatibilizante. Es claro que el aumento en la magnitud del módulo viscoso (E'') de las mezclas compatibilizadas con 1 a 3 % en peso de compatibilizante, con respecto a aquellas sin compatibilizante, puede ser debido a un efecto plastificante por acción del compatibilizante. Sin

embargo, para la mezcla con 5% en peso de compatibilizante, el módulo viscoso disminuye y hay un aumento en la rigidez del material. La figura 2 muestra el comportamiento viscoelástico de las mezclas con fase continua de PET.

El efecto de la concentración del compatibilizante en la muestra es claro, dado que cuando se añade 1% en peso de la IPN, se muestra un incremento en E' y E'', de tal manera que mientras hay un refuerzo, el módulo viscoso también incrementa el efecto del acoplamiento del compatibilizante. Sin embargo, el aumento en la concentración del compatibilizante al 3% en peso, la fase viscosa permanece constante mientras que el módulo elástico tiene valores mayores. El incremento en el módulo elástico (E') implica un aumento en la capacidad del material para recuperarse después de la aplicación de estrés y es un resultado de una mejor interacción entre los dos polímeros. Esto involucra que hay una menor tensión interfacial entre las fases de la mezcla debido a una continuidad de la estructura dada por la acción del compatibilizante.

Finalmente, en la mezcla con 5% en peso produce un buen módulo elástico, sin embargo, a pesar del aumento en la cantidad de compatibilizante, no se presenta un aumento en la viscosidad de la mezcla, por lo que se puede concluir que la fase de mezclado continua de PET, interactúa apropiadamente con el 70% en peso de poli(ácido acrílico) del compatibilizante. Por el otro lado, la presencia de TPE en un 30% en peso en el compatibilizante, interactúa con la fase dispersada de PP.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas analizadas por DSC para los componentes puros y las mezclas están resumidas en la Tabla 3. La Tm del PET puro es 238.4°C, y 156.1°C para el caso de PP.

El grado de cristalinidad de los componentes en las mezclas poliméricas fue calculado para la relación del calor de fusión (ΔH_m) de la muestra, observada

en el segundo ciclo de calentamiento, y el ΔH_m del polímero 100% cristalino (136 J/g PET y 189 J/g para PP).

Tabla 3: Comportamiento térmico de las mezclas.

		PP			PET		
Mezclas	**PET/PP/ Comp**	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**% cristalinidad**	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**% cristalinidad**
PP	0/100/0	156.1	87.9	53.4			
PET	100/0/0	-	-	-	238.4	43.9	29.6
1	25/75/0	156.7	77.7	47.2	234.4	5.9	3.6
2	25/75/1	156.9	70.2	42.6	235.6	5.9	3.6
3	25/75/3	157.9	85.0	51.6	235.3	7.2	4.4
4	25/75/5	158.9	84.0	50.9	232.4	6.9	4.2
5	50/50/0	155.4	58.3	35.4	235.6	13.9	8.4
6	50/50/1	158.4	56.8	34.5	237.8	14.0	8.5
7	50/50/3	156.2	60.1	36.4	235.4	14.0	8.5
8	50/50/5	158.8	54.9	33.3	234.7	13.6	8.2
9	75/25/0	156.5	41.6	25.3	238.1	20.5	12.5
10	75/25/1	155.7	35.9	21.7	238.4	21.9	13.3
11	75/25/3	154.6	38.4	23.3	236.5	23.1	14.0
12	75/25/5	156.3	36.6	22.2	235.0	23.0	13.9

Con relación al comportamiento térmico de las mezclas con 75% en peso de PP (mezclas 1 a 4), el punto de fusión (Tm) del PP en la mezcla sin compatibilizante (mezcla 1) es similar al PP puro debido a la falta de interacción de la matriz con la fase dispersadan embargo la Tm del PET muestra un decremento mientras está en menor proporción en la mezcla. La Tm del PET en las mezclas 2, 3 y 4 con diferente cantidad de compatibilizante mostraron un comportamiento característico de una mezcla compatibilizada, que corresponde a un decremento de la Tm de PET, mientras que la Tm de PP

tiende a aumentar, lo cual implica que hay una mejor interacción entre los componentes de la mezcla.

En términos de la cristalinidad del material, la adición de 1% en peso de compatibilizante disminuye el grado de cristalinidad (χ_c) de la muestra, sin embargo con la adición de 3 a 5 % de compatibilizante, las mezclas muestran un aumento en el grado de cristalinidad de ambos componentes, de tal forma que el compatibilizante puede estar actuando como un agente nucleante de cristales de ambos polímeros, por lo tanto mejorando la regularidad de la mezcla.

Las mezclas con 50% en peso de PP (mezclas 5 a 8) muestran un comportamiento similar que las muestras antes descritas. Para este caso, dada las proporciones de los polímeros, las temperaturas de fusión de los dos componentes tienen a aproximarse, debido a que las interacciones en la mezcla han sido mejoradas por la acción del compatibilizante. En el caso de la Tm del PET, ésta disminuye pero no cambia su cristalinidad al aumentar la concentración del compatibilizante. La Tm del PP se incrementa ligeramente con la adición del compatibilizante, lo cual se puede deber a que los enlaces entre el PAA y el PET son bastantes, de tal forma que la suma de las fuerzas es alta y es por lo tanto la fusión ocurre a mayores temperaturas. Cuando la relación de PET/PP está en las mismas proporciones, no hay cambios significativos en el grado de cristalinidad de cada componente, a pesar del incremento de la concentración del compatibilizante, lo cual indica una buena relación en la mezcla.

Como se muestra en la figura 3, en las mezclas con PET como matrizcontinua, la Tm de la fase dispersada es similar a aquella de PP solo, mientras que la temperatura de fusión del PET tiene un decremento al aumentar la cantidad de compatibilizante, esto es debido posiblemente a que el PP en la matriz de PET se empieza a fundir a menores temperaturas, debido a la interacción entre las fases por la adición del compatibilizante, y el movimiento molecular promueve que la fase continua inicie la fusión a temperaturas menores. El

porcentaje de cristalinidad de la fase dispersa no se altera; sin embargo, la matriz tiene un mayor grado de cristalinidad del compatibilizante promovido por la acción del compatibilizante.

En general se observa que la Tm de la fase continua cambia conforme la Tm de la fase dispersa tiende a permanecer constante. El porcentaje de cristalinidad se incrementa con la adición del compatibilizante, debido a que éste podría estar generando puntos de nucleación debido a la compatibilización. El PET mostró un comportamiento de fusión doble, en el cual ciertos cristales empiezan a fundirse, y las cadenas no ligadas parcialmente fundidas promueven la recristalización local, resultando en cristales secundarios que se funden a mayor temperatura.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las mezclas fue examinada por SEM. La tabla 4 muestra los valores de D_n, D_w y PDI de las mezclas.

Tabla 4. Parámetros morfológicos de las mezclas PET/PP con y sin compatibilizante

Mezclas	D_n (μm)	D_w (μm)	PDI
1	10	13	1
2	3	4	2
3	2	4	2
4	4	6	2
5	9	24	3
6	6	24	4
7	2	4	1
8	4	6	2
9	6	7	1
10	5	5	1
11	3	5	2
12	1	3	3

Los efectos del compatibilizante en las mezclas con 75% en peso de PP pueden ser observados al comparar la morfología mostrada en la Figura 4. La imagen claramente muestra el efecto del compatibilizante en mezclas (25/75 % en peso PET/PP), en donde la muestra sin compatibilizante (imagen a) muestra una mayor separación entre la matriz y la fase dispersada. Las partículas de PET fueron grandes, con un diámetro promedio de 10 μm, y sin interacción visible con la PP de la matriz debido a su incompatibilidad. Sin embargo, con 1 y 3 % en peso de compatibilizante (imagen b y c, respectivamente) se muestra un incremento en la interacción de los componentes de la mezcla, lo cual es reflejado en un decremento en el diámetro promedio de la partícula (3 μm y 2 μm), adherencia incrementada de las partículas de la matriz de PET y una superficie más homogénea.

La concentración del compatibilizante (en el caso con 1 a 3 % en peso) corresponde aproximadamente a la cantidad de copolímero requerida para saturar la interface, y en estas condiciones la reducción del tamaño de partícula es debida a la supresión de coalescencia. Por otro lado, en la imagen d, la adición de 5 % en peso de compatibilizante promueve la generación de partículas dispersadas ligeramente mayores (4 μm). Esta es una clara evidencia de que el compatibilizante está promoviendo una reducción en la tensión interfacial y una mejor adhesión entre los componentes de las mezclas. Las micrografías de las mezclas compatibilizadas muestran una adhesión mejorada entre las dos fases, aún con bajo IPN y las dimensiones de las partículas son menores. Este comportamiento también puede ser observado en la siguiente figura 5 para mezclas con una relación de 50/50% en peso.

Para las mezclas con 50% en peso de PET, la figura 5 en el cuadro a), corresponde a la mezcla sin compatibilizante mostrando partículas grandes con un diámetro promedio de 9 μm. La mezcla con 3% en peso de compatibilizante (imagen c) tiene una mejor adhesión interfacial y morfología con partículas con un tamaño promedio de 2 μm en contraste con la mezcla sin compatibilizante, y con mezclas con 1 y 5 % en peso de IPN (4 y 6 μm,

respectivamente). Cuando se aumenta la proporción de compatibilizante en la mezcla, es posible que parte del compatibilizante sea combinado con el PP y con la fase PET en forma de micelas resultando en partículas más grandes.

Finalmente en la Figura 6 se muestra el análisis por microscopía electrónica de barrido de mezclas con fase continua de PET. La mezcla no compatibilizada 75/25 (PET/PP) (imagen a), muestra los cráteres de PP en la matriz de PET, lo cual es común para una interacción interfacial pobre. Sin embargo, el diámetro de partícula promedio obtenido fue de 6 μm, lo cual muestra que estas proporciones producen una buena interacción de los componentes de las mezclas sin importar su incompatibilidad. La reducción en el tamaño del dominio, el cual es menor en las muestras compatibilizadas principalmente conteniendo un 5% de compatibilizante en la mezcla (imagen d), la cual muestra un cambio drástico en la morfología obteniendo una morfología D_n homogénea de 1 μm en comparación con mezclas que contienen 1 y 3% de compatibilizante correspondiendo a las imágenes 5 b y 5 c respectivamente con el tamaño de partícula promedio de 5 y 3 μm respectivamente. Esto es un resultado de la interacción y adhesión entre el PET y el PAA del compatibilizante debido a interacciones dipolo-dipolo intermoleculares entre el oxígeno presente en los grupos carbonilos del poli(ácido acrílico) y el hidrógeno en el grupo hidroxilo del PET, así como la posible ocurrencia de reacciones de alcoholisis o reacciones de transesterificación.

Como resultado, un análisis de rayos infrarrojos mostró interacciones moleculares entre las mezclas PET/PP/compatibilizante, pero no en mezclas sin compatibilizante. Más aún, en las pruebas mecánicas, el contenido de PET reforzó las propiedades del material final de acuerdo a los valores observados del módulo de Young.

Estos resultado confirman que el compatibilizante de la presente invención es útil para favorecer las interacciones entre polímeros, en este caso particular

pero no limitante, de PET y PP, incrementando sus propiedades mecánicas y por lo tanto, útil como un material reciclado para diversas aplicaciones.

EJEMPLO 3. Mezcla PET/LDPE/compatibilizante

En el caso del PET, el material fue obtenido a partir de botellas de plástico para bebidas. El polietileno de baja densidad (LDPE) fue obtenido a partir de bolsas molidas de materiales de empaque post-consumidor. El ácido acrílico (99% de pureza) fue adquirido de Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). El compatibilizante fue sintetizado como en el ejemplo 1. El elastómero termoplástico (SEPS), fue provisto por Dynasol SA de CV (Altamira Tamaulipas, México). El azo-isboturionitrilo (Dupont, USA) con el nombre comercial de Vazo64, fue utilizado como iniciador. Un detergente libre de fosfatos disuelto en 30% de agua destilada fue utilizado como surfactante y provisto por HYCEL (Guadalajara, México). El tolueno (98% de pureza) fue obtenido de Baker (NJ, USA). El agua destilada fue obtenida por un sistema de purificación utilizando membranas de ósmosis reversa.

Preparación de la muestra.

Las mezclas de PET y LDPE fueron obtenidas considerando los siguientes factores: relación PET/LDPE, formulación del compatibilizante, y concentración de compatibilizante en las mezclas. También, se obtuvieron mezclas control (sin compatibilizante) y mezclas de referencia (con compatibilizante comercial, un polietileno injertado con anhídrido maléico), para contrastar el resultado con muestras que contienen el nuevo compatibilizante. El total de número de muestras es resumido en la Tabla 5.

Tabla 5. Mezclas de PET/LDPE, con y sin compatibilizante.

Mezcla	Identificación	PET (% p/p)	LDPE (% p/p)	Tipo de Compatibilizante	Relación PAA/SEPS (% p/p)	Concentración de Compatibilizante (% p/p)
1	1-75C90/1	74.25	24.75	IPN	90/10	1.00
2	2-25C90/1	24.75	74.25	IPN	90/10	1.00
3	3-75C70/1	74.25	24.75	IPN	70/30	1.00
4	4-25C70/1	24.75	74.25	IPN	70/30	1.00
5	5-75C90/5	71.25	23.75	IPN	90/10	5.00
6	6-25C90/5	23.75	71.25	IPN	90/10	5.00
7	7-75C70/5	71.25	23.75	IPN	70/30	5.00
8	8-25C70/5	23.75	71.25	IPN	70/30	5.00
9	75/25	75.00	25.00	ninguno	-	-
10	25/75	25.00	75.00	ninguno	-	-
11	MC1	74.25	24.75	PE-g-MA	-	1.00
12	MC2	71.25	23.75	PE-g-MA	-	5.00
13	MC3	24.75	74.25	PE-g-MA	-	1.00
14	MC4	23.75	71.25	PE-g-MA	-	5.00

Las mezclas fueron hechas utilizando un extrusor de doble husillo con un perfil de temperatura de 210 a 270°C. Una vez que se obtuvieron los botones de las mezclas, fueron procesados en una máquina de moldeo por inyección a temperaturas de 240 a 260°C en moldes para pruebas mecánicas bajo ASTM D638 estandarizadas.

Caracterización.

Análisis por espectroscopia infrarroja.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El análisis de espectroscopía infrarrojo de la IPN y las mezclas, con y sin compatibilizante, en diferentes proporciones, fue caracterizado por ATR-IR (Reflectancia Total Atenuada por Infrarrojo) utilizando un espectrómetro Nicolet FTIR-1700 (Thermo, USA), con una ventana de diamante, longitud de onda de 4000-550 cm^{-1}, con 64 barridos por muestra.

La figura 7 muestra el espectro correspondiente al compatibilizante sintetizado a diferentes relaciones de PAA/TPE: 70/30 y 90/10 % p/p. Con respecto a los componentes de la IPN, el elastómero termoplástico exhibe los picos característicos de enlaces sencillos (C-C) cerca de 571 cm^{-1}, en 733 cm^{-1} se observa otro pico para el anillo aromático. Las vibraciones por un torque simétrico (C-H) se presentan a 1376 cm^{-1} y las vibraciones por deformación para > CH_2 se muestran a 1459 cm^{-1}. Finalmente, se muestran dos picos, uno a 2853 cm^{-1} y 2921 cm^{-1} para vibración por tensión (C-H). Por otro lado el PAA presenta los siguientes picos: uno cercano a 603 cm^{-1}, el cual es característico de enlaces sencillos (C-C), otro a 1163 cm^{-1} correspondientes a vibraciones por tensión de enlaces C-O, un pico adicional se observa a 1696 cm^{-1} para el carbonilo (C=O) de ácidos carboxílicos saturados, otro pico a 2360 cm^{-1} para la vibración por tensión (C-H) y finalmente un pico a 2957 cm^{-1} mostrando las vibraciones por tensión (O-H).

Como se puede observar a partir de la Figura 7, hay picos que se sobrelapan correspondiendo a aquellos de los materiales parentales y no se observa la generación de nuevas señales. Lo anterior es indicativo de que no hay una modificación química de los materiales en el compatibilizante, demostrando que de hecho es una red polimérica interpenetrada (IPN). En dicha IPN, las interacciones entre los constituyentes poliméricos es puramente física y por lo tanto los grupos funcionales presentes en el compatibilizante permaneces

libres y son capaces de interactuar con los componentes de la mezcla polimérica.

En el caso del PET, los picos característicos, a partir del análisis FTIR, aparecen en 724 y 872 cm^{-1} correspondiendo a los enlaces C-H de los anillos aromáticos, en 1015 y 1092 cm^{-1} correspondiendo a las vibraciones simétricas por tensión enlaces C-O ester (-COO-), las longitudes de onda a 1239 y 1341 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones asimétricas por tensión de enlaces C-O. Los grupos $-CH_2-$ aparecen en 1453 cm^{-1}. Los picos en los números de onda de 1504 y 1577cm^{-1} están relacionados a enlaces C-C del anillo aromático. En 1714 cm^{-1} el pico corresponde a los grupos carbonilo (>C=O) de la vibración simétrica de éster alifático y en 2917 cm^{-1} la vibración simétrica del grupo CH_2. Con respecto al LDPE, los picos característicos se observan principalmente entre 2960 y 2850 cm^{-1} correspondiendo a la vibración por tensión de los enlaces C-H.

La figura 8 presenta los espectros de las mezclas que contienen 75/25% p/p de PET/LDPE, con la IPN con una relación PAA/TPE de 70/30% p/p, a dos concentraciones diferentes (1 y 5% p/p) y sin compatibilizante. También se muestran los espectros de los elementos puros (PET y LDPE). Se muestra claramente la presencia de los picos característicos de cada compuesto presente en la mezcla, conteniendo o no compatibilizante. Por lo tanto se considera que no hay una interacción química significativa, por reacción, entre los componentes. Sin embargo, pueden ocurrir interacciones secundarias por medio de enlaces de hidrógeno, donde el grupo funcional carbonilo (C=O) y los grupos terminales hidroxilo del PET pueden interactuar con el grupo carboxilo (-COOH) del PAA, dado que la señal del carbonilo a 1714 cm^{-1} es ligeramente más ancha, especialmente con 5% p/p de compatiblizante, lo cual es indicativo de una interacción química distinta como uniones de hidrógeno. Las mezclas que tienen una matriz de LDPE (4-25C70/1 y 8-25C70/5) que usaron el mismo compatibilizante, presentaron un comportamiento similar en el espectro infrarrojo.

Por otro lado, la figura 9 muestra las interacciones posibles entre los componentes y el compatibilizante. Estas interacciones corresponden a la formación de dominios entre el LDPE y el grupo etileno del TPE. Adicionalmente, el grupo carbonilo del PET forma puentes de hidrógeno con el grupo hidroxilo del grupo carboxílico del PAA.

La interacción entre los grupos olefínicos, $-CH_2-$, del TPE y el LDPE son del tipo dispersión, aún cuando el esqueleto o con la ramificación del LDPE. En el caso del TPE se debe señalar que la porción saturada está constituida por estructuras polietileno y polipropileno, dado que la porción del elastómero de origen era poliisopreno.

Las interacciones entre el compatibilizante y el PET suceden por enlaces de hidrógeno, como se ha mencionado. En este caso, es altamente probable que dichas interacciones tomen lugar dado que cada unidad repetitiva del PAA contiene un ácido carboxílico capaz de interactuar con el carbonilo del grupo éster de la molécula de PET, por el hidrógeno del grupo hidroxilo colgante. Adicionalmente, se puede considerar la interacción entre las moléculas de poliestireno localizadas en ambos extremos del TPE y los grupos aromáticos del PET, aún cuando esta última está a lo largo del esqueleto del PET, lo cual dificulta dicha interacción, pero es probable que ocurra. Así el compatibiilizante diseñado y sintetizado tiene una mejor y mayor interacción con el PET y la poliolefina que el compatibilizante donde el anhídrido maléico es injertado en hasta el 5% por peso al polietileno.

Los espectros para las mezclas con PET/LDPE con una relación de 25/75% p/p son mostrados en la Figura 10. El pico del enlace C-O se localiza en 1245 cm^{-1} en las muestras compatibilizadas, que presentaron un cambio a un número de onda más alto (1262 cm^{-1}). Este desplazamiento es debido al efecto de la asociación de puentes de hidrógeno, lo cual confirma las interacciones secundarias entre el compatibilizante y el PAA. Más aun, el pico correspondiente a C=O (asociado al carboxilo y grupo estérico del PET) a 1720 cm^{-1} y la banda de los enlaces C-O, muestra un ligero decremento en la

intensidad de las bandas de absorbancia cuando la concentración de compatibilizante aumenta, de tal forma que se puede deber a un incremento de las interacciones con la mezcla polimérica y el compatibilizante.

Sin embargo, este cambio está solo presente en mezclas con compatibilizante que contiene 90% p/p de PAA, lo cual sugiere que niveles mayores de PAA permiten la generación de este tipo de interacciones, debido a una mayor cantidad de grupos carboxílicos.

Adicionalmente, es notable que un decremento en las bandas C=O y C-O, podría ser debido a una transesterificación o a una substitución del grupo hidroxilo funcional (O-H) presente en el compatilizante PAA y en el éster del grupo alcoxi (RO). Es importante mencionar que el compatibilizante actúa como un emulsificante en la interfase, por lo tanto mejora la interacción entre los componentes de la mezcla.

Análisis Mecánico. Las pruebas de tensión-elongación fueron llevadas a cabo utilizando el equipo INSTRON-33R4467 de acuerdo a la ASTM D638 con una velocidad de 50mm/min, a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 54%.

Las propiedades mecánicas de las mezclas compatibilizadas y no compatibilizadas fueron evaluadas de acuerdo a las pruebas ASTM D638. La figura 11 muestra los resultados de tensión para mezclas con una fase continua de PET (75% p/p). La mezcla sin compatibilizante tiene una mayor elongación al corte, comparada a aquella de PET puro. Esto significa que a concentraciones de LDPE bajas (25% p/p) en la matriz de PET, se lleva a cabo un incremento en la plasticidad del material probablemente debido a un efecto de plastificación por el LDPE. Sin embargo, los componentes en la mezcla tenderán a separarse, con el tiempo, debido a su incompatibilidad.

En el caso de las mezclas compatibilizadas 1-75C90/1 y 5-75C90/5, muestran una mayor elongación y resistencia a la tensión que las mezclas no

compatibilizadas y que las muestras con compatibilizante comercial (MC1 y MC2). La elongación más alta se obtuvo con la mezcla 5-75C90/5, la cual exhibió una elongación 24% mayor que la mezcla sin compatibilizante debido a la alta concentración de PAA en el compatibilizante. En esta mezcla, el compatibilizante puede actuar como un plastificante y dar mayor flexibilidad a la mezcla, junto con una mejor interacción con el PET. Así, la resistencia a la tensión fue mejorada. Adicionalmente, la dureza de las mezclas compatibilizadas con la IPN sintetizada fue mayor que todas las otras muestras, lo cual es indicativo de la mejor interacción entre el LDPE y el PET, dado que se obtuvo una mejor dispersión a lo largo de la matriz de PET, como se mostrará a continuación por microscopía electrónica.

A partir de la Figura 11 (imagen a), se puede observar que las muestras que contienen compatibilizante con 90% p/p de PAA exhiben un incremento significativo de la fuerza de tensión, entre 8.7 y 12.0% mayor que la muestra no compatibilizada. Más aún, se observó que incrementando la concentración del compatibilizante en la mezcla se obtienen mejores resultados debido al aumento en la concentración de PAA en la muestra que genera más interacciones secundarias con el PET, obteniendo una mejor adhesión interfacial.

Las muestras hechas con un compatibilizante que tiene un contenido de PAA menor, 3-75C70/1 y 7-75C70/5, mostradas en la Figura 11 imagen b, exhibieron una menor elongación al corte que aquellas mezclas mostradas en la Figura 11 imagen a, debido a una rigidez incrementada del material generada por la formación de dominios entre el LDPE con el SEPS, porque son químicamente similares formando mayor interacciones del tipo disperso entre el compatibilizante y la mezcla y también el número de interacción entre el PAA y el PET, por sus grupos funcionales, fue reducido, cuando el efecto plastificante fue menor. La mezcla 3-75C70/1 (1% p/p IPN con 70 % p/p PAA) tuvo un incremento 5.9 veces mayor de módulo de Young en comparación con PET puro y 7.9 veces mayor que la mezcla sin compatibilizante. Esto está asociado a las interacciones tipo dispersas entre el SEPS con el LDPE, y

adicionalmente con la afinidad entre los grupos aromáticos del PET, con aquellos del SEPS.

Las mezclas con compatibilizante comercial (MC1 y MC2), en este caso de una matriz de PET continua, tienen un comportamiento menor comparado con las mezclas compatibilizadas con la IPN diseñada y sintetizada en la presente invención, debido a un mayor número de grupos funcionales en el PAA que pueden interactuar con el PET, y comparado con la menor cantidad de MA (1% p/p) presente en el compatibilizante comercial. Así, la cantidad de grupos funcionales presentes en el compatibilizante es importante para mejorar la adhesión interfacial entre los plásticos a ser mezclados. También es importante tener grupos funcionales específicos compatibles con ambos tipos de plásticos, y esto se logra con el compatibilizante de la presente invención.

La Figura 11 imagen c, muestra los resultados de las pruebas mecánicas para muestras con una matriz continua de LDPE (75% p/p), con y sin compatibilizante, mezclas con compatibilizante comercial y LDPE puro. A partir de dicha figura, se puede observar que todas las muestras compatibilizadas exhiben una mayor elongación al corte que la mezcla sin compatibilizante. Asimismo, todas las mezclas compatibilizadas exhiben una mayor fuerza tensil y un mayor módulo de Young que el LDPE puro. Las mezclas con compatibilizante comercial, MC3 y MC4, mostraron un buen comportamiento debido a que el compatibilizante comercial contiene, al menos, 99% p/p de PE, el cual tiene una afinidad química natural por la fase continua de LDPE en la muestra y el anhídrido maléico injertado en el compatibilizante comercial fue capaz de interactuar con el PET. Así, la elongación fue aumentada conforme se incrementaba la concentración de compatibilizante comercial.

La mezcla con el compatibilizante de la presente invención, 6-25C90/5, mostró la mayor elongación al corte (3.3 veces mayor que la mezcla sin compatibilizante). Esto se debe a la buena interacción entre los

componentes, particularmente entre el PAA y el PET. El incremento en la concentración del compatibilizante a 5% p/p generó más interacciones entre estos componentes resultando en una elongación al corte aumentada en comparación con la mezcla con 1% p/p. Nótese que todas las mezclas tuvieron una elongación menor comparada con la muestra de LDPE pura, lo cual fue debido a la presencia de material rígido como el PET en las mezcla. Adicionalmente, el LDPE tiene la habilidad de reorientar las cadenas poliméricas durante el estrés por tensión, pero en el caso de las mezclas con PET, esta propiedad es limitada.

El comportamiento mecánico para las mezclas obtenidas con el compatibilizante basado en IPN de la presente invención, que tiene sólo 70% p/p de PAA, es mostrado en la Figura 11 imagen d. La adición de 25% p/p de PET a la matriz de LDPE conlleva a un aumento en la rigidez, lo cual es reflejado por un incremento en el módulo de Young. Las mezclas compatibilizadas con la IPN de la presente invención tienen un mayor módulo elástico al contrario de la mezcla sin compatibilizante.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis calorimétrico fue llevado a cabo utilizando un equipo DSC Q200 (TA instruments, USA). Se condujo con un perfil de temperaturas de -80°C a 280°C con una velocidad de 10°C/min seguido por un enfriamiento a 30°C a la misma velocidad y seguido por un segundo ciclo en las mismas condiciones.

De acuerdo con los resultados del análisis térmico, la red polimérica interpenetrada (IPN) con dos relaciones de PAA/TPE (70/30 y 90/10% p/p), la temperatura de transición vítrea (Tg) para el elastómero termoplástico (TPE) permanece en ambos tipos de compatibilizante, dicha Tg fue de -58 ± 1 °C. Sin embargo, en el caso del PAA, hay un cambio en la Tg para ambos tipos de IPN (70/30 y 90/10 % p/p PAA/TPE) de aproximadamente 32°C arriba con respecto al valor correspondiente al polímero puro.

Tomando en cuenta la teoría de volumen libre desarrollada por Eyring, donde el movimiento molecular en estado de bloque depende de la presencia de

huecos, o lugares en donde haya vacíos o vacantes. Entonces, el PAA tiene menos espacios vacíos debido a la presencia del TPE, y el movimiento de los segmentos de polímero de PAA es restringida y la Tg aumenta. El cambio de Tg es reflejado solamente en el PAA debido a la diferencia en peso molecular entre ambos polímeros, mientras que el peso molecular del PAA es de aproximadamente 20,000 g/mol y el peso molecular del TPE es aproximadamente de 150,000 g/mol. Por lo tanto, la movilidad del PAA en la IPN es limitada debido a la presencia de TPE el cual es mucho más voluminoso y tiene cadenas poliméricas más largas.

El porcentaje de cristalinidad (χc) para el LDPE y el PET fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\chi_C(wt\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\circ}}$$

Donde la ΔH°_m del PET cristalino es de 119.8 J/g y la ΔH°_m del LDPE es de 293.0 J/g.

A una velocidad de calentamiento de 10°C/min, el PET exhibió una temperatura de fusión (T_m) de 242.6°C y para el LDPE la temperatura de fusión fue detectada a 110.2°C. Las temperaturas de fusión para las mezclas 75/25 y 25/75 % p/p (PET/LDPE) sin compatibilizante fueron muy próximas a la (T_m) de los componentes puros, por ejemplo no hubo cambios significativos debido a la incompatibilidad de los componentes. La tabla 6 muestra los valores de las temperaturas de fusión (T_m), entalpía de fusión (ΔH_m) y el porcentaje de cristalinidad (χ_c) de las mezclas con fase continua de PET, con y sin compatibilizante, así como los componentes de las mezclas.

Tabla 6. Propiedades térmicas de las mezclas PET/LDPE (75/25% p/p) con y sin compatibilizante.

Mezclas	LDPE			PET		
	T_m °C	**ΔH_m J/(g °C)**	**% cristalinidad**	**T_m °C**	**ΔH_m J/(g °C)**	**% cristalinidad**
PET	-	-	-	242.6	34.0	28.4
LDPE	110.2	109.7	37.4	-	-	-
75/25	109.4	16.8	5.7	243.0	25.5	21.3
1-75C90/1	108.9	55.1	18.8	243.8	40.3	33.7
5-75C90/5	108.4	30.6	10.4	242.4	24.9	20.8
3-75C70/1	109.1	48.6	16.6	243.2	32.6	27.2
7-75C70/5	108.4	25.8	8.8	242.7	25.6	21.4

La mezcla 3-75C70/1 tiene dos T_m debido a sus dos componentes, LDPE y PET. La T_m de LDPE, disminuyó 1°C por la adición del compatibilizante y exhibe otra temperatura de fusión a 118.6°C lo cual puede representar un cambio en la estructura regular de la mezcla debido a la presencia del compatibilizante, el cual pudo actuar como un agente de nucleación. La T_m del PET en la mezcla no cambió significativamente. Adicionalmente, la mezcla 7 (75/25 % p/p PET/LDPE) con 5% p/p del compatibilizante (70/10 % p/p PAA/TPE) muestra que la T_m y la entalpía de fusión (ΔH_m) del LDPE disminuyó ligeramente, como consecuencia de las interacciones entre el PET y el LDPE.

La cristalinidad de la fase LDPE fue incrementada con la adición de 1% p/p de compatibilizante de ambos tipos de IPNs, sin embargo la adición de comptibilizante causa una reducción más significativa en la cristalinidad del

LDPE. El comportamiento de la fase continua χ_c del PET, es similar, la cual puede ser afectada por la presencia del compatiblizante y el contenido de grupos funcionales resultando en una movilidad reducida de las cadenas. La formación del copolímero (debido a las reacciones de transesterificación) reduce la flexibilidad de la cadena y destruye la simetría y finalmente disminuye la cristalinidad del PET. Adicionalmente, hubo una disminución del tamaño de las partículas dispersadas de LDPE, y el efecto compatibilizante en la cristalización de PET se vuelve más pronunciada. La ΔH_m en todas las muestras compatibilizadas fue modificada, con respecto a las muestras no compatibilizadas, por la presencia del compatibilizante como un resultado de la interacción apropiada con los dos polímeros en la mezcla.

Se observa un comportamiento similar para el caso de la fase continua de PET en donde las T_m y ΔH_m disminuyeron debido a una concentración aumentada del compatibilizante, lo cual se debe al efecto del compatibilizante que es miscible con la fase LDPE y exhibe reacciones químicas con los grupos funcionales de los grupos de la cadena de PET. El mismo comportamiento fue observado para las mezclas 1-75C90/1 y 5-75C90/5.

La T_m observada para los dos componentes que forman la mezcla polimérica, para las mezclas con matriz de LDPE, se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades térmicas de las mezclas PET/LDPE (25/75% p/p) con y sin compatibilizante.

Mezclas	LDPE			PET		
	T_m °C	**ΔH_m J/g**	**% cristalinidad**	**T_m °C**	**ΔH_m J/g**	**% cristalinidad**
PET				242.6	34.0	28.4
LDPE	110.2	109.7	37.4			
25/75	109.9	81.6	27.9	241.6	8.5	7.1

2-25C90/1	109.4	109.4	37.3	242.3	10.5	8.8
6-25C90/5	108.8	84.2	28.7	240.8	7.2	6.1
4-25C70/1	110.4	118.5	40.4	243.2	12.1	10.1
8-25C70/5	108.6	80.0	27.3	240.4	9.0	7.5

La entalpía de fusión (ΔH_m) y el porcentaje de cristalinidad (χc) disminuyó para el LDPE cuando se añadió PET en la mezcla sin compatibilizante, pero con la adición de 1% p/p del compatibilizante, tanto con 70% o 90% p/p de PAA, la cristalinidad fue incrementada hasta, y mayor que, el porcentaje de LDPE puro. La cristalinidad del LDPE aumentó debido a que el compatibilizante puede estar actuando como un agente de nucleación facilitando la cristalización del LDPE.

Por otro lado, cuando se aumentó la concentración del compatibilizante a 5% p/p, hubo una disminución en el porcentaje de cristalinidad de la matriz. Esto es porque hubo una mayor cantidad de IPN que interactúa en la interfase de la mezcla, lo cual disminuye el grado de perfección de los cristales de LDPE.

Otro indicio de la compatibilidad de la mezcla polimérica, como consecuencia de la acción del compatibilizante de la presente invención, es la presencia de picos de fusión dobles, cuando la masa del polímero cristalizable es dispersado en partículas pequeñas por acción del compatibilizante en una matriz inmiscible y entonces se genera un fenómeno de cristalización fraccionada.

Análisis morfológico

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). El análisis morfológico de las mezclas compatibilizadas, sin compatibilizante y muestras puras fue analizado por SEM utilizando un Microscopio de Barrido Ambiental FEI- QUANTA 200 (FEI Company, USA). Antes del análisis, las muestras fueron sumergidas en

nitrógeno líquido y después fracturadas. Las superficies fracturadas fueron colocadas en una punta de aluminio y cubiertas con nanopartículas de oro. Se utilizó un detector secundario de electrones para observar la interfase en las muestras.

Para determinar el diámetro de partícula de la fase dispersada, se consideraron entre 50 y 100 partículas. El número promedio (D_n) y los diámetros peso promedio (D_w) y el índice de polidispersidad (PDI) fueron determinados utilizando las siguientes ecuaciones.

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$$

$$D_w = \frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i}$$

$$PDI = D_w/D_n$$

La figura 12 muestra las micrografías representativas para las mezclas con la fase continua de PET y la fase dispersada de LDPE, con y sin compatibilizante.

Como se puede observar en la imagen correspondiente a la muestra sin compatibilizante (imagen a), la interacción de la matriz con la fase dispersada es mínima. El tamaño de partícula promedio es de 29 μm, y tiene una baja adhesión interfacial. El tamaño de partícula grande y la falta de adhesión entre la matriz y la fase dispersada, confirma la incompatibilidad de los componentes. En la imagen 12-b donde se añade 1% p/p de compatibilizante con una relación PAA/TPE de 90/10% p/p, se muestra claramente una disminución en el tamaño de partícula de hasta 7 μm de la fase dispersada en la matriz de PET, lo cual es debido a una mejor interacción entre los componentes de la mezcla. Así, una pequeña cantidad de compatibilizante es suficiente para obtener una disminución sustancial en el tamaño de partícula promedio. Se observa claramente en la imagen de la figura 12-c de la mezcla compatibilizada con 5% p/p de compatibilizante, que las partículas de LDPE dispersadas dentro de la matriz de PET tienen una adhesión interfacial mejorada respecto a la mezcla no compatibilizada. Sin

embargo, el tamaño promedio del dominio de LDPE fue de 12 μm, un tamaño que es mayor que aquel observado con la mezcla con 1% p/p de compatibilizante, lo cual, de acuerdo a las pruebas térmicas y mecánicas, muestra ser una cantidad adecuada para mejorar la continuidad de la mezcla.

Para las imágenes 12-d y 12-e, con 1 y 5% p/p de compatibilizante basado en IPN de la presente invención (PAA/TPE en una relación 70/30% p/p), el tamaño de partícula promedio fue de 10 y 8 μm respectivamente, esto significa que el tamaño de partícula disminuyó a medida de que se añadió una mayor cantidad de compatibilizante. Sin embargo, el diámetro promedio es mayor que aquel obtenido con el compatibilizante basado en IPN que tiene una relación de PAA/TPE de 90/10, con sólo 1% p/p de ésta presente en la mezcla, lo cual muestra que para mezclas con matriz de PET, las interacciones son mayores cuando hay mayor cantidad de PAA en la IPN.

Adicionalmente, la Figura 13 muestra las micrografías de las mezclas con LDPE en fase continua con y sin compatibilizante. En la Figura 13-a, correspondiente a la mezcla sin compatibilizante, se presenta una clara ruptura vítrea debido a la baja interacción interfacial entre los polímeros de la mezcla, conformando una pobre compatibilidad de la fase dispersada de PET en la matriz de LDPE. En contraste, las mezclas compatibilizadas con 1 y 5% p/p del compatibilizante (PAA/TPE en una relación de 90/10 p/p) mostradas en las imágenes 13-b y 13-c, exhiben un cambio marcado en la morfología de la superficie, la cual es más homogénea y se aprecia un componente no esférico, pero se obtiene una morfología tipo fibrosa. Esto puede estar relacionado con el comportamiento mecánico, de hecho, para estas mezclas se obtiene una mayor fuerza de tensión debido al comportamiento plástico por la adición del compatibilizante.

Al comparar las imágenes de las mezclas compatibilizadas con la IPN con 90 y 70% p/p de PAA, se confirma que una mayor cantidad de PAA en el compatibilizante pueda tener un efecto plastificante. Adicionalmente, el

incremento de la concentración de compatibilizante en la mezcla da una mayor fusión entre las fases continuas y dispersadas. Más aún, las imágenes 13-d y 13-e, correspondientes a un compatibilizante con 70% p/p de PAA, mostraron una estructura más rígida y menos de tipo fibroso. De hecho, cuando se aumenta la concentración del compatibilizante, se muestra una gran mejora en la morfología de las fases así como una reducción marcada en la tensión interfacial en comparación con la mezcla no compatibilizada que contiene únicamente 1% de IPN (imagen 13-d). Esto confirma el efecto favorable del compatibilizante en la mezcla. El PET exhibe una buena dispersión en la fase de matriz de LDPE, debido a que los tamaños de partícula son menores. La reducción en el tamaño de partícula dispersada en la presencia de compatibilizante está relacionada con una diminución de la tensión interfacial y a una supresión de coalescencia, lo cual depende de la cantidad de compatibilizante en la mezcla.

En virtud de lo anterior, la presente invención muestra un método para sintetizar un compatibilizante basado en redes poliméricas interpenetradas (IPN), el cual permite tener un gran número de grupos funcionales, porque la naturaleza química del componente, y la afinidad adecuada al poliéster y la poliolefina como el PET, el PP o el LDPE.

El compatibilizante en forma de IPN puede actuar como plastificante en la mezcla de PET y PP ó LDPE, modificando el comportamiento mecánico, dando materiales con una mayor elongación al corte. En general, la fuerza de tensión de las mezclas con el compatibilizante basado en IPN fue mayor que aquellos obtenidos con el compatibilizante comercial.

El compatibilizante de la presente invención tiene un efecto significativo en la morfología de las mezclas poliméricas, mejorando la adhesión interfacial, reduciendo el tamaño de partícula promedio de la fase dispersada y evitando la coalescencia.

NOVEDAD DE LA INVENCIÓN

REIVINDICACIONES

1.- Un compatibilizante, caracterizado porque comprende un elastómero termoplástico y un polímero acrílico, en donde dicho elastómero termoplástico y dicho polímero acrílico forma una red interpenetrada.

2.- El compatibilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el elastómero termoplástico es seleccionado del grupo que consiste de: SBS: estireno-butadieno-estireno, SEBS: estireno-etileno-butadieno-estireno, EPR: hule etileno-propileno, EO:etileno-octeno, EB: etileno-butadieno, TPU: elastómero termoplástico de poliuretano; TPO: olefina termoplástica, SEPS: estireno-etileno-propileno-estireno, PHB: polihidroxibutirato, TPC-ET: elastómero poliéster termoplástico, o mezclas de los mismos.

3.- El compatibilizante de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque el elastómero termoplástico es estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).

4.- El compatibilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho elastómero termoplástico está en una cantidad de 10 a 30% p/p.

5.- El compatibilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho polímero acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste de: alcohol polivinílico (PVOH, PVA, o PVA1), poliacrilamida, poliacrilato de sodio, copolímero de tileno anhídrido malico, polivinil butiral (PVB), polivinil formal (PVF), nitrato de polivinilo (PVN), polivinil acetato, óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato (PMMA), emulsión de poliacrilato, copolímero de emulsión adhesiva de acetato de vinilo, poliacrilamida, polivinilacetato, poli(metil metacrilato), poli (butilacrilato), polimetacrilamida, poli (N-metilacrilamida), poli (N,N-dietilacrilamida), poli (N,N-dietil metacrilamida), poliacrilonitrilo, poli(vinilformato), poli (vinilpropionato), poli(ácido metacrilico), poli (ácido vinil benzoico), poli (ácido

isopropenilbenzoico), poli(acido crotónico),. poli (ácido sórbico), poli (ácido glutónico), poli (ácido β-estiril acrílico) o poli (ácido acrílico) (PAA), o mezclas de los mismos.

6.- El compatibilizante de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque dicho polímero acrílico es poli(ácido acrílico).

7.- El compatibilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho polímero acrílico está en una cantidad de 70 a 90% p/p.

8.- Un método para preparar un compatibilizante, caracterizado porque comprende los pasos de: a) calentar agua con un surfactante; b) añadir un elastómero termoplástico; c) añadir un iniciador y un agente entrecruzante; d) añadir un monómero de acrílico.

9.- El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde dicho elastómero termoplástico es seleccionado del grupo que consiste de: SBS: estireno-butadieno-estireno, SEBS: estireno-etileno-butadieno-estireno, EPR: hule etileno-propileno, EO:etileno-octeno, EB: etileno-butadieno, TPU: elastómero termoplástico de poliuretano; TPO: olefina termoplástica, SEPS: estireno-etileno-propileno-estireno, PHB: polihidroxibutirato, TPC-ET: elastómero poliéster termoplástico, o mezclas de los mismos.

10.- El método de conformidad con la reivindicación 8, dicho elastómero termoplástico está en una cantidad de 10 a 30% p/p.

11.- El método de conformidad con la reivindicación 8, dicho monómero de éster o acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste de: alcohol vinílico, acrilato de sodio, vinil butiral, vinil formal, nitrato de vinilo, vinil acetato, óxido de etileno, metilmetacrilato, emulsión de acrilato, emulsión adhesiva de acetato de vinilo, acrilamida, vinilacetato, butilacrilato, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N,N-dietil metacrilamida, acrilonitrilo, vinilformato, vinilpropionato, ácido metacrilico, ácido vinil benzoico, ácido isopropenilbenzoico, ácido crotónico, ácido

sórbico, ácido glutónico, ácido β-estiril acrílico o ácido acrílico (AA), o mezclas de los mismos.

12.- El método de conformidad con la reivindicación 8, en donde dicho monómero de éster o acrílico está en una cantidad de 70 a 90% p/p.

13.- Un método para reciclar polímeros plásticos, caracterizado porque comprende poner en contacto un compatibilizante como el que se reclama en la reivindicación 1 con uno o más polímeros plásticos reciclables en condiciones efectivas para su mezclado.

14.- Una mezcla polimérica, caracterizada porque comprende un compatibilizante como el que se reclama en la reivindicación 1 y uno o más plásticos reciclables.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se sintetizó un nuevo compatibilizante basado en una red polimérica interpenetrada (IPN), compuesto por un elástómero termoplástico (TPE) y ciertos polímeros con base en ácidos carboxílicos. El compatibilizante es útil en mezclas de ciertos polímeros para su reciclaje.

FIGURA 1.

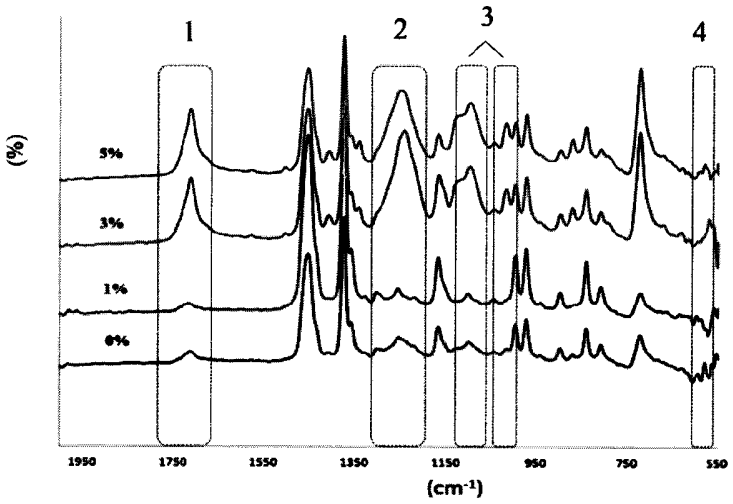

FIGURA 2.

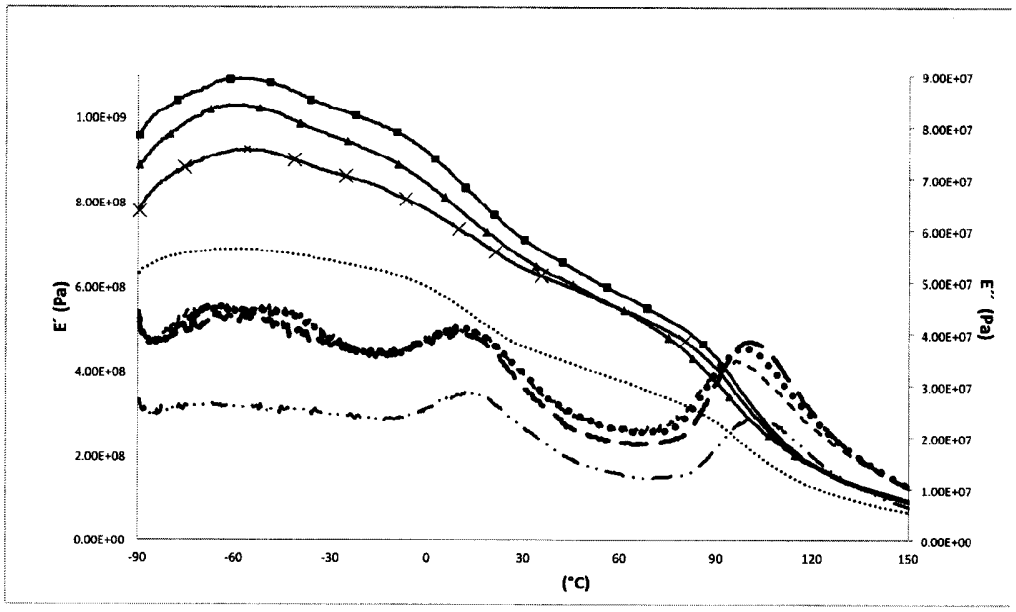

FIGURA 3.

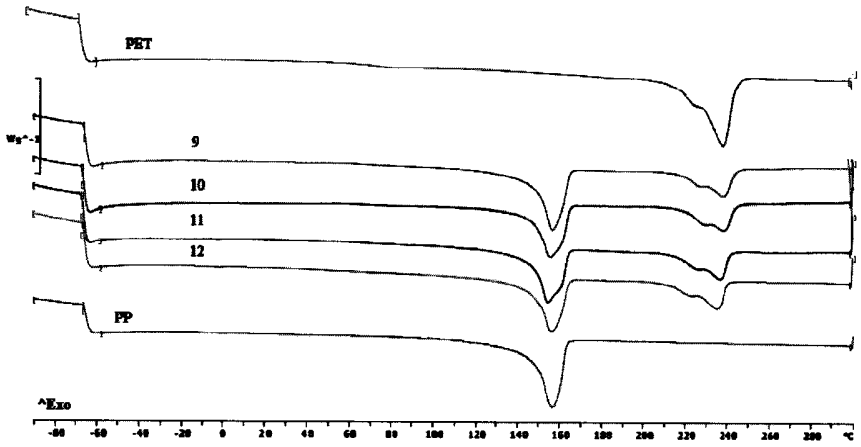

FIGURA 4

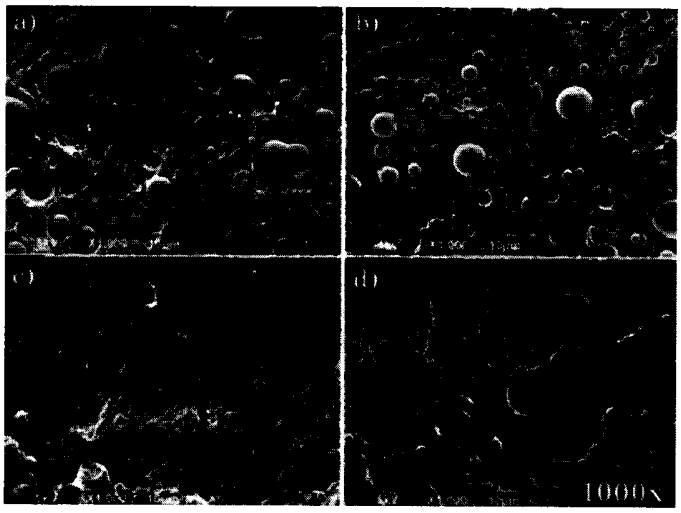

FIGURA 5

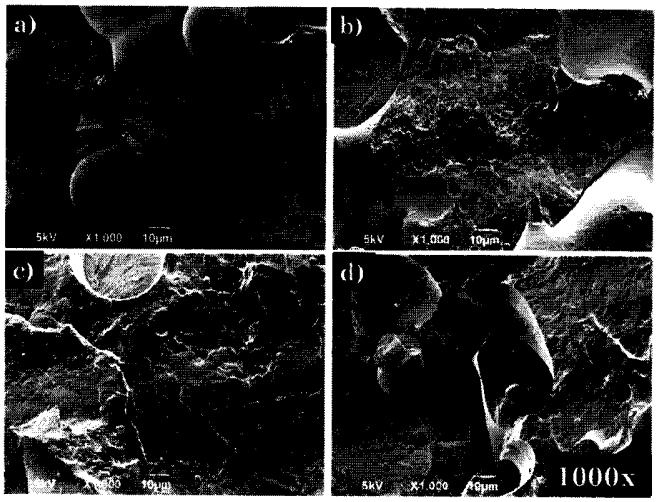

FIGURA 6

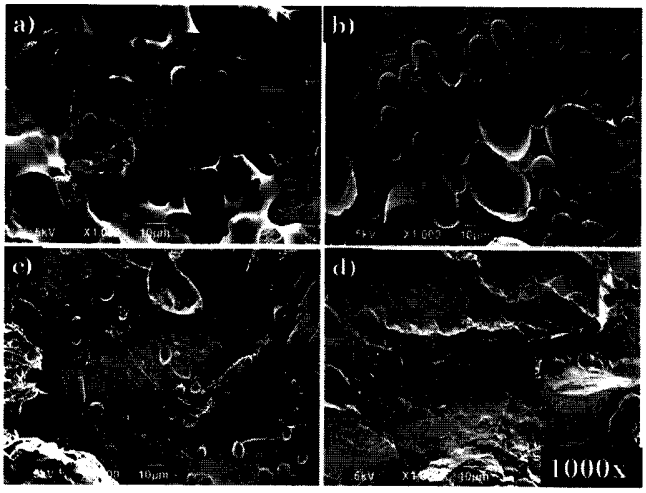

FIGURA 7

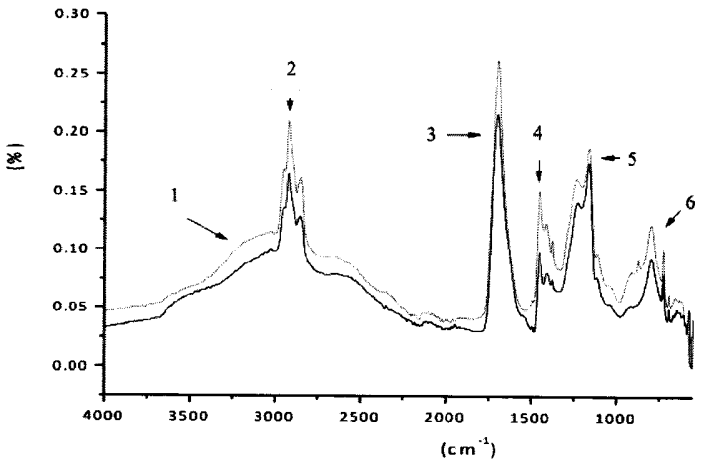

FIGURA 8.

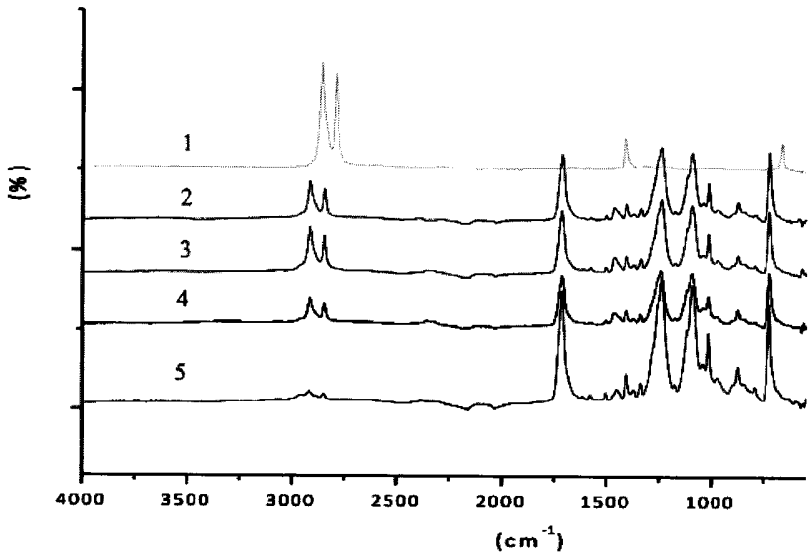

FIGURA 9.

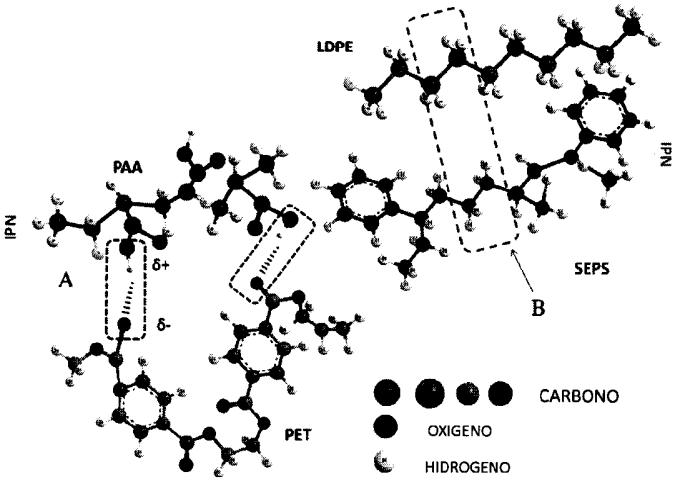

FIGURA 10.

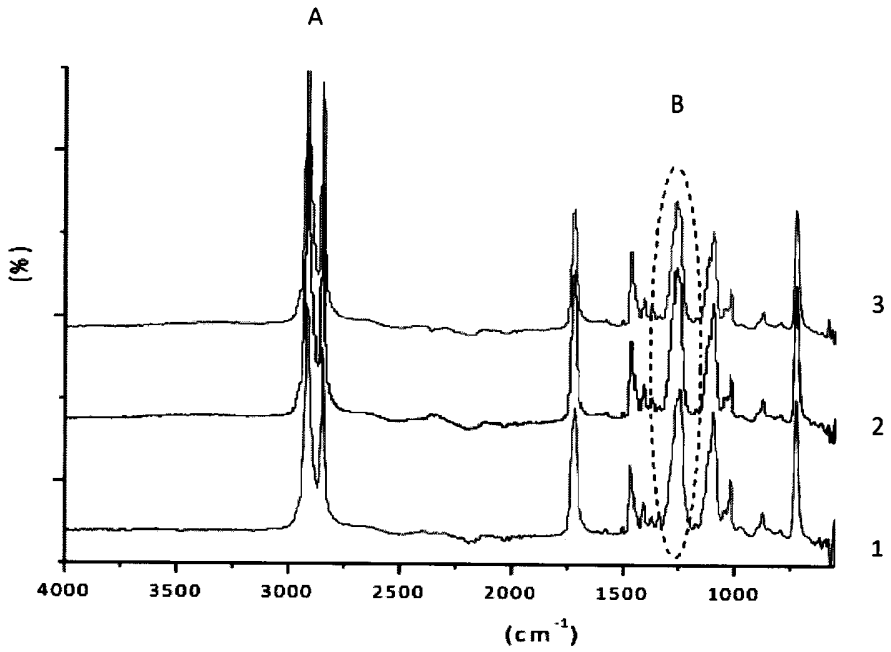

FIGURA 11.

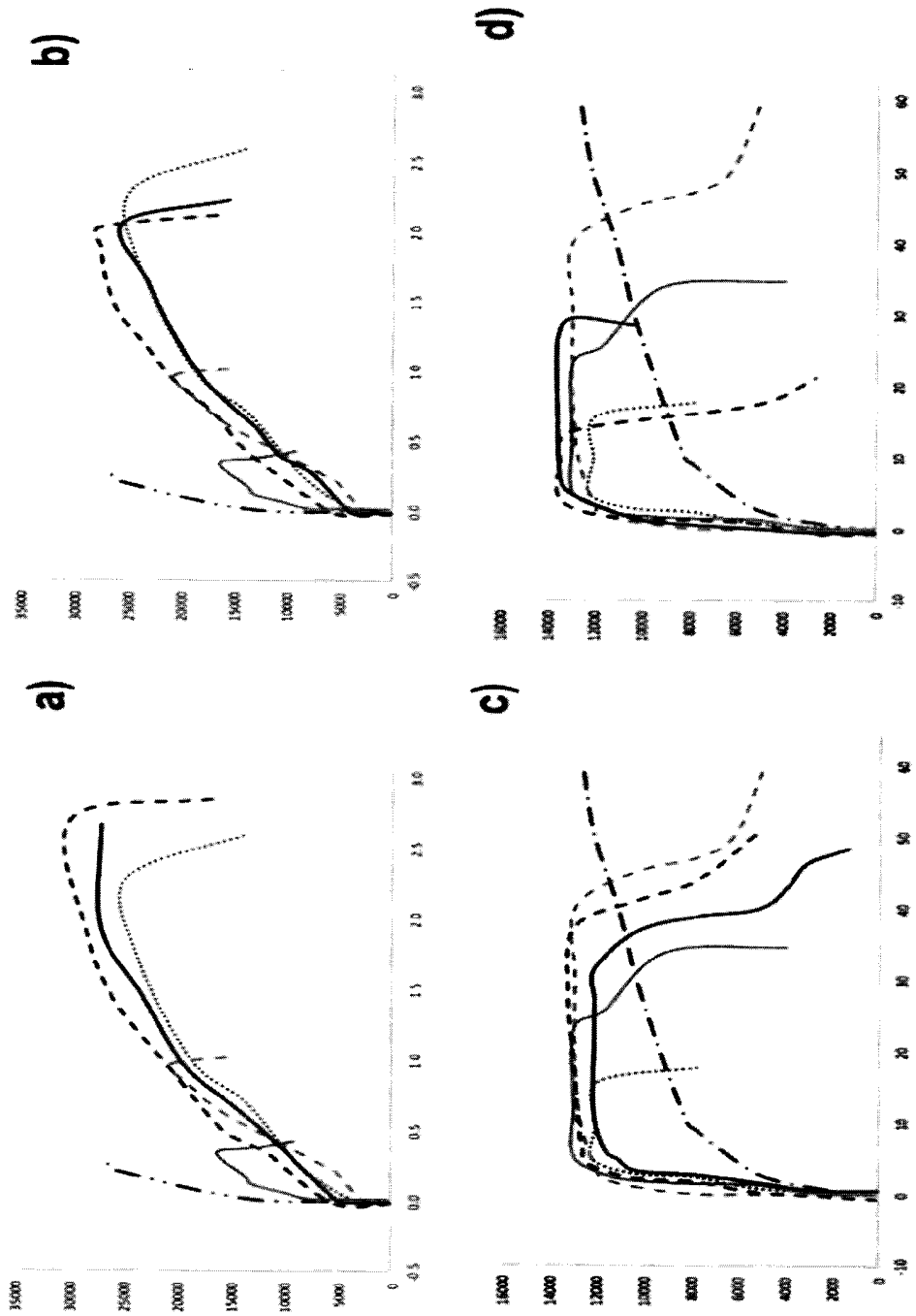

FIGURA 12.

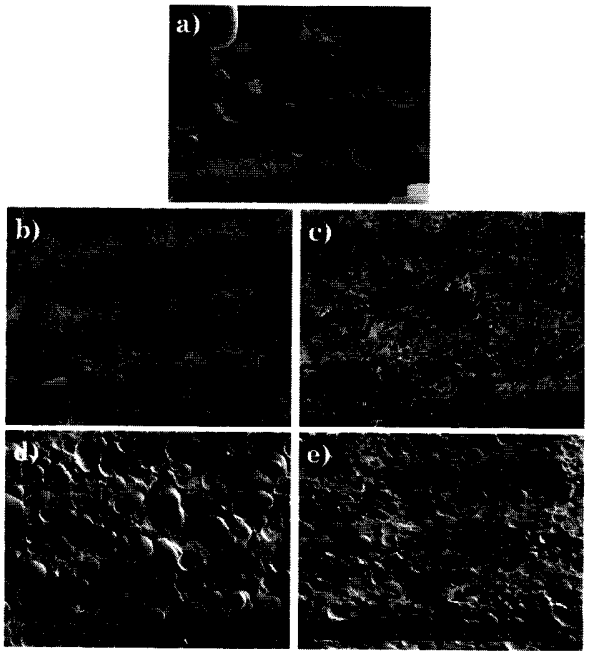
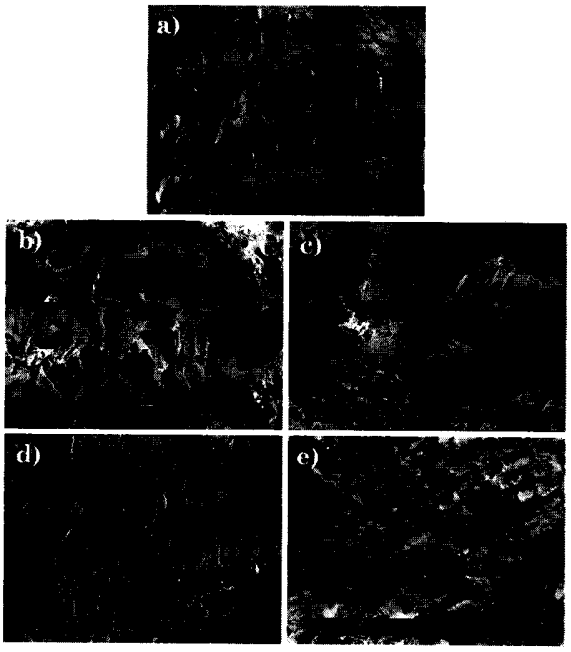
FIGURA 13.