

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 219**

51 Int. Cl.:
C08J 3/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10150497 .5**

96 Fecha de presentación: **12.01.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2343330**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2011**

54 Título: **Mezclas maestras altamente concentradas que incluyen compuestos multifuncionales para el proceso de expansión de poliéster**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.04.2012

73 Titular/es:
**Armacell Enterprise GmbH
Robert-Bosch-Str. 10
48153 Münster, DE**

72 Inventor/es:
Li, Jie

74 Agente/Representante:
Aznárez Urbieto, Pablo

ES 2 378 219 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

Mezclas maestras altamente concentradas que incluyen compuestos multifuncionales para el proceso de expansión de poliéster

5 Actualmente la formación de espuma de poliésteres es una tecnología nueva que se viene aplicando cada vez con mayor frecuencia mediante una extrusión reactiva que comprende actualizar o incrementar el peso molecular y la viscosidad extensional de las resinas de poliéster aromáticas durante el proceso de extrusión. Por tanto, tan sólo se encuentra un número limitado de técnicas anteriores. La limitada técnica anterior ha revelado hasta ahora la aplicación de extensores de cadena, tales como dianhídridos tetracarboxílicos multifuncionales, para mejorar las resinas de poliéster.

10 Por ejemplo, la invención [1] describe extensores de cadena, tales como dianhídridos tetracarboxílicos, en combinación con un antioxidante que comprende grupos terminales fenólicos impedidos estéricamente, además de una oxazolina en la mezcla y la aplicación de tales composiciones.

15 Para reducir o eliminar los problemas de inestabilidad de la extrusión de espumas reactivas, se recomienda la utilización de un concentrado (mezcla maestra), por ejemplo en [1-5], obtenido mediante mezcla por fusión del compuesto multifuncional ramificador/extensor de cadena que incluye un dianhídrido tetracarboxílico y un polímero soporte. El concentrado se mezcla entonces, a determinado nivel, con el poliéster en una extrusora (preferentemente en una extrusora de doble tornillo) para obtener una resina de poliéster aromática expandida en un proceso estable.

20 Sin embargo, el punto de fusión de algunos de los ingredientes extensores de cadena empleados es inferior al de los materiales soporte o está por debajo o dentro del rango de temperaturas del proceso de preparación. Un listado de estos ingredientes utilizados en los ejemplos [1-5] se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1 Punto de fusión de ingredientes

Ingrediente	Punto de fusión (°C)
PMDA	286,0 - 287,5
Irganox 1330 / Ethanox 330	240,0 - 245,0
Irganox 1010	110,0 - 125,0
1,3-PBO	145,0 - 147,0

25 Debido al hecho de que los ingredientes pueden estar ya al menos parcialmente fundidos durante el proceso de preparación de los concentrados, la producción de estas mezclas maestras es difícil, si no imposible. La eficacia de los concentrados obtenidos puede deteriorarse debido a reacciones químicas no deseadas durante su producción. Por otra parte, la selección de materiales de soporte inapropiados puede conducir a problemas en la producción o incluso a que ésta se vea interrumpida por la extrusión reactiva de espuma.

30 El documento [2] describe un concentrado que comprende PET como material de soporte y dianhídrido piromelítico como compuesto multifuncional a utilizar en el proceso de extrusión reactiva de la formación de espuma de PET. El concentrado se obtiene por la mezcla del PMDA en PET fundido a temperaturas tan altas como de 280-300°C, considerando que la ramificación molecular del PET y la formación de gel se producen durante este proceso de mezcla por fusión. La alta temperatura de procesamiento necesaria para elaborar el ingrediente puede provocar la sublimación del PMDA en el cabezal de la extrusora. Tales problemas hacen que el proceso de formación de espuma sea inestable y que la calidad de la espuma sea poco consistente.

35 Igualmente, la aplicación de PC como material de soporte, tal como se describe en [4], conlleva los problemas citados anteriormente: se produce una ramificación molecular del policarbonato y la formación de gel. La sublimación del PMDA debido a las altas temperaturas de procesamiento, además de problemas de pegajosidad del PC, es inevitable en el cabezal de la extrusora. Se ha descubierto que un concentrado que contiene PC como material de soporte no es capaz de facilitar un proceso en continuo estable de formación de espuma. Además, la estructura celular de los productos espumosos producidos no es uniforme en la gran mayoría de los casos.

40 De acuerdo con el documento [3], se obtiene otro tipo de mezcla maestra mediante mezcla por fusión del 1 a aproximadamente el 50% de anhídridos carboxílicos multifuncionales en un 50 a un 99% en peso de una poliolefina fundida. El concentrado se aplica posteriormente al proceso de formación de espuma de poliéster a alta temperatura (280-300°C), a la cual la poliolefina tiende a degradarse. En el peor de los casos, la degradación de la poliolefina provoca una resistencia a la fusión dramática y/o una reducción de la presión en la extrusora y el troquel, de modo que el agente expansor no puede permanecer en la masa fundida del poliéster y no es posible la formación de espuma. El punto de reblandecimiento y de fusión relativamente bajo de la poliolefina (LDPE en los ejemplos de [3], por ejemplo, con un punto de fusión cercano a 110°C) así como la temperatura relativamente alta de secado del PET (normalmente a

una temperatura de 110-165°C) no pueden garantizar un proceso estable y continuo de formación de espuma: 1) el secado de esta mezcla maestra con un alto porcentaje de poliolefina no es fácil debido a problemas de pegajosidad y de formación de cavidades causados por el bajo punto de reblandecimiento de la poliolefina y 2) el contacto directo del PET seco con dicho concentrado antes de la zona de fusión reblandece e incluso funde el concentrado, resultando en un

5

bloqueo del alimentador, de la tolva o incluso de la zona de alimentación de la extrusora, seguido de un proceso inestable o incluso de una interrupción de la producción por extrusión. Además, debido a la escasa compatibilidad entre la poliolefina y el poliéster, resulta un proceso inestable de formación de espuma y una estructura celular no homogénea por la escasa dispersión del ingrediente y la presencia de posibles sitios activos de nucleación dentro de la masa fundida de poliéster.

Tal como se describe en la invención [5], como materiales de soporte se emplea polietileno y PET, que en forma de polvo, se mezclan con extensores de cadena tales como PMDA, Irganox 1010 y Polymist F5A, se extruyen los granulados a una temperatura de referencia de 180°C. Las fibras fundidas son enfriadas con agua antes de su granulación. En caso de granulación bajo agua, el ajuste de la temperatura del troquel para fibras debe ser muy superior a 180°C para impedir que el troquel se congele. Además de la tendencia a la degradación del polietileno en el proceso de formación de espuma de poliéster a alta temperatura (280-300°C), los granulados de la mezcla maestra preparada de acuerdo con [5] están en contacto con el agua durante el proceso de enfriamiento, por lo que el PMDA altamente higroscópico puede absorber y reaccionar con el agua. Este es un inconveniente común a [1-5] y reduce la eficacia de la mezcla maestra para aplicaciones posteriores. Además, no resulta muy ventajoso aplicar el proceso de preparación descrito en [5] para concentrados con extensores de cadena que contienen un estabilizador de proceso Irganox 1010 a 180°C, ya que a esta temperatura, el Irganox 1010 puede haberse consumido ya en el proceso de preparación, lo que posiblemente conduzca a una escasa estabilización térmica del polietileno o del poliéster durante el proceso final de formación de espuma.

10

15

20

En caso de poliésteres post-consumo, que requieren la adición de un concentrado extensor de cadena en cantidad mucho mayor, la mayor cantidad de polietileno en la formulación tiende a una mayor capacidad de degradación, a una reducción de la presión y, por tanto, a una inestabilidad del proceso durante el proceso de formación de espuma.

25

El sobrecalentamiento local de las mezclas, el consumo de ingredientes multifuncionales, la absorción de agua o incluso la reacción de aditivos higroscópicos con agua, la reacción de extensión de cadena en el proceso de preparación y la potencial degradación de los materiales de soporte en el proceso final de expansión son algunos de los problemas e inconvenientes de las invenciones anteriores.

30

El objeto de la presente invención es resolver/eliminar dichos problemas mediante el desarrollo de un nuevo tipo de mezcla maestra con una concentración muy alta del compuesto multifuncional que actúa como ramificador/extensor de cadena, mientras que a la vez se implementa un proceso de preparación a temperaturas establecidas inferiores a 100°C junto con un enfriamiento sin agua. El nuevo concentrado debe ser capaz de llevar a cabo un proceso de expansión estable que se compone de una encadenación de procesos desde el secado hasta la extrusión y permitir la producción masiva de materiales expandidos de poliésteres con propiedades uniformes y consistentes.

35

Descripción de la Invención

En la presente invención se ha descubierto que es posible obtener una mezcla maestra a una concentración muy alta (hasta el 97% en peso) de ingredientes que, a su vez, permite, sorprendentemente, un proceso estable de formación de espuma sin los problemas mencionados anteriormente y que puede utilizarse para producir materiales expandidos de poliésteres aromáticos y mezclas de poliéster con células finas, homogéneas, consistentes y próximas. La mezcla maestra de alta concentración se prepara según un proceso que comprende mezclar un compuesto extensor de cadena multifuncional y una cera termoplástica, compactar y granular la mezcla en el intervalo de reblandecimiento de la cera y enfriar los granulados de alta concentración mediante una línea vibrante de enfriamiento sin contacto directo con agua.

40

El concentrado se compone de 1) un 2-20% en peso, preferentemente 3-10% en peso, de una cera termoplástica con una temperatura de reblandecimiento Vicat no superior a 100°C (A50 (50°C/h 10N)) de acuerdo con ISO 306 y seleccionada de entre uno o una mezcla de copolímeros polares de etileno-acrilato, copolímeros de etilén vinil acetato o poliolefinas y 2) hasta el 97% en peso de un compuesto multifuncional que comprende uno de los ingredientes extensores de cadena o una mezcla de los mismos y 3) un estabilizador térmico/antioxidante, donde la cera y los aditivos, todos en forma de polvo con un tamaño de partícula inferior a 50µm de promedio (de acuerdo con DIN EN ISO 4610), preferentemente por debajo de 200 µm, se compactan con la mezcla maestra.

45

50

El proceso de preparación del concentrado se compone básicamente de tres etapas: 1) mezclar los aditivos y la cera a una velocidad de rotación superior a 200 rpm y durante al menos 5 minutos en un mezclador de alta velocidad provisto de elementos mezcladores estáticos, 2) compactar la mezcla a una temperatura de mezcla inferior a 100°C mediante la compresión de los polvos en un troquel multi-orificio mediante una prensa moledora en cuba como la del documento [6] para transformar los polvos en fibras sin fin, las cuales se cortan después a la longitud deseada de partícula utilizando cuchillas rotativas y 3) enfriar los gránulos con la ayuda de una línea vibrante de refrigeración provista de múltiples cámaras, que son templadas con agua refrigerante, mientras se trasladan los gránulos de una cámara a otra debido a su desplazamiento por las vibraciones. Durante todo el proceso de compactación y refrigeración, los gránulos de la mezcla maestra de alto concentrado no tienen ningún contacto directo con agua.

55

Se aplicó en esta invención una prensa moledora en cuba para comprimir los materiales en polvo y en masa para formar gránulos tales como aquellos descritos en el documento [6], este tipo de prensa es ampliamente utilizada en la industria química y farmacéutica. Esta prensa moledora en cuba presenta un troquel perforado sobre el cual se pueden situar los polvos a ser comprimidos. Una prensa con una cámara granuladora grande evita el bloqueo y la formación de cavidades en los polvos. Se proporciona además un cabezal de trituración en la cuba con normalmente 2 rodillos de trituración en cuba que pueden ser accionados para girar con respecto al troquel mediante un motor. Los rodillos de trituración en cuba giran sobre el troquel multi-orificio, pero la velocidad exacta de rotación se establece mediante motores, de modo que no existe movimiento deslizante entre los rodillos de trituración en cuba y el troquel, sino que se consigue un movimiento deslizante hacia adelante o hacia atrás. La prensa moledora en cuba no se calienta, la temperatura de mezcla medida normalmente en el troquel multi-orificio se genera por compresión y fricción entre la mezcla, los rodillos y los múltiples orificios.

La homogeneidad de los ingredientes en el interior de los gránulos del concentrado se determina mediante el crítico proceso de mezclado, mientras que la velocidad de rotación y el tiempo de mezclado son dos de los importantes factores de influencia. Es necesaria una velocidad de rotación superior a 200 rpm, preferentemente superior a 500 rpm, en promedio, durante el tiempo de mezclado, de al menos 5 minutos.

Después del mezclado, la mezcla en polvo se alimenta a la prensa moledora en cuba por gravedad. Se consigue la adhesión de los ingredientes en el concentrado compactado mediante la selección y cantidad de cera termoplástica, la velocidad de los rodillos, el espacio entre los rodillos y el troquel multi-orificios, así como con la configuración de dichos orificios (diámetro y altura). Las condiciones del proceso influyen en la adhesión en función de la temperatura del producto compactado durante el proceso de granulación-compactación: una mayor temperatura en la mezcla maestra compactada resulta en una mejor adherencia. Se ha descubierto que un concentrado que se proporciona con un 2-20% en peso, preferentemente un 3-10% en peso de cera y compactado-granulado a una temperatura de producto medida de 60-80°C permite una extrusión reactiva estable en la producción de un material de poliéster expandido de estructura celular uniforme y fina. Ha resultado que, según el tamaño de la prensa moledora en cuba, la aplicación de un troquel multi-orificio con una configuración agujerada de un diámetro de aproximadamente 3 mm y una longitud de 10-20 mm, un espacio entre rodillos de 0,5-1,5 mm y una velocidad lenta de los rodillos de 0,5-0,8 m/s para un diámetro de rodillo de 130 mm puede proporcionar la adhesión apropiada de los ingredientes.

Se puede conseguir la extrusión de espuma de forma satisfactoria y estable cuando la mezcla maestra de alto concentrado se introduce en la extrusora y se transporta a la zona de alimentación en forma de gránulos. Se implementa la distribución dispersiva eficaz y la mezcla distributiva posterior del concentrado en la resina, que contribuye a un proceso de extrusión estable, mediante la trituración de los gránulos de concentrado hasta un polvo ya en la zona de compresión de la extrusora y por la distribución del polvo gracias a la rotación del tornillo. Una escasa adhesión de los ingredientes en el concentrado conduce a una trituración demasiado temprana de los gránulos durante el proceso de envasado, transporte o secado. Una adhesión demasiado fuerte conlleva la posibilidad de que el concentrado siga existiendo en forma de gránulos en la zona de compresión de la extrusora, resultando en una escasa homogeneidad de los ingredientes extensores de cadena y, por tanto, en un proceso de expansión inestable.

Además se ha descubierto que el tamaño de partícula afecta también a la estabilidad del proceso: un tamaño de partícula grande es desventajoso debido al pobre efecto de mezclado dispersivo en la extrusora formadora. El tamaño de partícula del concentrado se encuentra preferentemente por debajo de 3 mm, con particular preferencia es de 1 a 3 mm.

Debido a la alta concentración de los ingredientes en la mezcla maestra, es necesario un alimentador altamente preciso para dosificar la pequeña cantidad de esta mezcla maestra en el interior de la extrusora.

Otra realización de la composición de mezcla maestra consiste en añadir del 10 al 85 por ciento en peso, preferentemente del 30 al 60 por ciento en peso, de una resina termoplástica de alta temperatura (HT) en forma de polvo a la formulación, para un mejor mezclado dispersivo de los aditivos en el proceso de expansión. El termoplástico de alta temperatura (HT) se selecciona de entre una de las resinas termoplásticas o mezclas de las mismas con 1) un punto de fusión no inferior a 200°C para un polímero cristalino o 2) una temperatura de transición vítrea no inferior a 140°C para polímeros amorfos. Además, los termoplásticos HT, que son preferentemente poliéster o compatibles con poliéster, deben estar fundidos por completo a 300°C. Los termoplásticos de alta temperatura preferentes son poliésteres aromáticos, con particular preferencia PET, PBT o PEN, con una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,4 dl/g. La adición de una resina termoplástica de HT no deteriora el secado, la alimentación o el proceso de expansión, pero es ventajosa para distribuir los aditivos en el interior de la masa fundida de poliéster durante el proceso de expansión final, ya que se necesita introducir una cantidad más importante de mezcla maestra en el equipo de procesamiento.

Además, el contenido en cera termoplástica puede aumentar hasta el 60% en peso o incluso más con el propósito de mejorar el mezclado dispersivo de los aditivos en el proceso de expansión. En este caso, se prefiere una cera con una temperatura de reblandecimiento superior (70-110°C) para un secado todavía factible a una temperatura por encima de 65°C, por ejemplo. La selección del troquel multi-orificio, la fijación del espacio entre rodillos y la velocidad de los rodillos deben ser ajustados a este mayor contenido de cera. La adhesión de los ingredientes en la mezcla maestra es mucho más alta que en un alto concentrado con un contenido mucho más bajo en cera. Esta mayor adhesión no empeora la

distribución de los aditivos en la resina de poliéster durante el proceso final de expansión, ya que la concentración de los ingredientes no es tan alta como en la mezcla maestra con menor contenido en cera.

5 La evidente ventaja de utilizar el procedimiento mencionado anteriormente para la preparación de la mezcla maestra de alto concentrado tiene relación con el hecho de que el concentrado se produce a temperaturas muy bajas, a las que ningún ingrediente único se funde o consume. Puede prepararse la mayoría de los aditivos incluso de muy bajo punto de fusión hasta obtener una mezcla maestra sin sufrir ninguna pérdida de eficacia. Otra ventaja de este procedimiento se basa en el proceso de enfriamiento, donde los ingredientes higroscópicos, como el PMDA, no tienen ningún contacto con el agua. Esta ventaja mejora además la eficacia de los ingredientes extensores de cadena y también el secado de este concentrado es más fácil, ya no necesita ningún secado después del enfriamiento.

10 Se midió el torque de una mezcla que contiene poliéster y cierta cantidad de la formulación de mezcla maestra durante 20 minutos en una amasadora Haake a una velocidad de rotación de palas de 50 rpm y una temperatura ajustada a 280°C. La comparación de la medida del torque con la misma composición de mezcla antes y después del proceso de compactación-granulación confirmó que apenas se producía cambio alguno en la eficacia del compuesto multifuncional después del proceso de preparación.

15 Debido a la pequeña cantidad de polímero termoplástico que actúa como cera, el punto de fusión general o la temperatura de reblandecimiento de la mezcla maestra de alto concentrado es lo suficientemente alta, de modo que su presecado puede llevarse a cabo a 80°C, no esperándose reblandecimiento o formación de cavidades alguno, ya sea en la estación de alimentación o dentro de la extrusora con la formación de la espuma. Una posible degradación de la cera termoplástica que pueda tener lugar en el proceso de formación de espuma de poliéster a altas temperaturas (280-300°C) no conduciría a empeorar la resistencia a la fusión ni a reducir dramáticamente la presión en la línea de extrusión, ni deterioraría tampoco la formación de espuma, ya que la cantidad minúscula de cera es casi insignificante en la composición final de formación de espuma. Esto es particularmente ventajoso en caso de volver a procesar el poliéster post consumo, lo que requiere la aplicación de ingredientes extensores de cadena en una cantidad mucho más alta que el procesamiento de una resina virgen.

25 Además, la mezcla maestra de alto concentrado particularmente utilizada en una producción de expansión en masa proporciona ventajas comerciales de ahorro de coste en cuanto a la logística, al proceso de preparación, al transporte, al almacenamiento y al procedimiento de secado, ya que se aplica para el proceso de expansión en una cantidad muy pequeña.

30 El compuesto multifuncional utilizado en la presente invención comprende uno o más ingredientes ramificadores/extensores de cadena, preferentemente seleccionados de entre el grupo consistente en dianhídridos tetracarboxílicos, poliepóxidos, oxazolininas, oxazinas, acil-lactamas y antioxidantes comprendiendo grupos fenólicos terminales estéricamente impedidos o mezclas de los mismos.

35 El compuesto extensor de cadena multifuncional más importante a utilizar en esta invención es un dianhídrido tetra- o poli-carboxílico seleccionado de entre el grupo que contiene al menos dos anhídridos por molécula, tales como dianhídrido piromelítico, dianhídrido de benzofenona, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil) éter, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil) tioéter, dianhídrido de bis-éter de bisfenol A, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalen-tetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido de ácido 1,2,5,6-naftalentetracarboxílico, dianhídrido de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de bis-hidroquinona éter, 40 dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfóxido, dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico y combinaciones de los mismos.

Los dianhídridos tetracarboxílicos preferentes son aquellos que contienen anillos aromáticos.

Los dianhídridos tetracarboxílicos particularmente preferentes son dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico y mezclas de los mismos.

45 El dianhídrido tetracarboxílico especialmente preferente es dianhídrido piromelítico (PMDA).

Otro compuesto multifuncional importante es un poliepóxido con al menos dos grupos epoxi por molécula. Poliepóxidos típicos son compuestos diepoxídicos, etilenglicol diglicidil éter, polietilenglicol diglicidil éter, propilenglicol diglicidil éter, polipropilenglicol diglicidil éter, politetrametilenglicol diglicidil éter, glicerol diglicidil éter, ftalato de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, dicitropentadien-diepóxido, 3,4-epoxi-6-metilciclohexil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, 3,4-epoxi-50 ciclohexil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y vinilciclohexano-diepóxido.

En la invención [1] se ha descubierto que un antioxidante que comprende grupos fenólicos terminales estéricamente impedidos en combinación con un dianhídrido tetracarboxílico conduce a un incremento significativo del peso molecular del poliéster durante el calentamiento y el proceso de mezcla, ya que dicha mezcla mejoró también notablemente la viscosidad extensional del poliéster. Por tanto, se aplica también un antioxidante primario tal como un antioxidante 55 fenólico estéricamente impedido: 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-ditert-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-ditert-butilfenol, ésteres o semiésteres del ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedidos en combinación con los anhídridos tetracarboxílicos en la presente invención.

- Además de los antioxidantes mencionados anteriormente, otros antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos particularmente adecuados seleccionados de entre el grupo de los llamados antioxidantes primarios incluyen, por ejemplo, tetraquis(3-(3,5-ditert-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrita, bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno, 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, N,N'-hexano-1,6-diil-bis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionamida), 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona.
- El antioxidante fenólico estéricamente impedido particularmente preferente se selecciona de entre propionato de hidroxifenilo y grupos hidrobencilo tales como 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-di-tert-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-ditert-butilfenol o bis(monoetil)3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)fosfonato) de calcio.
- Además, para mejorar aún más la capacidad de formación de espuma de los poliésteres, también se puede incluir una oxazolona en la obtención del compuesto multifuncional que comprende la mezcla del antioxidante fenólico estéricamente impedido y el dianhídrido tetracarboxílico. Se pueden aplicar mezclas de distintas oxazolinas en las recetas de concentrado. La oxazolona preferente es una monooxazolona, por ejemplo 2-, 3- ó 4-oxazolona, así como bisoxazolinas. La bisoxazolona particularmente preferente es 1,3-fenilbisoxazolona y 1,4-fenilbisoxazolona.
- Alternativamente, se puede integrar una trioxazolona en la composición de dichos concentrados.
- La cera termoplástica a utilizar en la mezcla maestra de alto concentrado se compone de un 2-20% en peso, preferentemente un 3-10% en peso, de un polímero termoplástico en polvo seleccionado de entre copolímeros polares de etileno-acrilato, copolímeros de etileno-vinil acetato o poliolefinas.
- Los copolímeros de etileno-acrilato preferentes se seleccionan de entre butilacrilato de etileno (EBA), etilacrilato de etileno (EEA), metilacrilato de etileno (EMA), terpolímero de etileno/éster acrílico/anhídrido maleico (EEAMA) o mezclas de los mismos. Un copolímero de etileno-acrilato con un contenido en acrilato del 3 al 50% en peso y con un índice de fluidez de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg (de acuerdo con ISO 1133) se reivindica como cera en la presente invención.
- El copolímero de etileno-vinil acetato se selecciona preferentemente de entre los copolímeros de acetato que presentan un contenido en acetato de vinilo del 3 al 50% en peso y con un índice de fluidez de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg (de acuerdo con ISO 1133).
- Las poliolefinas preferentes son polietilenos seleccionado preferentemente de entre Polietilenos de Baja Densidad (LDPE) con un índice de fluidez entre 0,1 y 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg (de acuerdo con ISO 1133).
- En un proceso de expansión tal como un proceso de extrusión reactiva para producir espumas celulares de baja densidad, se aplica una cantidad de concentrado conteniendo una resina termoplástica no HT del 0,1 al 3%, preferentemente entre el 0,2 y el 1% en peso de la mezcla que comprende el concentrado y la resina de poliéster, siendo preferente una línea de extrusión consistente básicamente en una extrusora, un troquel, un equipo de dosificación, un inyector de gas, un intercambiador de calor, un mezclador estático y una cortadora. La línea de extrusión viene seguida aguas abajo por un equipo tal como un empujador, rodillos transportadores con refrigeración por aire, una unidad aserradora, y después, enfriamiento, trituración y envasado. Se pueden utilizar todos los tipos de extrusoras de espuma para extrusión reactiva de espuma en la presente invención: extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo corrotativo/contrarrotativo, línea de extrusión en tándem compuesta de una extrusora primaria (extrusora de doble o simple tornillo) y una extrusora secundaria/de refrigeración de un solo tornillo.
- En caso de que la formulación contenga un polímero termoplástico HT, se añade la mezcla maestra en una cantidad del 0,2 al 10% en peso, preferentemente del 0,4 al 5% en peso, en la mezcla de resina de poliéster en el proceso final.
- Los agentes expansores necesarios para la expansión se seleccionan generalmente de entre dióxido de carbono, nitrógeno, alcoholes, cetonas, hidrocarburos, fluorohidrocarburos o mezclas de los mismos.
- El concentrado puede contener adicionalmente otros aditivos tales como estabilizantes térmicos o de proceso, polímeros de flúor, agentes de nucleación, fotoestabilizadores UV y retardantes de llama. Retardantes de llama representativos son, por ejemplo, halogenados, compuestos formadores de carbón (como los que contienen fósforo) o liberadores de agua, compuestos formadores de carbón y liberadores de agua (como borato de zinc). Los tipos de nucleados comúnmente utilizados son talco, TiO₂, MgO, BaSO₄, SiO₂, Al₂O₃, CdO, ZnO, tierra cargada con mica, tierra diatomea.
- La aplicación de dichas mezclas maestras de alto concentrado se puede ver en todos los procesos de expansión de polímeros termoplásticos (por ejemplo, moldeo por soplo de aire, proceso discontinuo, moldeo por inyección o extrusión de hojas para termoformación), pero se centra principalmente en la extrusión reactiva de espuma para procesar un amplio rango de poliésteres aromáticos. El proceso para la formación de espuma de poliésteres aromáticos es generalmente la extrusión de la espuma, donde se puede aplicar un troquel de perfil anular multi-orificio y plano para dar a un extrudado la forma final requerida.
- Los poliésteres aromáticos preferentes para la producción de los productos finales formados por espuma celular incluyen aquellos procedentes de los ácidos tereftálico, isoftálico, naftalendicarboxílico, ciclohexanodioico o alquil

ésteres. Es particularmente preferente el DMT o el PET basado en PTA con I.V. = aproximadamente 0,4 - 1,4 dl/g (de acuerdo con ASTM 4603), incluyendo homo- y co-polímero. Alternativamente, se pueden procesar por medio de los altos concentrados de la invención las combinaciones de poliéster compuestas de poliéster/polioléfina (por ejemplo PET/LLDPE, PET/LDPE o PET/PP), poliéster/ poliéster (PET/PBT, PET/PEN, PET/PC), copolímero de poliéster/estireno (PET/ SAN, PET/SEBS), termoplásticos de alta temperatura/poliéster.

También es posible el proceso de expansión de resinas de poliéster virgen o de materiales de poliéster post-consumo en forma de gránulos, aglomerados, polvos o copos mediante la aplicación de una cualquiera de dichas mezclas maestras de alto concentrado.

Ejemplos de la Invención

10 Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos ilustrativos y no limitativos de la invención o de su forma de aplicación.

Ejemplo 1

15 Se mezclaron a 550 l/min, durante 5 minutos, en un mezclador de alta velocidad, 7 partes en peso de polvo de LDPE con un tamaño de partícula = 200-250 μm en promedio y MFI = 7,5 g/10 min a 190°C/2,16 kg, 2 partes en peso de Irganox B 561 y 91 partes en peso de PMDA. Se introdujo la mezcla en una prensa moledora en cuba Kahl 14-175 y se granuló por compactación en gránulos, siendo los parámetros de la prensa y del proceso:

Troquel multi-orificio: diámetro exterior = 175 mm y zona perforada = 106 cm^2

Espacio entre rodillos y placa de corte: 0,5 mm

Dimensión de ambos rodillos: diámetro/ancho = 130/29 mm

20 Velocidad de rotación de cada rodillo: 0,5 - 0,8 m/s

Temperatura de mezcla: 55-70°C

Rendimiento: 8-12 kg/h

Temperatura del enfriador: 25°C

Tiempo de refrigeración: 1-5 min

25 Los granulados con un tamaño de partícula inferior a 3 mm seguían teniendo una temperatura de 55-75°C antes de ser transportados a la línea vibrante de enfriamiento y enfriados para su envasado. Después del enfriamiento, la mezcla granulada fue envasada y sellada en una bolsa revestida de aluminio.

Ejemplo 2

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se emplearon para el proceso de preparación 20 partes en peso de Irganox 1330, 73 partes en peso en lugar de 91 de PMDA y 5 partes en peso de EVA con un tamaño medio de partícula de 190-230 μm y MFI = 4 g/10 min a 190°C/2,16 kg en lugar de 7 partes en peso de LDPE.

Ejemplo 3

35 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se utilizaron para el proceso de preparación 50 partes en peso de copolímero de PET (I.V. = 0,76 dl/g y al menos un 80% en peso de partículas inferiores a 200 μm), 23 partes en peso en lugar de 73 de PMDA y 5 partes en peso de EMA con un tamaño medio de partícula de 200-300 μm y MFI = 8 g/10 min a 190°C/2,16 kg en lugar de EVA.

Ejemplo 4

40 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se aplicaron para el proceso de preparación 10 partes en peso de 1,3-PBO, 63 partes en peso en lugar de 73 de PMDA y 5 partes en peso de EAA con un tamaño medio de partícula de 400 μm y MFI = 7 g/10 min a 190°C/2,16 kg en lugar de EVA.

Ejemplo 5

45 Se aplicó una extrusora de doble tornillo corrotativo con un diámetro de tornillo \varnothing 75 mm y L/D = 32, seguido de un mezclador estático y un cortador de fibras. La herramienta de conformación era un troquel para fibras de 74 orificios distribuidos en la zona de salida de 67,5 x 35,5 mm. El extrudado de espuma se calibró después de haber abandonado el troquel para fibras para adoptar la forma de un tablero rectangular.

El copolímero de PET (I.V. = 0,78 dl/g) se secó a 165°C durante 8 horas y la mezcla maestra de alto concentrado del Ejemplo 1 a 80°C durante 8 horas. La resina de PET junto con un 0,28% en peso de la mezcla maestra de alto

5 concentrado y efectivamente un 0,3% en peso de un agente nucleante, cada uno en peso del producto total, fue extruido continuamente y transformado en espuma a un rendimiento de 40 kg/h. La resina de PET y los concentrados se alimentaron por separado la extrusora de doble tornillo mediante unidades de dosificación individuales, mientras que se aplicó una unidad de dosificación altamente precisa para introducir la mezcla maestra multifuncional en la extrusora. Se sometió a extrusión la mezcla y tuvo lugar una expansión libre con la ayuda de ciclopentano, que actuaba como agente de expansión. En la Tabla 2 se resumen los parámetros del proceso.

Tabla 2 Parámetros del Proceso

Característica	Parámetro
Temperatura de la zona de alimentación (°C)	120-170
Temperatura de la zona de fusión (°C)	280-285
Temperatura de la zona de medida (°C)	275-285
Temperatura del mezclador estático (°C)	265-280
Temperatura del troquel (°C)	280-290
Rendimiento de la masa fundida (kg/h)	40
Inyección de gas (g/min)	17,5

10 El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET producida con una estructura celular fina y uniforme a una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m³.

Ejemplo 6

15 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 5 salvo que se empleó el concentrado del Ejemplo 2 en una cantidad del 0,38% en lugar de aquel del Ejemplo 1, en peso de producto total. El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET extruida con una estructura celular fina y uniforme a una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m³.

Ejemplo 7

20 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 6 salvo que se empleó el concentrado del Ejemplo 3 en una cantidad del 1,1% en lugar de aquel del Ejemplo 1, en peso del producto total. El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET extruida con una estructura celular fina y uniforme a una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m³.

Ejemplo 8

25 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 6 salvo que se empleó el concentrado del Ejemplo 4 en una cantidad del 0,40% en lugar de aquel del Ejemplo 1, en peso del producto total. El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET extruida con una estructura celular fina y uniforme a una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m³.

Referencias

1. Li, J., y col., EP 2 163 577 (2008)
2. Rotter, G.E. y col., US 5.288.764 (1993)
3. Kemani, K.C. y col., WO 9509884 (1994)
- 30 4. Al Ghatta, H. y col., EP 0801108 (1997)
5. Tabacchiera, A., EP 2 009 043 A1 (2008)
6. N/A, DE 3806945 A1 (1989)

REIVINDICACIONES

1. Mezcla maestra de alto concentrado que comprende un 2-20% en peso de una cera termoplástica con una temperatura de reblandecimiento Vicat no superior a 100°C (A50 (50°C/h 10N) de acuerdo con ISO 306) y un compuesto multifuncional seleccionado de entre uno o una mezcla de dianhídridos tetracarboxílicos, poliepóxidos, oxazolinas, oxazinas, acillactamas y antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos, pudiendo obtenerse la mezcla maestra mediante un proceso caracterizado porque a) es un proceso a baja temperatura que conduce a una temperatura de la mezcla maestra inferior al punto de fusión del citado compuesto multifuncional antes del enfriamiento y b) durante la totalidad del proceso el enfriamiento se realiza sin contacto de la mezcla con agua.
2. Mezcla maestra según la reivindicación 1, que comprende además resinas termoplásticas de alta temperatura en una cantidad del 10 al 85 por ciento en peso, preferentemente del 30 al 60 por ciento en peso de la mezcla maestra, y seleccionadas de entre una de aquellas resinas termoplásticas o mezclas de las mismas que tienen 1) un punto de fusión no inferior a 200°C para polímero cristalino o 2) una temperatura de transición vítrea no inferior a 140°C para polímeros amorfos.
3. Mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende una cera termoplástica seleccionada de entre uno o una mezcla de polímeros acrílicos, polímeros de acetato de vinilo y poliolefinas.
4. Mezcla maestra según la reivindicación 3, caracterizada porque los polímeros acrílicos son un copolímero de etileno-acrilato seleccionado de entre butilacrilato de etileno (EBA), etilacrilato de etileno (EEA), metilacrilato de etileno (EMA), terpolímero de etileno/éster acrílico/ anhídrido maleico (EEAMA) o una mezcla de los mismos.
5. Mezcla maestra según la reivindicación 4, caracterizada porque el copolímero de etileno-acrilato tiene un contenido en acrilato del 3 al 50 por ciento en peso con respecto al copolímero de etileno-acrilato y un índice de fluidez de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.
6. Mezcla maestra según la reivindicación 3, caracterizada porque los polímeros de acetato de vinilo son un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo del 3 al 50 por ciento en peso con respecto al copolímero de etileno-acetato de vinilo y un índice de fluidez de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.
7. Mezcla maestra según la reivindicación 3, caracterizada porque las poliolefinas son un polietileno con un índice de fluidez que oscila entre 0,1 y 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.
8. Mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende un compuesto multifuncional seleccionado de entre un dianhídrido tetracarboxílico con 2 o más grupos anhídrido de ácido por molécula.
9. Mezcla maestra según la reivindicación 8, caracterizada porque el dianhídrido tetracarboxílico es dianhídrido piromelítico (PMDA), en una cantidad del 5 al 98 por ciento, preferentemente del 15 al 95 por ciento en peso de la mezcla maestra.
10. Mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, que comprende además del 2 al 40 por ciento en peso, preferentemente del 5 al 35 por ciento en peso, de un antioxidante fenólico estéricamente impedido.
11. Mezcla maestra según la reivindicación 10, que comprende además del 2 al 40 por ciento en peso, preferentemente del 5 al 35 por ciento en peso, de una oxazolina.
12. Mezcla maestra según la reivindicación 10, caracterizada porque el antioxidante fenólico estéricamente impedido es bis(monoetil-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)fosfonato) de calcio o 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-ditert-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-ditert-butilfenol.
13. Mezcla maestra según la reivindicación 10, caracterizada porque la oxazolina es una monooxazolina o bisoxazolina o trioxazolina o una mezcla de las mismas, seleccionándose preferentemente la bisoxazolina de entre
 - a. 1,3-fenil-bisoxazolina (1,3-PBO) y
 - b. 1,4-fenil-bisoxazolina (1,4-PBO).
14. Mezcla maestra según la reivindicación 2, caracterizada porque las resinas termoplásticas de alta temperatura son poliésteres o son compatibles con poliésteres, preferentemente seleccionadas de entre PET, PBT o PEN con una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,4 dl/g.
15. Mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un estabilizador térmico y/o de proceso seleccionado de entre un antioxidante secundario (preventivo) o una mezcla del antioxidante secundario y fenoles estéricamente impedidos.
16. Proceso para la preparación de la mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cera termoplástica y el compuesto multifuncional, ambos en forma de polvo, se mezclan

homogéneamente en un mezclador y se granulan por compactación en gránulos mediante una prensa moledora en cuba, mientras que la mezcla compactada tiene una temperatura de 40-110°C antes del enfriamiento.

- 5 **17.** Proceso para la preparación de la mezcla maestra según la reivindicación 16, caracterizado porque la mezcla fuera de la prensa moledora en cuba es enfriada continuamente en una línea vibrante de enfriamiento, templada a una temperatura de o inferior a 30°C, mientras que la mezcla granulada no tiene contacto directo alguno con el agua.
- 10 **18.** Proceso de expansión para la producción de un material expandido compuesto de poliésteres aromáticos mediante la aplicación de la mezcla maestra según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en una cantidad del 0,1 al 10%, preferentemente entre el 0,2 y el 4% en peso de la mezcla, caracterizado porque las resinas de poliéster a ser procesadas se seleccionan de entre un grupo consistente en resina virgen, post-consumo, reciclada o una mezcla de las mismas, en forma de gránulos, aglomerados, polvos o copos.
- 19.** Material expandido, preferentemente un material celular en forma de espuma, que se obtiene según el proceso de la reivindicación 18.
- 20.** Artículos que contienen el material expandido de la reivindicación 19.