

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 223**

51 Int. Cl.:
C08K 5/353 (2006.01)
C08K 5/1539 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
B29C 44/34 (2006.01)
B29C 44/50 (2006.01)
B29C 47/12 (2006.01)
B29C 47/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08016250 .6**
96 Fecha de presentación: **15.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2163577**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2010**

54 Título: **Agentes extensores de cadena y materiales espumados celulares termoplásticos obtenidos mediante un procedimiento de extrusión reactiva y con ayuda de tales agentes**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2012

73 Titular/es:
ARMACELL ENTERPRISE GMBH (100.0%)
ROBERT-BOSCH-STR. 10
48153 MUNSTER, DE

72 Inventor/es:
LI, JIE, y
GRÄTER, HORST

74 Agente/Representante:
AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 393 223 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

Agentes extensores de cadena y materiales espumados celulares termoplásticos obtenidos mediante un procedimiento de extrusión reactiva y con ayuda de tales agentes

Antecedentes de la invención

5 La mejora de resinas PET utilizando agentes extensores de cadena, tales como compuestos de dianhídridos tetracarboxílicos con 2 o más grupos anhídrido por molécula, se remonta a la década de 1970 (o antes) y hasta la década de 1990 [1-6]. En los procedimientos de mejora se procesa un poliéster de bajo peso molecular junto con anhídridos multifuncionales como agentes extensores /de ramificación de cadena mediante extrusión. Por ejemplo, en [1-2] se informa de que una resina PET con una viscosidad intrínseca de 0,67 dl/g se mezcla con un 0,3% en peso de dianhídrido piromelítico en una extrusora y se extrude dando una preforma, la cual se moldea por soplado para producir una botella transparente, habiéndose aumentado de manera obvia la resistencia de fusión del PET: no se observa combadura alguna de la preforma y la viscosidad intrínseca de las paredes de las botellas aumenta a 0,86 dl/g.

10 Otro método para obtener materiales a partir de un PET de alta viscosidad, que se pueden procesar después por ejemplo mediante extrusión en espuma convencional, se puede llevar a cabo mediante polimerización en estado sólido (SSP) de resinas PET de baja viscosidad (V.I. por debajo de 0,8 dl/g). Sin embargo, este tipo de proceso de mejora es complicado, ya que implica un gran coste/tiempo: después de secado previo, las resinas de PET de bajo peso molecular se combinan con aditivos de extensión o ramificación de cadena en una línea de extrusión. El compuesto se enfría y se granula. Después, el compuesto granulado debe someterse a un proceso de policondensación en estado sólido, donde los materiales se tratan con un gas inerte o en vacío, en ambos casos a 170-230°C, en un reactor, hasta que la viscosidad intrínseca del poliéster alcance un valor superior a 0,8 dl/g, preferentemente de 1,25 dl/g [3-6]. Las resinas de PET refinadas se podrían extrudir después en espuma con ayuda de un proceso convencional.

15 Sin embargo, Smith, H. V. y col. [7] señalaron que la reacción de PET con dianhídridos, en particular con dianhídrido piromelítico, era eficaz para aumentar la viscosidad intrínseca, pero el hecho de aumentar la viscosidad del PET sometándolo a reacción con PMDA no era suficiente para asegurar una resistencia de fusión adecuada del polímero para aplicaciones tales como moldeado por soplado y extrusión o extrusión en espuma. Smith, H.V. y col. [7] comprobaron sorprendentemente que se puede obtener una composición de PET con una resistencia de fusión claramente mejorada mediante la reacción del PET con copolímeros de anhídrido maleico (del 0,1 al 0,5% en peso), opcionalmente junto con dianhídrido piromelítico (del 0,05 al 0,5% en peso).

20 El mecanismo de extensión de cadena [18], donde el grupo terminal hidroxilo del PET ataca al grupo funcional anhídrido del PMDA, conduce a un acoplamiento entre el PET y el PMDA y a la formación de dos grupos carboxilo. Los grupos carboxilo resultantes reaccionan de nuevo con el PET e introducen más reacciones de acoplamiento y/o ramificación que, además, producen una molécula de agua en cada fase de la reacción. Dado que el PMDA pertenece a los anhídridos tetracarboxílicos, cada molécula de PMDA está en situación de unirse a cuatro moléculas de PET. Por consiguiente, una reacción típica consistiría en una conexión completa de los cuatro grupos funcionales del PMDA con cuatro moléculas de PET. Otros casos incluyen una fuerte reacción de ramificación y reticulación, donde dos o más moléculas de PMDA se unen entre sí formando una red. Las moléculas de agua generadas durante las reacciones de acoplamiento inician otras reacciones hidrolíticas, generando incluso más grupos terminales carboxilo libres. La concentración de PMDA y el tiempo de reacción son los factores principales que determinan las reacciones de bloqueo, acoplamiento y ramificación.

25 En la referencia [8] se describe una invención muy interesante en la que se investiga el uso de una mezcla que comprende un dianhídrido tetracarboxílico y un éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido para aumentar el peso molecular de poliésteres y poliésteres reciclados. En los ejemplos dados se ilustra claramente la influencia del dianhídrido tetracarboxílico y del éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico impedido estéricamente sobre el peso molecular de la resina de PET. Los ejemplos 5 - 8 muestran fórmulas ilustrativas preparadas en una amasadora Brabender, mientras que el PET era Eastman Kodapak 7352, el dianhídrido tetracarboxílico está representado por PMD y BTDA e Irganox 1425 es un éster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico impedido estéricamente.

30 Los resultados presentados en la Tabla 1 demuestran que una cantidad total de 0,5 partes de aditivo (dianhídrido tetracarboxílico o éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico impedido estéricamente) añadidas a 100 partes de poliéster aumenta la V.I. del compuesto de poliéster. Una combinación de los dos aditivos en la misma cantidad total logra una refinación aún mejor. El mejor resultado se logra combinando PMDA e Irganox 1425 como modificadores para el poliéster. En otros ejemplos de la misma patente [8] se muestran resultados similares del refinado de resinas de PET con ayuda de dianhídrido tetracarboxílico combinado con un éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico impedido estéricamente. La mezcla de dianhídrido tetracarboxílico y éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico impedido estéricamente se carga en el material de poliéster al comienzo del calentamiento. Según los titulares de la patente, dicha mezcla en combinación con polietileno era una forma de adición preferente, en especial cuando se utilizaban sales metálicas de fenol.

Tabla 1 Aumento del peso molecular de poliéster [8]

Muestra nº	PET 7352 (partes)	PMDA (partes)	BTDA (partes)	Irganox 1425* (partes)	V.I. (dl/g)
1	100	-	-	-	0,40
2	100	0,5	-	-	0,46
3	100	-	0,5	-	0,48
4	100	-	-	0,5	0,53
5	100	0,25	-	0,25	0,64
6	100	-	0,25	0,25	0,58

*: Irganox 1425 se denomina ahora Irgamod 195, de Ciba

En base al mayor peso molecular y la mayor resistencia de fusión de las resinas de PET de baja viscosidad mediante la adición de dianhídrido tetracarboxílico, este tipo de aditivos se aplicó en una extrusión reactiva para la formación de espuma de resina de PET, bien mediante incorporación directa, bien en forma de concentrado.

- 5 Tal como se describe en las invenciones [4-5, 11], el dianhídrido tetracarboxílico, que puede extender o ramificar la cadena de poliéster, se puede introducir en la línea de extrusión de poliéster directamente o en forma de mezcla pre-secada, a través de la tolva. Sin embargo, la incorporación de estos aditivos reactivos en forma de polvo directamente en la línea de extrusión puede conducir a la formación de geles o a una apariencia del material de un estado de tipo fluido por fluidización (circulación de aire en polvo) en la zona de alimentación de la extrusora [10]. La fluidización obstaculiza el transporte eficaz y uniforme de las materias primas sólidas en la extrusora. En segundo lugar, el polvo sólido puede influir negativamente en la buena dispersión de la mezcla de aditivos con la masa fundida de poliéster. En la referencia [12] se confirma una gran variación en la calidad del producto durante esta extrusión de la espuma de PET durante más de una hora. Como se señala en la referencia [9], la inestabilidad del proceso también se manifestaba en el hecho de que el momento de torsión y la presión de la extrusora aumentaban al doble o se reducían a la mitad sin cambio alguno en los ajustes de proceso. La viscosidad inherente de las muestras presentaba fluctuaciones de amplitud similar.

Estos factores conducían a espumas de PET con grandes imperfecciones en cuanto a densidad y microestructuras. Los titulares de la patente [12] no pudieron atribuir estas imperfecciones a variaciones del alimentador, efectos de la humedad o variaciones en los equipos.

- 20 En la referencia [16] se incorpora la adición directa de estos aditivos de extensión/ramificación de cadena por alimentación lateral para reducir o eliminar los problemas de inestabilidad de la extrusión de la espuma reactiva. Otra alternativa es el uso de un concentrado (mezcla madre) recomendado por ejemplo por [12-14], obtenido mediante procesamiento en fusión del compuesto de extensión/ramificación de cadena multifuncional que contiene dianhídrido tetracarboxílico y un polímero soporte. Después, el concentrado se mezcla a determinado nivel con el poliéster en una extrusora (preferentemente una extrusora de husillo doble) para obtener una resina de PET espumada en un proceso estable.

- 30 De acuerdo con la referencia [12], mediante la incorporación de un concentrado que incluye PET como material de soporte y dianhídrido piromelítico en un compuesto de PET que contiene también el mismo agente de extensión/ramificación de cadena multifuncional se ha podido estabilizar el proceso de extrusión reactiva de la formación de espuma de PET. Los ejemplos 1 y 2 de la referencia [12] han demostrado que las oscilaciones de proceso (momento de torsión del husillo y presión de la matriz) se pueden reducir drásticamente mediante el empleo de dicho concentrado en lugar de la incorporación directa de los aditivos necesarios.

- 35 Sin embargo, el empleo de PET como material de soporte y agente de extensión/ramificación de cadena conduce a una reacción de refinado de la resina PET ya en la etapa de preparación, que generalmente consiste en un proceso de mezcla en fusión. Para evitar o limitar esta reacción de extensión/ramificación de cadena del PET en el proceso de preparación, de acuerdo con la referencia [13] se combina entre un 1 y aproximadamente un 50% en peso de agente de extensión/ramificación de cadena, por ejemplo anhídridos carboxílicos multifuncionales o polioles, con un 50 a un 99% en peso de polímero de poliolefina (polímeros de etileno o propileno) con el fin de obtener concentrados que se utilizan para la extrusión de la espuma de PET. La poliolefina contenida en el concentrado también resulta beneficiosa para mejorar las propiedades de impacto del poliéster.

Además de la invención arriba indicada, las láminas de espuma de PET producidas mediante extrusión de una mezcla de PET/PE presentan una termo-conformabilidad mejorada, tal como se da a conocer en la referencia [15], además un 2

5 - 4% en peso de poliolefina (LLDPE) en combinación con un 0,6% en peso de antioxidante fenólico estéricamente impedido (Ethanox 330) se añade a la fórmula de PET, que se extrusiona en espuma para conformar una lámina celular fina mediante la inyección de nitrógeno como agente de soplado inerte. Esta lámina celular fina se sometió a termoformación en bandejas con una densidad reducida, adicionalmente utilizando un dispositivo de termoformación estándar. La densidad de las bandejas era incluso un 15% menor que la de las láminas celulares. Por consiguiente, la espuma de PET modificada con poliolefina proporciona mejores propiedades de flexión e impacto de acuerdo con [13, 15]. Sin embargo, los titulares de la patente [14] creían que el uso de las resinas de poliéster para la preparación de los concentrados no eliminaba las reacciones de gelificación; en su lugar, la aplicación de las poliolefinas conlleva la posibilidad de degradación de las mismas a la temperatura de trabajo de las resinas de poliéster. La referencia [14] da a conocer que la adición de compuestos multifuncionales elegidos entre los dianhídridos tetracarboxílicos en forma de concentrados en resinas de policarbonato a las resinas de poliéster aromáticas no sólo evita la formación de geles y la inestabilidad del proceso de extrusión, sino que también mejora extraordinariamente las características reológicas de la resina, en particular la resistencia de fusión y la viscosidad intrínseca, etc.

15 Actualmente, las espumas de PET se utilizan principalmente en forma de bandejas en la industria alimentaria o como material nuclear en estructuras en sándwich de los rotores de las turbinas eólicas. En estas aplicaciones, propiedades tales como un peso ligero, aislamiento térmico, alta resistencia a la temperatura y excelentes propiedades mecánicas son las razones principales para la espumación de las resinas de PET. Las espumas de PET no reticuladas están adquiriendo mayor aceptación porque son completamente reciclables. Para estas aplicaciones, se presupone que los productos de poliéster celular espumado proporcionan suficiente resistencia mecánica (resistencia a la tracción y compresión, por ejemplo). Por otro lado, se requieren propiedades de flexión e impacto.

20 Es evidente que la espumación por extrusión de las resinas de PET únicamente con ayuda de agentes extensores/ramificadores de cadena no sería suficientemente satisfactoria para cumplir estos requisitos. Además de un proceso de extrusión de espuma estable y uniforme que asegure una espuma de poliéster de calidad uniforme, también es necesaria una modificación de las resinas de PET. El objetivo global de esta invención es desarrollar fórmulas y procesos de extrusión en espuma para producir materiales celulares de PET para las aplicaciones arriba mencionadas, a la vez que se aplican concentrados que contienen agentes extensores/ramificadores de cadena multifuncionales para aumentar la resistencia de fusión de dichas resinas de PET durante la extrusión de la espuma reactiva. En el documento WO-A-2006122896 se da a conocer una composición de extensión de cadena para poliésteres.

Descripción de la invención

30 El punto de partida de esta invención fue un análisis del refinado del poliéster resultante del uso de materiales con efectos diferentes o mezclas de los mismos que podían mejorar la resistencia de fusión del poliéster y refinar su proceso de espumación. Este análisis constituye la base de una formulación de concentrados utilizados para la extrusión de una espuma de PET reactiva.

35 Un objeto de la presente invención es un concentrado útil como agente extensor/ramificador de cadena que comprende un material vehículo termoplástico, un anhídrido, un antioxidante fenólico estéricamente impedido y una oxazolona.

Descripción de las figuras

- Fig. 1: Éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido.
- Fig. 2: Antioxidante fenólico estéricamente impedido: 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butilfenol.
- 40 Fig. 3: Antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente alternativos.
- Fig. 4: 1,3-fenilbisoxazolona y 1,4-fenilbisoxazolona.
- Fig. 5: Ésteres fosfito como estabilizadores térmicos.
- Fig. 6: Momento de torsión de las fórmulas de ensayo (Ejemplos 1 - 5) con amasadora Haake Polydrive.
- 45 Fig. 7: Momento de torsión de las fórmulas de ensayo (Ejemplos 1, 2 y 6 - 9) con amasadora Haake Polydrive.

A diferencia de la referencia [8], en la presente invención se comprueba que un antioxidante que comprende un éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido (ver Fig. 1) como aditivo exclusivo no es capaz de aumentar el peso molecular del poliéster, sino que se observa una disminución del peso molecular y de la resistencia de fusión del PET (ver Fig. 6). Por otro lado, la presente invención confirma que el uso de una mezcla que incluye un dianhídrido tetracarboxílico y un éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido aumenta el peso molecular y, en consecuencia, la resistencia de fusión de los poliésteres en un proceso de calentamiento y cizalladura (ver Ejemplo 6 de la Fig. 7).

Además, se ha comprobado que el antioxidante con grupos terminales fenólicos estéricamente impedido (ver Fig. 2) en combinación con un dianhídrido tetracarboxílico conduce a un aumento significativo del peso molecular del poliéster durante el proceso de calentamiento y mezcla, aumentando extraordinariamente en esta mezcla también la resistencia de fusión del poliéster (ver Ejemplo 7 de la Fig. 7). Esta prueba demuestra que una combinación de un fenol estéricamente impedido y un dianhídrido tetracarboxílico asegura un aumento efectivo del peso molecular de los poliésteres y constituye un potenciador de la resistencia de fusión para los procesos de fusión.

El mecanismo de extensión de cadena de los fenoles estéricamente impedidos no está totalmente claro. Probablemente, el grupo terminal fenólico funcional actúe como donante de hidrógeno, donde el secuestrante radical neutraliza los radicales alcoxi o peroxi generados por degradación hidrolítica o térmica, interrumpiendo así los procesos de degradación o propagación de la cadena. La degradación hidrolítica puede deberse a la humedad contenida en la resina de poliéster o generada durante las reacciones de extensión de cadena de los dianhídridos tetracarboxílicos con poliéster, tal como se describe en la referencia [18]. Así, al añadir fenoles estéricamente impedidos, la eficacia de los grupos anhídrido funcionales se mantiene intacta para otras reacciones de refinación.

Además de los antioxidantes arriba mencionados, ciertos antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos particularmente adecuados son aquellos seleccionados de entre el grupo de los denominados antioxidantes primarios, incluyendo por ejemplo (ver Fig. 3):

tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrita, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno, 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, N,N'-hexano-1,6-diil-bis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionamida)), 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazina-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-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butilfenol o bis(monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato) de calcio.

El dianhídrido tetracarboxílico (0,05 - 1,0% en peso) utilizado en esta invención se selecciona entre un grupo que contiene al menos dos anhídridos ftálicos por molécula, 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 bisfenol A biséter, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido de ácido 1,2,5,6-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de hidroquinona biséter, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfóxido, dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico y mezclas de los mismos.

Los dianhídridos tetracarboxílicos preferentes son aquellos que contienen anillos aromáticos.

Algunos dianhídridos tetracarboxílicos particularmente preferentes son: dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido 3,3', 4,4'-benzofenona-tetracarboxílico y mezclas de los mismos.

El dianhídrido tetracarboxílico totalmente preferente es dianhídrido piromelítico (PMDA).

Además, se ha comprobado que la adición de una oxazolina a una mezcla consistente en un antioxidante fenólico estéricamente impedido y dianhídrido tetracarboxílico produce una refinación drástica de la masa fundida del poliéster en un intervalo de tiempo determinado durante el proceso térmico y de mezcla, manteniendo la resistencia de fusión de la masa fundida de poliéster alta, mientras que una oxazolina sola o una mezcla de oxazolina y un dianhídrido tetracarboxílico, es decir, sin utilizar un antioxidante fenólico estéricamente impedido, presenta un rendimiento, en términos de refinación del poliéster, incluso peor que el de la aplicación de dianhídrido tetracarboxílico como agente extensor/ramificador de cadena.

Los concentrados consistentes en esta formulación, que incluye un antioxidante fenólico estéricamente impedido, un dianhídrido tetracarboxílico y una oxazolina, se pueden utilizar para la extrusión en espuma de los poliésteres. Sorprendentemente, en la presente invención se ha descubierto que la introducción de estos concentrados en una extrusora de doble husillo conduce a una reducción de la presión de fusión a la salida de la extrusora de aproximadamente un 20 - 40% (véase la Tabla 5). Por otro lado, los ensayos mecánicos de las muestras de poliéster espumado han demostrado que la resistencia a la compresión de la resina de poliéster es hasta un 60% mayor en la dirección perpendicular de extrusión que una aplicación de concentrados sin el componente oxazolina, mientras que el valor de compresión de las muestras espumadas que contienen oxazolina sigue siendo mayor que el de la espuma de poliéster que no incluye oxazolina. Esto significa que, por la aplicación de oxazolina, se puede esperar una mejora de la dureza mecánica, una mejor isotropía de los productos extrusionados de espuma y un mayor rendimiento de la extrusión. Además, también se mejora adicionalmente la estructura celular de la espuma de poliéster modificada por oxazolina, pudiéndose obtener células muy finas.

El mecanismo de reacción de la oxazolina combinada con un antioxidante fenólico estéricamente impedido y un dianhídrido tetracarboxílico no está claro y todavía debe investigarse.

Una oxazolina preferente es monooxazolina, por ejemplo 2-, 3- o 4-oxazolina, y también bisoxazolina.

Bisoxazolinas particularmente preferentes son 1,3-fenilbisoxazolina y 1,4-fenilbisoxazolina (ver Fig. 4).

También se pueden emplear mezclas de diferentes oxazolinas en las fórmulas de los concentrados.

En la fórmula de dichos concentrados se puede integrar alternativamente trioxazolina.

- 5 Así, la invención se refiere a la utilización de concentrados que comprenden un 0,5 - 20% en peso de dianhídrido tetracarboxílico y un 0,5 - 20% en peso de un antioxidante fenólico estéricamente impedido, o alternativamente un éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido, para aumentar el peso molecular e intensificar la resistencia de fusión de los poliésteres o de sus mezclas.

Preferentemente, a la composición de los concentrados extensores/ ramificadores de cadena se puede añadir un 0,5 - 15% en peso de oxazolina.

- 10 Es necesario un 50 - 99% en peso de materiales vehículo para lograr una mezcla de dispersión y distribución eficaz de dichos concentrados en otros procesos poliméricos.

Los concentrados se preparan mezclando en fusión dichos aditivos y materiales vehículo, como un poliéster o una mezcla de poliéster/poliolefina, mediante métodos bien conocidos, preferentemente por extrusión en fusión, hasta obtener un compuesto homogéneo.

- 15 La aplicación principal de estos concentrados se puede encontrar en los procesos de extrusión en espuma de poliéster, pero también en otros procesos de polímeros termoplásticos.

El dianhídrido tetracarboxílico, el antioxidante fenólico estéricamente impedido o el éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido y la oxazolina se utilizan como componentes extensores/ramificadores de cadena para otorgar a los poliésteres un mayor peso molecular y mejorar así la capacidad de espumación de los poliésteres de baja viscosidad, mientras que los poliésteres como material vehículo contribuyen a una mejor mezcla de dispersión y distribución.

- 20 Si se utiliza una mezcla de poliéster/poliolefina en dichos concentrados, la poliolefina puede estabilizar el proceso de preparación y extrusión de espuma o modificar positivamente las propiedades de impacto de los materiales de poliéster celular espumado finales. También se puede mejorar la termo-conformabilidad.

- 25 Además, en la presente invención se ha comprobado que la utilización de polipropileno como componente de mezcla en el concentrado, hasta un cierto porcentaje de los productos de poliéster espumado finales presenta una mayor temperatura de transición vítrea y mejora las propiedades de flexión de los materiales de espuma de poliéster en comparación con un concentrado extensor/ramificador de cadena que contiene polietileno como componente de mezcla, y además el proceso de preparación de concentrado se mantiene estable.

- 30 Los antioxidantes secundarios (preventivos) reaccionan con los agentes de descomposición de hidroperóxido y se hidrolizan sin generar radicales. De este modo se reduce una ramificación de cadena degradante iniciada por hidroperóxidos, lo que posiblemente puede limitar o terminar las reacciones de refinación de dianhídridos tetracarboxílicos con poliésteres. Los fosfitos son representantes típicos de este grupo de antioxidantes, consumen hidroperóxidos y conducen a la formación de fosfatos antes de que los hidroperóxidos se descompongan en radicales libres [19]. Además, mediante la adición de fosfitos, los fenoles de los antioxidantes primarios pueden permanecer intactos y asegurar una estabilidad térmica a largo plazo incluso después del proceso polimérico adicional final. Los fosfitos se consideran como estabilizantes de proceso eficaces y alcanzan una sinergia en combinación con los fenoles estéricamente impedidos.

- 40 Por consiguiente, una cantidad determinada de éster fosfito seleccionado de entre el grupo de los llamados antioxidantes secundarios, en combinación con el fenol impedido, formula una sinergia fenol-fosfito y sirve como estabilizador térmico para los procesos poliméricos. Esta sinergia fenol-fosfito se puede aplicar para evitar que el material vehículo, como un poliéster o poliolefina, reaccione químicamente con el agente extensor/ramificador de cadena o para reducir este tipo de reacciones químicas durante el procedimiento de preparación del concentrado, que consiste principalmente en un proceso de mezcla mediante extrusión en fusión. Empleando este estabilizador térmico no se detecta gelificación alguna del poliéster durante dicho proceso de preparación. La cantidad de estabilizador térmico organofósforo debe limitarse para evitar el peligro potencial de que el residuo interfiera en la reacción de aumento de la resistencia de fusión del poliéster durante el proceso de extrusión de espuma final.

El contenido preferente del compuesto fenol-fosfito es del 0,1 - 0,3% en peso en la formulación del concentrado. La relación preferente de una formulación fenol-fosfito es 20:80 en peso.

- 50 Entre los estabilizadores térmicos posibles se encuentran, por ejemplo (ver Fig. 5): tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)-1,1-bifenil-4,4'-diilbifosfonito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritadifosfito, bis(2,4-diterc-butyl-6-metilfenil)etilfosfito, bis(2,6-diterc-butyl-4-metilfenil)-pentaeritritadifosfito.

El equivalente fenólico del estabilizador térmico organofosforado se puede seleccionar de entre los antioxidantes arriba descritos. Combinaciones particularmente preferentes son una mezcla sinérgica fenol-fosfito: 20% en peso de octadecil-

3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato + 80% en peso de tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito y 20% en peso de tetraquis(3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrita + 80% en peso de tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito. Además, la invención se refiere a la preparación y aplicación de un agente de nucleación en forma de concentrado que contiene un 1 - 45% en peso de talco y un 55 - 99% en peso de poliéster, preferentemente un 5 - 30% en peso de talco y un 70 - 95% en peso de PET. En el material vehículo se puede introducir un alto porcentaje de talco en forma de polvo utilizando una unidad de dosificación equipada con alimentador de polvo. La incorporación de polvo de talco se lleva a cabo preferentemente por introducción lateral en una extrusora después de la zona de alimentación, un acceso donde el poliéster ya está fundido y la presión de fusión es sólo de una atmósfera.

Se ha comprobado que la cantidad de compuesto de nucleación cambia, incluso en la producción de espuma de poliéster con la misma densidad, cuando se inyecta un tipo de gas diferente en la extrusora. Dependiendo del tipo de agente de soplado se debería dosificar en la extrusora un determinado porcentaje del compuesto de nucleación. Por otro lado, utilizando un compuesto de nucleación en forma de concentrado se proporciona un proceso de extrusión estable sin ningún problema de alimentación. Además del talco, también se pueden utilizar otros tipos de compuestos de nucleación alternativos.

Otros compuestos de nucleación son TiO_2 , MgO , BaSO_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , CdO , ZnO , tierra de carga de mica, tierra de diatomeas o similares. El tamaño de partícula de dichos compuestos de nucleación es aproximadamente inferior a 100 micras, teniendo un 95% en peso de las partículas un tamaño de aproximadamente 10 micras.

Para preparar el concentrado extensor/ramificador de cadena o el compuesto de nucleación es preferible utilizar una extrusora de doble husillo de rotación en el mismo sentido, pero alternativamente también se puede emplear una extrusora de doble husillo de contrarrotación. También es posible utilizar una extrusora de husillo simple.

Los concentrados desarrollados se pueden aplicar en el moldeo por soplado o la extrusión de láminas para termoconformado, pero la aplicación principal de dichos concentrados es la extrusión de espuma reactiva para procesar una amplia gama de poliésteres. Los poliésteres preferentes para la producción de los productos finales o para la preparación de concentrados incluyen los poliésteres derivados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodioico y similares, o sus alquil ésteres. De forma particularmente preferente se utiliza PET basado en DMT o PTA con una V.I. de aproximadamente 0,5 - 1,5 dl/g (de acuerdo con ASTM 4603), incluyendo homo- y copolímeros. Alternativamente, algunas mezclas de poliéster consistentes en poliéster/polioléfina (por ejemplo PET/LLDPE, PET/LDPE o PET/PP), poliéster/poliéster (PET/PBT, PET/PEN, PET/PC), poliéster/polímero de estireno (PET/SAN, PET/SEBS), poliéster/termoplásticos de alta temperatura, etc. se pueden procesar con ayuda de los concentrados de la invención o para preparar los concentrados de la invención.

Las poliolefinas útiles para los productos finales o que actúan como componente de mezcla en los concentrados se seleccionan de entre a) polímeros de etileno con una velocidad del flujo de fusión de 0 a aproximadamente 100 a 190°C (de acuerdo con ISO 1133) y b) polímeros de propileno, polímeros de 1-buteno y copolímeros de propileno y/o 1-buteno con una velocidad de flujo de fusión de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 a 230°C (de acuerdo con ISO 1133).

En los procesos de extrusión reactiva para producir espumas celulares de baja densidad se requiere el uso de un agente de soplado físico para la espumación (designado habitualmente "gas"), que normalmente consiste en dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2), alcoholes, cetonas, formiato de metilo, hidrofluorocarbono (por ejemplo HFC-152a o HFC-134a), un hidrocarburo (como n-hexano, iso- o n-pentano, ciclopentano y n-heptano), o una mezcla gaseosa de los mismos. En esta invención se ha comprobado que, debido a su compatibilidad con el poliéster [17], el ciclopentano presenta una solubilidad elevada en la masa fundida de poliéster y, por consiguiente, se puede utilizar para producir materiales celulares espumados con una densidad muy baja.

Además de los agentes de nucleación y soplado, en las fórmulas también se pueden emplear productos ignífugos, tales como compuestos halogenados, formadores de carbonizados (como los que contienen fósforo) o liberadores de agua, compuestos formadores de carbonizados y liberadores de agua y estabilizadores UV.

En general, el proceso para espumar el poliéster consiste en una extrusión de espuma, en la que se utiliza una línea de extrusión. La línea de extrusión para la espumación por extrusión reactiva de poliésteres consiste básicamente en una extrusora, un equipo de dosificación, un inyector de gas, un intercambiador de calor, una mezcladora estática y una matriz para la conformación del producto de extrusión. Detrás de la línea de extrusión están dispuestos los equipos de tratamiento posterior, como extractores, rodillos de transporte con enfriamiento por aire, unidad de sierra, enfriamiento adicional, molienda y envase, etc. Para la extrusión de la espuma reactiva de la presente invención se puede utilizar cualquier tipo de extrusora de espumación: una extrusora de husillo simple o de husillo doble con rotación en el mismo sentido o con contrarrotación, una línea de extrusión tándem consistente en una extrusora primaria (extrusora de husillo doble o simple) y una extrusora de husillo simple secundaria/de enfriamiento.

En esta invención se puede utilizar una matriz perfilada, anular, una matriz con múltiples orificios y una matriz de bloque para formar un producto de extrusión con la forma final requerida en la extrusión de espuma. La matriz perfilada se utiliza para producir un producto de PET espumado con sección transversal perfilada. Para producir una placa o tabla celular mediante extrusión de espuma de PET se utiliza una matriz anular, con múltiples orificios o de bloque. Por regla

general, la matriz con múltiples orificios y la matriz de bloque son necesarias para placas gruesas (espesor mayor de 10 mm), mientras que la matriz anular se utiliza preferiblemente para producir láminas espumadas de pared fina (espesor menor de 10 mm).

- 5 Una matriz con múltiples orificios, también denominada matriz de cordón, consiste en un adaptador divergente y una placa con múltiples orificios. El adaptador, conectado a una de las unidades de la extrusora, mezcladora estática o intercambiador de calor, actúa como distribuidor de fusión con un canal de flujo divergente que transforma la masa fundida de forma redonda/restiforme en un producto de extrusión rectangular. El adaptador divergente va seguido de la placa con múltiples orificios distribuidos por todo el área de salida. La placa con múltiples orificios proporciona una resistencia suficientemente alta al flujo de masa fundida cargada de gas para evitar que se produzca demasiado pronto una espumación dentro de la matriz o la extrusora, y divide el producto de extrusión rectangular en filamentos (cordones) que experimentan una expansión después de salir de la placa con múltiples orificios y son conformados a través de un calibrador subsiguiente. La configuración de los orificios de la matriz y la distancia entre orificios de la placa con múltiples orificios se diseñan principalmente según la relación de expansión de la masa fundida cargada de gas y la presión de fusión mínima necesaria para evitar que se produzca una espumación precoz.
- 10
- 15 La matriz en bloque utilizada alternativamente en esta invención para la extrusión de espuma reactiva es diferente a la matriz plana de la extrusión de polímeros tradicional. La matriz de bloque para la extrusión de espuma de PET está provista de un canal de flujo que es similar al del adaptador divergente arriba mencionado. Se renuncia al reductor y la zona triangular para el ajuste del flujo, mientras que el flujo se ajusta para una distribución uniforme a lo largo de la anchura de la salida y la resistencia se crea utilizando un labio superior o inferior en la salida de la matriz, ya que con el labio flexible se puede influir en la abertura de labio.
- 20

Ejemplos de la invención

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, que se dan con fines ilustrativos.

Ejemplos 1-9

- 25 Los ensayos de las fórmulas, que consistían en una investigación previa de la influencia de aditivos en la resistencia de fusión, se llevaron a cabo con ayuda de una amasadora Haake Polydrive. La resina de PET que contenía IPA utilizada en los ensayos consistía en un copolímero con una viscosidad intrínseca de 0,79 dl/g. El agente extensor/ramificador de cadena multifuncional consistía en dianhidrido piromelítico (Thermo Fisher) y 1,3-fenilenobisoxazolona (Evonik). Los antioxidantes utilizados como estabilizadores en la invención fueron bis(monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato) de calcio (Irgamod 195, un éster o semiéster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico estéricamente impedido. El Irgamod 195 se llamaba Irganox 1425 de acuerdo con el proveedor Ciba) y 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butilfenol (Irganox 1330, un antioxidante fenólico estéricamente impedido, idéntico a Ethanox 330, Alvinox 100). La bisoxazolona aplicada fue 1,3-fenilbisoxazolona (1,3-PBO) de Evonik. A continuación se muestran las fórmulas de los Ejemplos 1-9:
- 30

Tabla 2 Fórmulas de ensayo en amasadora

Ejp. nº	PET (partes en peso)	PMDA (partes en peso)	Irgamod 195 (partes en peso)	Irganox 1330 (partes en peso)	1,3-PBO (partes en peso)
1	100	-	-	-	-
2	100	0,3	-	-	-
3	100	-	0,3	-	-
4	100	-	-	0,3	-
5	100	-	-	-	0,3
6	100	0,3	0,1	-	-
7	100	0,3	-	0,1	-
8	100	0,3	-	-	0,1
9	100	0,3	-	0,1	0,1

35

Antes de ensayar las fórmulas, la resina de PET se secó a 170°C durante 8 h y se mezcló previamente con dichos aditivos. La mezcla se secó a 80°C durante 3 h bajo vacío. La amasadora Kaake se calentó a 280°C y se cargó con los compuestos de PET descritos en la Tabla 2. El tiempo de carga y fusión fue de aproximadamente 4 minutos en total. A

lo largo de un período de 20 minutos, la prueba en amasadora se llevó a cabo a 45 r.p.m. El momento de torsión de la cuchilla registrado durante las pruebas en amasadora e ilustrado en las Fig. 6 y 7 representa la resistencia de fusión y, por consiguiente, el cambio del peso molecular del poliéster.

5 La Fig. 6 muestra que la adición de los antioxidantes Irganod 195 o Irganox 1330 solos (Ejp. 3 y 4) a la resina PET no pudo aumentar el momento de torsión, sino que lo redujo un poco, mientras que la mezcla de 1,3-PBO (Ejp. 5) o PMDA (Ejp. 2) con PET experimentó un mayor momento de torsión de las cuchillas de amasadora y, en consecuencia, una mayor resistencia de fusión. De acuerdo con la Fig. 6, en particular el PMDA aumenta mucho la resistencia a la fusión.

10 En combinación con los antioxidantes Irganod 195 o Irganox 1330 (ver Fig. 7), el PMDA aumentó extraordinariamente el momento de torsión (Ejp. 6 y 7), presentando el compuesto de PMDA e Irganod 195 un rendimiento algo mejor (Ejp. 6) en comparación con la combinación de PMDA e Irganox 1330. Sin embargo, el compuesto de PMDA y 1,3-PBO (Ejp. 8) produjo una resistencia de fusión reducida en comparación con el aditivo exclusivamente con PMDA como agente extensor/ramificador de cadena. Un compuesto de PMDA, 1,3-PBO y antioxidante Irganox 1330 aumenta la resistencia de fusión del PET extremadamente en la fase inicial de la reacción de extensión de cadena (Ejp. 9) y después el momento de torsión sigue siendo mayor que el del Ejemplo 7, que representa una formulación de PMDA e Irganox 1330 como aditivos.

25 Ejemplo 10

Un copolímero de PET (V.I. = 0,67 dl/g) se secó a 170°C durante 8 h y se transportó de forma continua a la tolva de una extrusora de husillo doble de contrarrotación. Con ayuda de esta extrusora, en la masa fundida de PET se incorporó un alto porcentaje (15-40% en peso) de talco (Pulstalc de Omya) en polvo utilizando una unidad de dosificación equipada con un alimentador de polvo. La incorporación de polvo de talco tuvo lugar preferentemente mediante adición lateral del talco en la extrusora detrás de la zona de alimentación, en un acceso donde el poliéster ya estaba fundido y la presión de fusión a ser posible era sólo de una atmósfera (zona de descompresión).

Los productos de extrusión en forma de cordón se enfriaron en un baño de agua y se granularon en gránulos o virutas con una unidad de granulación. Los granulados se secaron inmediatamente en una secadora centrífuga y se envasaron.

25 Ejemplo 11

Un granulado de copolímero de PET (V.I. = 0,78 dl/g) se secó a 170°C durante 8 h y se cargó de forma continua junto con un 5-10% en peso de PMDA (CA de Lonza), un 1 - 4% en peso de Irganox 1330 (de Ciba) y un 0,05 - 0,3% en peso de Irganox B900 (de Ciba) en una extrusora de husillo doble de contrarrotación de ϕ 45 mm. El porcentaje en peso de cada componente está relacionado con la composición total del concentrado. Los compuestos Irganox 1330 y B900 se secaron a 80°C durante 4 h. El compuesto se extruyó, se enfrió en un baño de agua, se granuló y se secó inmediatamente en una secadora centrífuga.

Los parámetros de proceso fueron los siguientes:

Velocidad del husillo: 100 - 600 r.p.m.

Temperaturas de tambor: 275 - 290°C

35 Rendimiento: 80 - 120 kg/h.

La presión de fusión estaba dentro del intervalo de 40 - 60 bar en el cabezal de extrusión y no se encontró ningún gel en el proceso de mezcla de fusión. Estos resultados demuestran que no se produjo ninguna reacción significativa del PMDA con el poliéster en la extrusora de composición.

Ejemplo 12

40 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, con la diferencia de que se procesó una mezcla de PET/LDPE como material vehículo en lugar de copolímero de PET. La mezcla de PET/LDPE estaba formada por un 30 - 50% en peso de copolímero de PET (V.I. = 0,78 dl/g) y un 30 - 60% en peso de LDPE (densidad = 0,926 kg/m³ de acuerdo con ISO 1183 y MFR = 1,5 g/10 minutos de acuerdo con ISO 1133), con respecto a la composición total del concentrado.

45 La presión de fusión estaba dentro del intervalo de 40 - 60 bar en el cabezal de extrusión y no se encontró ningún gel en el proceso de mezcla de fusión. Estos resultados demuestran que no se produjo ninguna reacción significativa del PMDA con el poliéster en la extrusora de composición, tal como se menciona en el Ejemplo 12.

Ejemplo 13

50 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 11, con la diferencia de que se procesó una mezcla de PET/PP como material vehículo en lugar de copolímero de PET. La mezcla de PET/PP estaba formada por un 30 - 50% en peso de copolímero de PET (V.I. = 0,78 dl/g de acuerdo con ASTM 4603) y un 30 - 60% en peso de copolímero de PP (densidad = 0,905 kg/m³ de acuerdo con ISO 1183 y MFR = 2,0 g/10 minutos de acuerdo con ISO 1133), con respecto a la composición total del concentrado.

La presión de fusión estaba dentro del intervalo de 40 - 60 bar en el cabezal de extrusión y no se encontró ningún gel en el proceso de mezcla de fusión.

Ejemplo 14

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12 añadiendo un 0,5 - 3,0% en peso de 1,3-PBO (de Evonik) a la formulación de la mezcla de PET/LDPE. El porcentaje en peso de 1,3-PBO está relacionado con la composición del concentrado.

La presión de fusión estaba dentro del intervalo de 40 - 60 bar en el cabezal de extrusión y no se encontró ningún gel en el proceso de mezcla de fusión.

Ejemplo 15

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 12, con la diferencia de que a) se utilizó una mezcla de PC/LDPE como material vehículo en lugar de la mezcla de PET/LDPE y b) también se sustituyeron los antioxidantes primarios y secundarios: en lugar de Irganox 1330 y B900, en la formulación de concentrado se utilizaron Irgamod 195 e Irganox B561 (de Ciba).

15 La mezcla de PC/LDPE estaba formada por un 30 - 50% en peso de PC (Calibre™ 603-3 de Dow Chemicals) y un 30 - 60% en peso de LDPE (densidad = 0,926 kg/m³ de acuerdo con ISO 1183 y MFR = 1,5 g/10 minutos de acuerdo con ISO 1133), con respecto a la composición total del concentrado. El concentrado contenía un 5 - 10% en peso de PMDA (CA de Lonza), un 1 - 4% en peso de Irgamod 195 y un 0,05 - 0,3% en peso de Irganox B561 en la composición.

La presión de fusión estaba dentro del intervalo de 40 - 60 bar en el cabezal de extrusión y no se encontró ningún gel en el proceso de mezcla de fusión.

Ejemplo 16

20 El copolímero de PET (V.I. = 0,78 dl/g) se secó a 170°C durante 8 h y se mezcló, utilizando una hormigonera, con los concentrados de los Ejemplos 10 y 11 en una proporción determinada de modo que la composición final de la mezcla estuviera formada efectivamente por un 0,3% en peso de PMDA, un 0,07% en peso de Irganox 1330 y un 0,3% en peso de talco.

25 La mezcla de PET se cargó manualmente en una extrusora de husillo simple (ϕ 45 mm y L/D = 30 de Maplan Schwerin GmbH) seguida por una matriz de barra como un taladro de ϕ 5 mm y L = 1,6 D y se extruyó. En la zona de fusión de la extrusora se inyectó isopentano para la espumación. Los parámetros de proceso se resumen en la Tabla 3:

Tabla 3 Parámetros de proceso

Característica	Parámetro
Temperatura de la zona de alimentación (°C)	270 - 285
Temperatura de la zona de fusión (°C)	275 - 290
Temperatura de la zona de dosificación (°C)	275 - 285
Temperatura de la matriz (°C)	280 - 290
Velocidad de rotación del husillo (1/min)	32
Rendimiento de fusión (kg/h)	12 - 14
Inyección de gas (g/min)	6,0

El producto de extrusión espumado, que presentaba una expansión de aproximadamente 5 veces el taladro de la matriz, se enfrió por aire y se llevó a una unidad de sierra para su corte.

30 Se obtuvo una espuma de PET extrudida con una estructura celular fina y uniforme. La espuma presentaba una densidad de 130 - 190 kg/m³.

Ejemplo 17

35 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 16, con la diferencia de que se mezcló el concentrado de extensión de cadena del Ejemplo 12 en lugar del Ejemplo 11 con los otros componentes. El contenido de LDPE era efectivamente del 2,0% en peso en la composición final de la extrusión de espuma de PET, mientras que el contenido de otros aditivos se mantuvo igual que en el Ejemplo 16. Se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme. La espuma presentaba una densidad de 130 - 190 kg/m³.

Ejemplo 18

Se repitió la fórmula del Ejemplo 17, con la diferencia de que el agente de soplado fue un ciclopentano en lugar de isopentano. Otra diferencia en comparación con el Ejemplo 17 estaba relacionada con la línea de extrusión: en este caso se utilizó una extrusora de husillo doble de contrarrotación seguida por una mezcladora Sulzer y una matriz de cordón en lugar de la extrusora de husillo simple con la matriz de barra.

La extrusora de husillo doble de contrarrotación (FG75 producida por Fagerdala) presentaba un diámetro de husillo ϕ 75 mm y L/D = 32. Como útil de conformación se utilizó una matriz de cordón consistente en 74 orificios distribuidos en el área de salida de 67,5 x 35,5 mm. El producto de extrusión espumado fue sometido a una calibración después de abandonar la matriz de cordón para configurarlo en forma de placa rectangular.

10 La resina de PET se sometió a un secado previo a 170°C durante 8 h y los concentrados de los Ejemplos 10 y 12 a 80°C durante 4 h. La resina de PET y los concentrados se introdujeron por separado en la extrusora de husillo doble mediante unidades de dosificación individuales. La Tabla 4 muestra los parámetros de proceso:

Tabla 4 Parámetros de proceso

Característica	Parámetro
Temperatura de la zona de alimentación (°C)	265 - 275
Temperatura de la zona de fusión (°C)	275 - 285
Temperatura de la zona de dosificación (°C)	275 - 285
Temperatura de la mezcladora Sulzer (°C)	275 - 285
Temperatura de la matriz (°C)	285 - 290
Velocidad de rotación del husillo (1/min)	10 - 11
Rendimiento de fusión (kg/h)	45
Inyección de gas (g/min)	17

15 La espuma de PET obtenida presentaba una estructura celular fina y uniforme. La Tabla 5 muestra la presión en la matriz de cordón y las propiedades de la espuma.

Ejemplo 19

20 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 18, con la diferencia de que en la extrusora de husillo doble se introdujo el concentrado de extensión de cadena del Ejemplo 14 en lugar del concentrado del Ejemplo 12. El contenido de 1,3-PBO era efectivamente del 0,07% en peso en la composición final de la extrusión de espuma de PET, mientras que el contenido de otros aditivos se mantuvo igual que en el Ejemplo 18.

Se pudo obtener una espuma de PET con una estructura celular incluso mejor.

La presión de fusión en la matriz era menor que la del Ejemplo 18, pero las propiedades mecánicas presentaban una mejor isotropía en comparación con el Ejemplo 18. La Tabla 5 muestra una comparación:

25 **Tabla 5 Comparación de los Ejemplos 18 y 19**

Característica	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Presión de fusión en la matriz (bar)	140	110
Densidad de la espuma (kg/m ³)	102	103
Resistencia a la compresión en la dirección de extrusión (MPa)	1,17	1,20
Resistencia a la compresión en la dirección perpendicular (MPa)	0,39	0,54

La resistencia a la compresión de las muestras espumadas se determinó de acuerdo con ISO 844.

Ejemplo 20

Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 18, con la diferencia de que en la extrusora de husillo doble se introdujo el concentrado de extensión de cadena del Ejemplo 15 en lugar del concentrado del Ejemplo 12, presentando la formulación final efectivamente un 2,0% en peso de LDPE y un 1,8% en peso de PC.

Se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme.

5 **Ejemplo 21**

Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 18, con la diferencia de que a) se utilizó una extrusora de husillo doble más grande (diámetro de husillo ϕ 180 mm), b) en la formulación se incorporó en total un mayor porcentaje de talco y c) la cantidad de gas inyectado se aumentó para producir una espuma de PET de baja densidad.

10 En este ejemplo se utilizó una extrusora BC180, una extrusora de husillo doble de contrarrotación (de BC Foam) con $D_{m\acute{a}x} = 180$ mm y longitud = 28D. La extrusora de husillo doble estaba unida con una mezcladora estática. El útil de extrusión (matriz de cordón) consistía en un adaptador divergente con una placa con múltiples orificios con la configuración de orificios y distancia entre los mismos indicadas en el Ejemplo 18. El producto de extrusión espumado se conformó en un calibrador y se enfrió. El concentrado de agente de nucleación añadido contenía efectivamente un 0,65% en peso de talco con respecto a la formulación final de PET. La Tabla 6 muestra los parámetros de proceso
15 relevantes:

Tabla 6 Parámetros de proceso

Característica	Parámetro
Temperatura de la zona de alimentación (°C)	265 - 280
Temperatura de la zona de fusión (°C)	270 - 285
Temperatura de la zona de dosificación (°C)	255 - 275
Temperatura de la mezcladora estática (°C)	250 - 265
Temperatura de la matriz de cordón (°C)	270 - 290
Velocidad de rotación del husillo (1/min)	10 - 11
Rendimiento (kg/h)	350
Gas inyectado (g/min)	210
Contenido de gas (% en peso)	3,6

Se obtuvo una espuma de PET con una densidad de 68 kg/m³. La espuma presentaba una estructura celular fina y uniforme.

20 **Ejemplo 22**

Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 21, con la diferencia de que a) se cambió el tipo y la cantidad del gas inyectado, b) se disminuyó la cantidad de talco y c) se utilizó el concentrado del Ejemplo 11 en lugar del concentrado del Ejemplo 12. En lugar de ciclopentano, en la extrusora de husillo doble BC180 se introdujo un hidrofluorocarbono HFC-152a en una cantidad de 100 g/min. La composición de PET consistía efectivamente en un 96,25% en peso de copolímero de PET, un 0,24% en peso de talco y un 0,35% en peso de PMDA.
25

Se obtuvo una espuma de PET con una densidad de 112 kg/m³ y con una estructura celular fina y uniforme. La Tabla 7 muestra las propiedades mecánicas.

Ejemplo 23

30 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 22, con la diferencia de que a la fórmula se añadió el concentrado de extensión de cadena del Ejemplo 13 en lugar del concentrado del Ejemplo 11 y que se redujo la cantidad de talco como agente de nucleación. La fórmula de la espuma de PET incluía efectivamente un 3,0% en peso de PP en la composición final. La composición de PET consistía efectivamente en un 96,4% en peso de copolímero de PET, un 3,0% en peso de copolímero de PP, un 0,24% en peso de talco y un 0,35% en peso de PMDA.

En la Tabla 7, las propiedades de la espuma de PET fina y uniforme obtenida se comparan con las del Ejemplo 22.

Tabla 7 Comparación de las propiedades del Ejp. 22 y el Ejp. 23

Característica	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Densidad de espuma (kg/m ³)	112	108
Resistencia a la compresión en la dirección de extrusión (MPa)	1,51 - 1,56	1,53
Resistencia a la cizalladura de acuerdo con ASTM C 273 (MPa)	1,04 - 1,15	1,05 - 1,12
Alargamiento de ruptura por cizalladura de acuerdo con ASTM C 273 (%)	5,8 - 7,1	11,6 - 13,5

5 La Tabla 7 muestra una flexibilidad mejorada de la espuma de PET de la fórmula que contiene PP, mientras que la rigidez y la resistencia mecánicas se mantuvieron prácticamente invariables en las espumas de PET obtenidas utilizando los dos concentrados.

Literatura

1. Leslie, John P., y col., US4,145,466 (1979)

2. Leslie, John P., y col., US4,176,101 (1979)

10 3. Phobos N.V., y col., EP0422282 (1989)

4. Al Ghatta, H., y col., WO9312164 (1992)

5. Al Ghatta, H., y col., EP0866089 (1992)

6. Sublett, B.J., WO9502623 (1993)

7. Smith, H. V., y col., EP0475142 (1991)

15 8. Pfaendner, R., y col., US5,593,681 (1997)

9. Zweifel, H., *Plastics Additives Handbook*, Hanser Edit., Munich, 5ª ed., (2001)

10. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, *Der Doppelschneckenextruder*, VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf, (1998)

11. Hayashi, M., y col., EP 0372846 (1989)

12. Rotter, G.E., y col., US 5,288,764 (1993)

20 13. Kemani, K.C., y col., WO9509884 (1994)

14. Al Ghatta, H., y col., EP0801108 (1997)

15. Cheung, T.M., y col., EP 0390 723 (1990)

16. Li, J., y col., *Solicitud de Patente Europea N° 08005196.4* (2008)

17. Faridi, N., y col., *Solubility Measurements of Blowing Agents in Polyethylene Terephthalate*, *Journal of Cellular*
 25 *Plastics*, Vol. 43, (julio/septiembre 2007)

18. Awaja, F., y col., *Recycled Poly(ethylene terephthalate) Chain Extension by a Reactive Extrusion Process*, *Polymer Engineer and Science*, Vol. 44, N° 8, (agosto de 2004)

19. Gächter, R., y col., *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, Editorial Carl Hanser Munich Viena (1989).

REIVINDICACIONES

1. Concentrado útil como agente extensor/ramificador de cadena que comprende un material vehículo termoplástico, un anhídrido, un antioxidante fenólico estéricamente impedido y una oxazolina.
- 5 2. Concentrado según la reivindicación 1 útil como agente extensor/ramificador de cadena, caracterizado porque comprende entre un 59 y un 99, preferentemente entre un 79 y un 99 por ciento en peso de un material vehículo termoplástico, entre un 1 y un 30, preferentemente entre un 1 y un 20 por ciento en peso de un anhídrido, entre un 0,05 y un 30, preferentemente entre un 0,5 y un 15 por ciento en peso de un antioxidante fenólico estéricamente impedido y entre un 0,05 y un 20, preferentemente entre un 0,5 y un 15 por ciento en peso de oxazolina.
- 10 3. Concentrado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el material vehículo termoplástico consiste en un poliéster o en una mezcla polimérica que contiene más de un 2,0 por ciento en peso de poliéster.
4. Concentrado según la reivindicación 3, caracterizado porque el poliéster es un homo- o copolímero de tereftalato de polietileno con una viscosidad intrínseca de 0,5 - 1,5 dl/g de acuerdo con ASTM 4603.
- 15 5. Concentrado según la reivindicación 3, caracterizado porque uno de los componentes de la mezcla polimérica es una poliolefina seleccionada de entre
 - a) polímeros de etileno con una velocidad del flujo de fusión de 0 a 100 a 190°C de acuerdo con ISO 1133 y
 - b) polímeros de propileno, polímeros de 1-buteno y copolímeros de propileno y/o 1-buteno con una velocidad de flujo de fusión de 0 a 100 a 230°C de acuerdo con ISO 1133.
- 20 6. Concentrado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el anhídrido es un compuesto con 2 o más grupos anhídrido de ácido por molécula, preferentemente un dianhídrido tetracarboxílico, de forma especialmente preferente un dianhídrido piromelítico (PMDA).
7. Concentrado según las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque la oxazolina es una monooxazolina o bisoxazolina o trioxazolina o una mezcla de las mismas, seleccionándose la bisoxazolina preferentemente entre
 - 25 a) 1,3-fenilbisoxazolina (1,3-PBO) y
 - b) 1,4-fenilbisoxazolina (1,4-PBO).
8. Concentrado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el antioxidante fenólico estéricamente impedido se selecciona de entre fenoles estéricamente impedidos de propionato de hidroxifenilo o grupos hidrobencilo.
- 30 9. Concentrado según la reivindicación 8, caracterizado porque el antioxidante fenólico estéricamente impedido es 4-((3,5-bis((4-hidroxil-3,5-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butilfenol.
10. Proceso para la preparación del concentrado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque consiste en mezclar en fusión el material vehículo termoplástico con dichos aditivos utilizando un segundo antioxidante preventivo o una mezcla del segundo antioxidante y fenoles estéricamente
 - 35 impedidos, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 0,3 por ciento en peso, con respecto a la composición de concentrado, que actúa como estabilizador de proceso durante la extrusión.
11. Proceso según la reivindicación 10, caracterizado porque el antioxidante secundario es un compuesto organofosforado de fórmula P(OR)₃, donde R contiene anillos aromáticos.
12. Proceso de extrusión para la producción de un material celular espumado, que incluye los pasos de
 - 40 a) alimentar una extrusora con un 92 a un 98 por ciento en peso de una resina de poliéster, un 1 a un 10 por ciento en peso de un concentrado extensor de cadena que comprende un material vehículo termoplástico, un anhídrido, un antioxidante fenólico estéricamente impedido y una oxazolina, y un 0,1 a un 3 por ciento en peso de un concentrado de nucleación que comprende un poliéster como material vehículo termoplástico y talco, preferentemente entre un 60 y un 95 por ciento en peso de un poliéster como material vehículo termoplástico y un 5 a un 40 por ciento en peso de talco;
 - 45 b) inyectar/dosificar y mezclar un agente de soplado con el sistema polimérico fundido en la extrusora;
 - c) enfriar y continuar la homogeneización de la masa fundida del polímero a través de un intercambiador de calor y/o de una mezcladora estática;

- d) extrudir la mezcla fundida a través de una matriz de conformación, que se puede seleccionar entre una matriz perfilada, anular, con múltiples orificios, de cordón o de bloque para un producto de extrusión final requerido;
- e) conformar el producto de extrusión con ayuda de un calibrador con forma y dimensiones fijas o ajustables; y
- f) enfriar con aire el producto de extrusión después de la calibración.
- 5
13. Proceso según la reivindicación 12, caracterizado porque la resina de poliéster es un homo- o copolímero de tereftalato de polietileno con una V.I. = 0,5 - 1,5 dl/g, de acuerdo con ASTM 4603, o alternativamente una mezcla polimérica con más de un 2,0 por ciento en peso de poliéster.
- 10 14. Proceso según la reivindicación 12 o 13, caracterizado porque el concentrado de extensión de cadena comprende entre un 59 y un 99, preferentemente entre un 79 y un 99 por ciento en peso de un material vehículo termoplástico, entre un 1 y un 30, preferentemente entre un 1 y un 20 por ciento en peso de un anhídrido, entre un 0,05 y un 30, preferentemente entre un 0,5 y un 15 por ciento en peso de un antioxidante fenólico estéricamente impedido y entre un 0,05 y un 20, preferentemente entre un 0,5 y un 15 por ciento en peso de oxazolina.
- 15
15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el material vehículo termoplástico es un poliéster o una mezcla polimérica que contiene más de un 2,0 por ciento en peso de poliéster.
- 20 16. Proceso según la reivindicación 15, caracterizado porque el poliéster es un homo- o copolímero de tereftalato de polietileno con una viscosidad intrínseca de 0,5 - 1,5 dl/g de acuerdo con ASTM 4603.
17. Proceso según la reivindicación 15, caracterizado porque un componente de la mezcla polimérica es una poliolefina seleccionada entre
- a) polímeros de etileno con una velocidad del flujo de fusión de 0 a 100 a 190°C de acuerdo con ISO 1133 y
- 25 b) polímeros de propileno, polímeros de 1-buteno y copolímeros de propileno y/o 1-buteno con una velocidad de flujo de fusión de 0 a 100 a 230°C de acuerdo con ISO 1133.
18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque el anhídrido es un compuesto con 2 o más grupos anhídrido de ácido por molécula, preferentemente un dianhídrido tetracarboxílico, de forma especialmente preferente un dianhídrido piromelítico (PMDA).
- 30 19. Proceso según las reivindicaciones 12 o 14, caracterizado porque la oxazolina es una monooxazolina o bisoxazolina o trioxazolina o una mezcla de las mismas, seleccionándose la bisoxazolina preferentemente entre
- a) 1,3-fenilbisoxazolina (1,3-PBO) y
- b) 1,4-fenilbisoxazolina (1,4-PBO).
- 35 20. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque el antioxidante fenólico estéricamente impedido se selecciona entre fenoles estéricamente impedidos de propionato de hidroxifenilo o grupos hidrobencilo.
21. Proceso según la reivindicación 20, caracterizado porque el antioxidante fenólico estéricamente impedido es 4-((3,5-bis((4-hidroxí-3,5-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butilfenol.
- 40 22. Proceso según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente de soplado físico es un agente de soplado físico consistente en ciclopentano y la espuma de poliéster producida tiene una densidad inferior a 200 kg/m³.
23. Material celular espumado con una densidad de 40 a 500 kg/m³, que se obtiene según la reivindicación 12.
24. Artículos celulares obtenidos a partir del material espumado de la reivindicación 23.

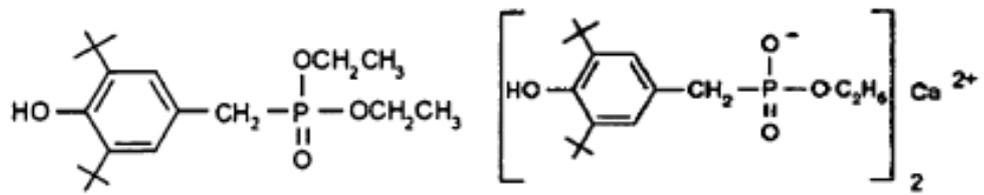


Fig. 1

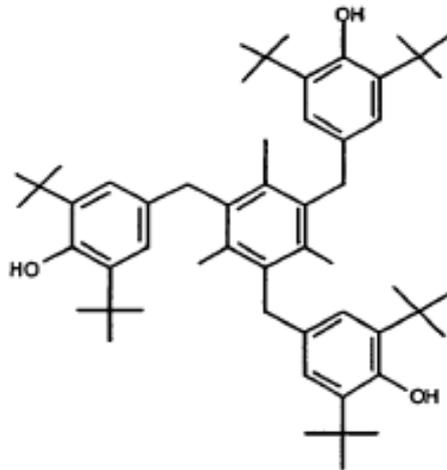


Fig. 2

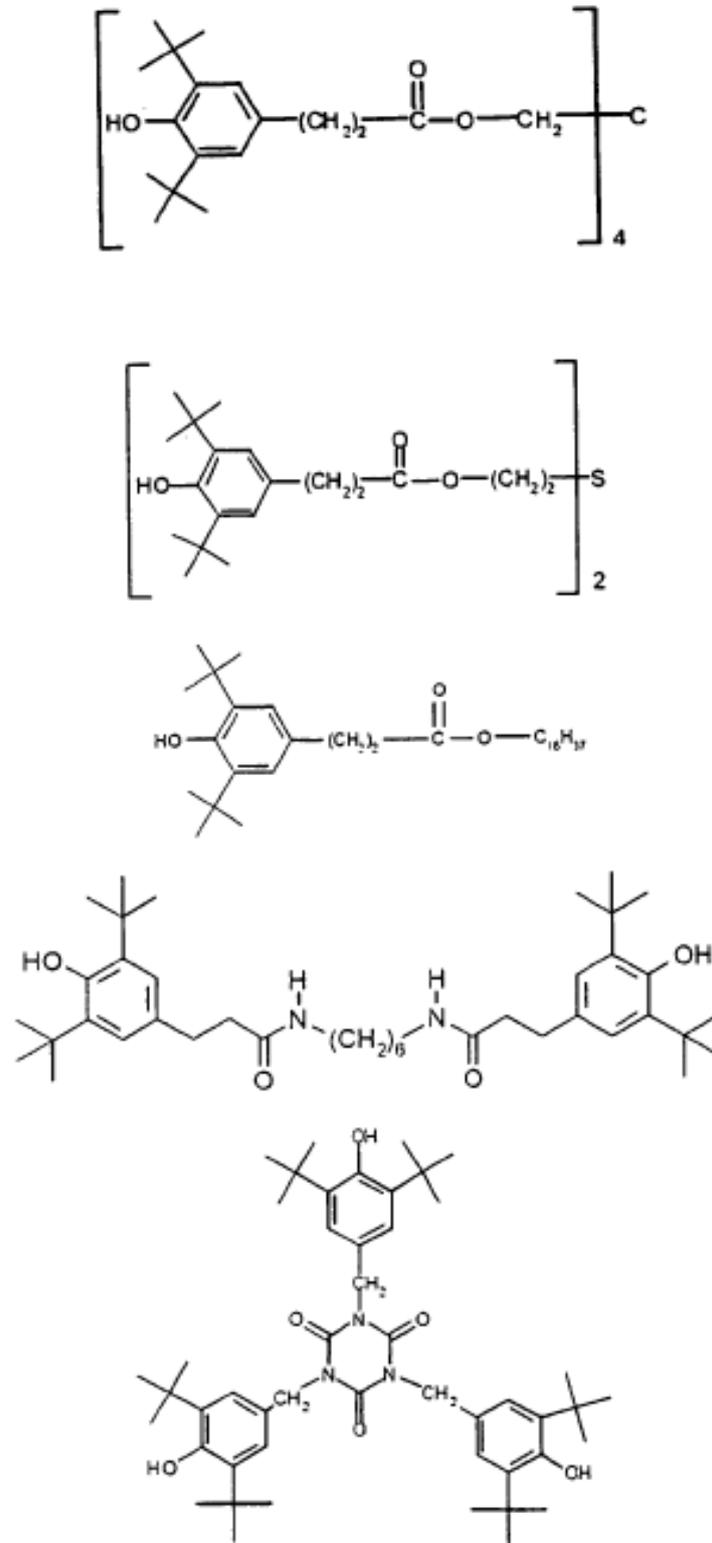


Fig. 3

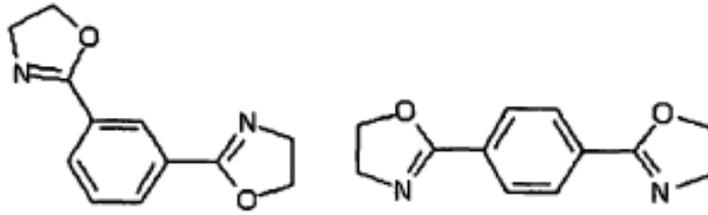


Fig. 4

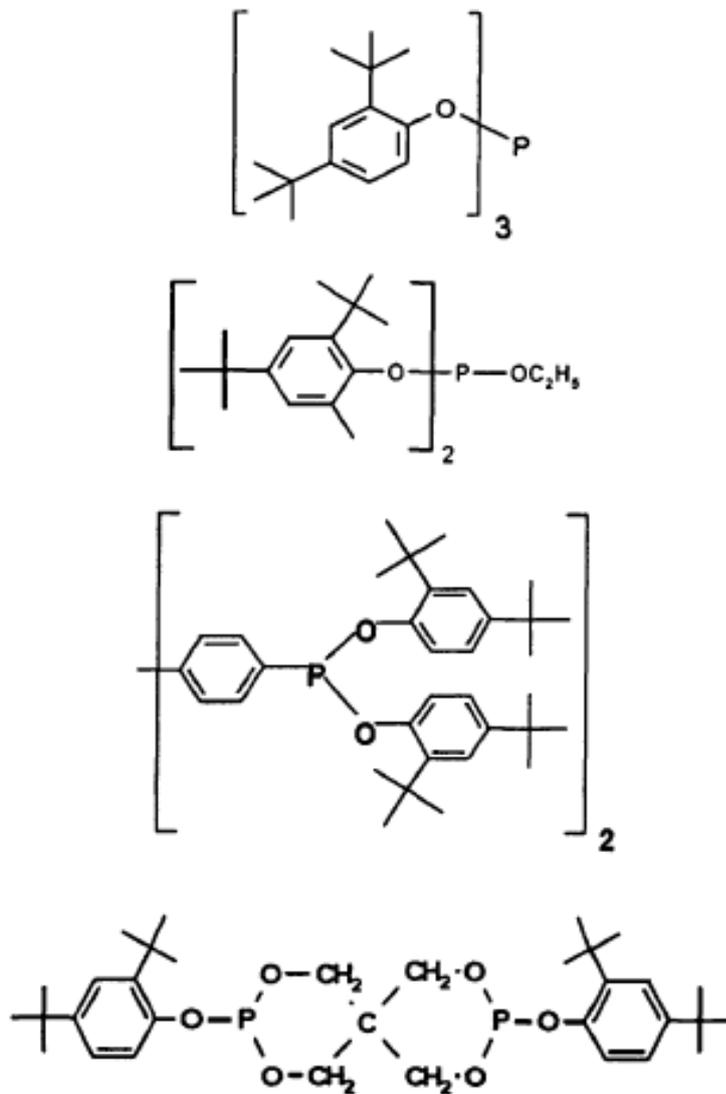


Fig. 5

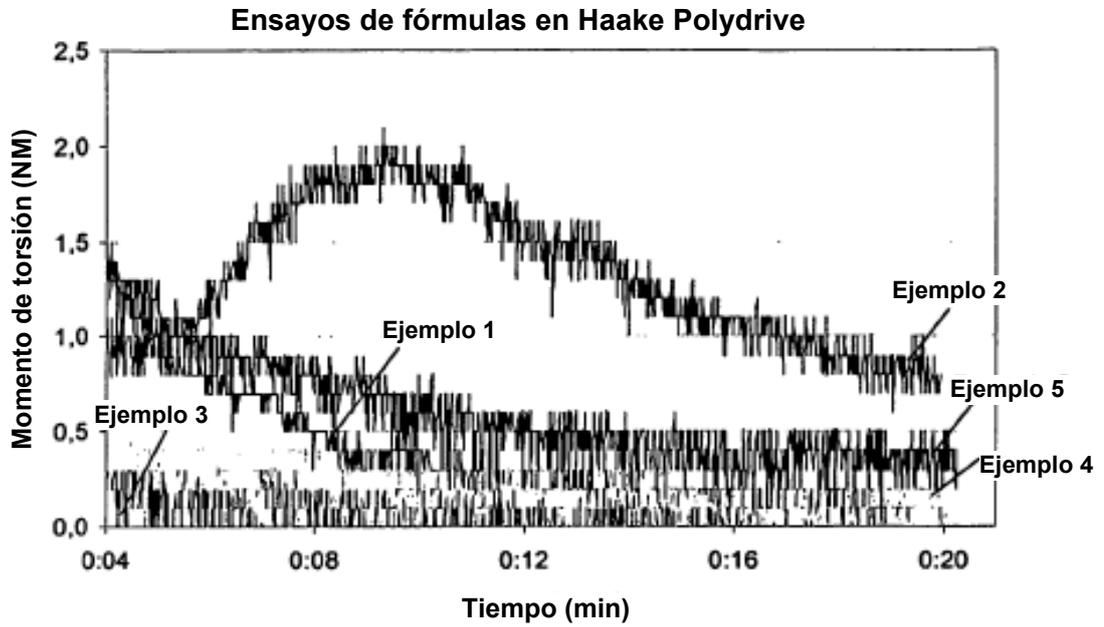


Fig. 6

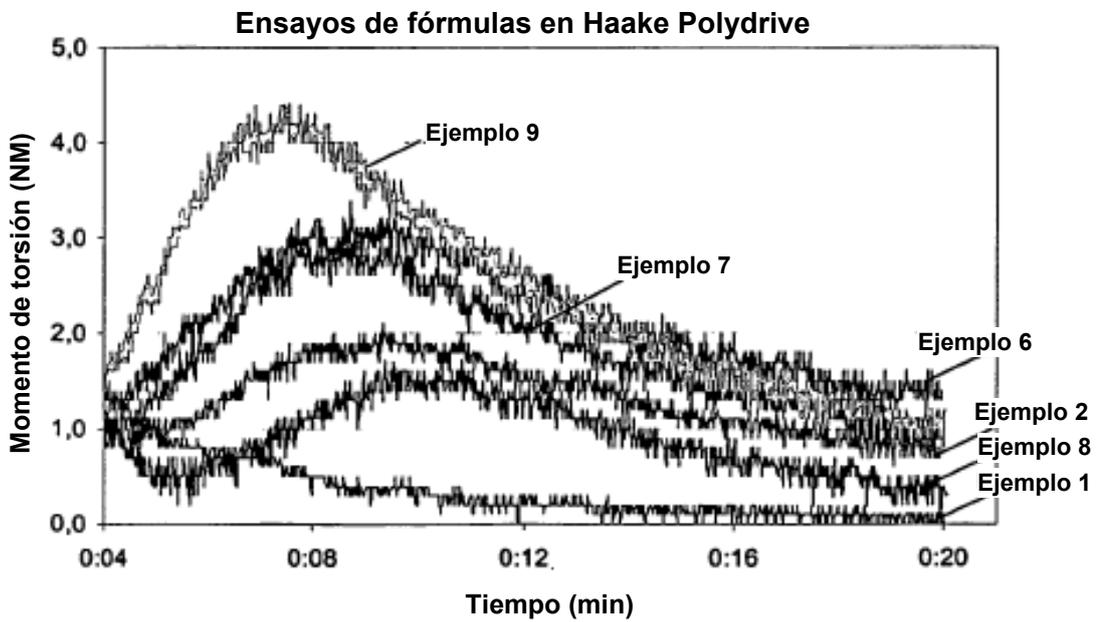


Fig. 7