

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 991**

51 Int. Cl.:

**C08L 67/02** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2010 E 10162248 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2385081**

54 Título: **Poliésteres expandidos dúctiles con alta resistencia a los impactos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.03.2014**

73 Titular/es:

**ARMACELL ENTERPRISE GMBH & CO. KG  
(100.0%)  
Robert-Bosch-Strasse 10  
48153 Münster , DE**

72 Inventor/es:

**LI, JIE;  
MELLER, MIKA y  
GRÄTER, HORST**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**ES 2 447 991 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

Poliésteres expandidos dúctiles con alta resistencia a los impactos

La presente invención se refiere a materiales de poliéster expandido que comprenden una mezcla poliéster/elastómero acrílico que presenta una ductilidad y una resistencia a los impactos mejoradas, a la vez que la resistencia mecánica de los poliésteres permanece prácticamente invariable o no empeora. Una adición de una mezcla de acrílico no reactivo/reactivo que sirve como componente de la mezcla mejora la fuerza de fusión en un proceso de expansión y conduce a una mejor resistencia a los impactos de los materiales de poliéster aromático expandido.

**Antecedentes de la invención**

Los materiales poliéster, en particular el tereftalato de polietileno, tienen una resistencia mecánica muy alta (resistencia y módulo de compresión/cizalladura) y una excelente resistencia a la temperatura, pero su comportamiento es frágil, con frecuencia caracterizado por valores bajos de elongación antes de rotura por cizalladura y una baja resistencia a los impactos. La fragilidad de los poliésteres limita su aplicación y a menudo imposibilita aplicaciones donde, por ejemplo, se genera una alta carga mecánica periódica y/o donde los poliésteres deben ser termoformados en artículos 3D y/o donde se requieren procesos posteriores mecánicos, como atornillado, enclavado o plegado.

La resistencia a los impactos es la capacidad de un material para resistir a la rotura bajo una carga por impacto o la capacidad de un material para resistir a la fractura bajo una tensión aplicada a alta velocidad. Los materiales de poliéster, en particular el tereftalato de polietileno aromático, normalmente tienen una escasa resistencia a los impactos y se rompen fácilmente bajo una carga por impacto. Por ejemplo, el ensayo de impacto por caída libre de un PET expandido con una densidad de aproximadamente  $100 \text{ kg/m}^3$  de acuerdo con ASTM F1292 muestra valores relativamente altos de g-max e HIC (*Head Injury Criteria* - criterios de lesión de cabeza) (véase el ejemplo comparativo 1).

En un informe de Throne (Throne, J.L. y col., *Journal of Cellular Plastics*, 21 (1985) 2, 123-140) se estudiaron las propiedades frente al impacto de espumas estructurales de algunos termoplásticos y en los ensayos no se encontró ninguna correlación aparente entre las propiedades de impacto y la densidad de la espuma. Por consiguiente, no se espera que poliésteres expandidos de menor densidad proporcionen automáticamente una mejor resistencia a los impactos.

La ductilidad y la flexibilidad de un material de poliéster expandido también son limitadas: actualmente, un poliéster expandido de una densidad de aproximadamente  $110 \text{ kg/m}^3$  tiene un alargamiento antes de rotura por cizalladura de aproximadamente un 3% (de acuerdo con ISO 1922), con valores de resistencia a la compresión de  $1,2\text{-}1,4 \text{ N/mm}^2$  (de acuerdo con ISO 844).

Otro ejemplo es un poliéster espumado de menor densidad, tal como de aproximadamente  $100 \text{ kg/m}^3$ , que con frecuencia muestra un alargamiento antes de rotura por cizalladura inferior al 5%. Con este nivel de densidad, la resistencia a la compresión es de aproximadamente  $1,0 \text{ N/mm}^2$ . En cambio, otros materiales competitivos presentan una ductilidad mucho mejor, por ejemplo un PVC expandido con una densidad de  $75\text{-}85 \text{ kg/m}^3$  presenta un alargamiento antes de rotura por cizalladura de aproximadamente un 20%, con una resistencia a la compresión de aproximadamente  $1,3 \text{ N/mm}^2$ .

Un poliéster expandido con mayor ductilidad y resistencia a los impactos mejora la termoformabilidad e imparte un mejor comportamiento frente a la fatiga del producto final. Sin embargo, con frecuencia una mejora de la ductilidad del material conduce a una menor resistencia mecánica y/o a la rigidez del polímero termoplástico. El aumento de la ductilidad y flexibilidad manteniendo la resistencia mecánica/rigidez es un desafío para la tecnología de los materiales.

El objetivo general de esta invención es desarrollar y proporcionar materiales de poliéster expandido con una resistencia a la compresión muy alta y con un módulo de cizalladura alto, pero con la mínima fragilidad posible. Esto significa que es imprescindible una elongación antes de la rotura suficiente para aspirar a una aplicación generalizada de estos materiales de poliéster, utilizados en particular como materiales núcleo en estructuras en sándwich, donde especialmente se generan cargas dinámicas. Además, puede ser utilizado como material de aislamiento de excelente compatibilidad con los materiales de construcción, por ejemplo hormigón, y con excelentes propiedades de montaje, por ejemplo para su atornillado o fijado. Estos materiales expandidos deberían resistir por ejemplo un tratamiento de resina corto hasta  $180^\circ\text{C}$  sin que esto influya negativamente en la resistencia mecánica posterior, pueden termoconformarse mucho mejor para producir artículos 3D gruesos, se pueden integrar estructuralmente en materiales de construcción y exponer a cargas mecánicas periódicas.

En los procesos de termoplásticos tradicionales generalmente se utilizan compuestos elastoméricos como modificadores de impacto para los poliésteres. La eficacia de la modificación de impacto depende en gran medida de:

- el tipo de modificador,
- el contenido de modificador,
- el tamaño de partícula del modificado,
- la distancia entre partículas.

Los modificadores elastoméricos se pueden dividir en grupos reactivos y no reactivos. La mayor parte de los modificadores elastoméricos no reactivos, como los cauchos de uso general, no son muy eficaces con los poliésteres, ya que no pueden interactuar adecuadamente con la matriz de poliéster. La pobre interacción de los modificadores no reactivos con la matriz de poliéster es la razón principal de que no se puedan lograr fases dispersas con los tamaños óptimos ni fuertes uniones interfase.

Es sabido en la literatura (Sheirs, J. y col., Modern Polyesters, John Wiley & Sons Ltd (2003)) que el uso de una compatibilización reactiva ayuda a lograr pequeñas partículas elastoméricas dispersas y una pequeña distancia entre partículas, obteniéndose una fase dispersa de tamaño fino en la matriz de poliéster, mientras que los modificadores de impacto reactivos se injertan en la matriz de poliéster. Los modificadores de impacto reactivos tienen grupos terminales funcionalizados que unen el modificador de impacto a la matriz polimérica y además modifican la energía interfase entre la matriz de poliéster y el modificador de impacto, mejorando la dispersión.

Elastómeros típicos y comerciales, como el terpolímero de etileno-acrilato de etilo-metacrilato de glicidilo (EEA-GMA), terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (EBA-GMA), etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico (EVA-MA) y estireno-etilenbutileno-estireno-anhídrido maleico (SEBS-MA) tienen grupos terminales funcionalizados/reactivos de metacrilato de glicidilo (GMA) o anhídrido maleico (MA). Estos grupos terminales son los responsables del injerto de dichos elastómeros en la matriz de poliéster mediante una reacción química con los ácidos carboxílicos y los grupos terminales hidroxilo de las resinas de poliéster. Actualmente, la expansión de los poliésteres se lleva a cabo cada vez más mediante un proceso reactivo que consiste en elevar o aumentar el peso molecular y la viscosidad de extensión de resinas de poliéster aromáticas durante el proceso de extrusión con ayuda de agentes extensores de cadena, tales como dianhídridos tetracarboxílicos multifuncionales.

Los inventores de la US 2003/0135015 A1 (Fujimaki, T.) mencionan en la descripción que, además de otros materiales termoplásticos, como materiales de soporte en la composición de una mezcla madre polifuncional se pueden utilizar resinas de acrilato de polietileno, que son elastómeros acrílicos que también actúan como modificadores elastoméricos termoplásticos. Las mezclas madre que contienen epoxi aumentan el peso molecular de los poliésteres y reducen el MFR. Como resultado, se pueden producir materiales altamente expandidos. Sin embargo, la aplicación de resinas de acrilato de polietileno como modificadores elastoméricos en las espumas de poliéster no se trata en la descripción de dicho documento ni se confirma en los ejemplos.

La invención EP 2 048 188 A1 (Severini, T.) describe el uso de elastómeros acrílicos como material de soporte en una formulación de mezcla madre para aumentar la flexibilidad de un PET expandido de densidad aproximada 130 kg/m<sup>3</sup>. Una adición de tal mezcla madre que contiene PMDA (agente extensor de cadena) y acrilato conduce a un mejor valor de la elongación antes de rotura por cizalladura (que oscila entre el 17% y el 25%). Sin embargo, la aplicación de este tipo de mezcla madre para mejorar la flexibilidad está limitada en términos de restricciones de la composición: una dosificación individual del elastómero acrílico para un valor solicitado de flexibilidad del material o para procesar diferentes clases de poliéster no es posible debido a una necesidad fija de PMDA en el proceso. Una dosificación superior o inferior de PMDA en el proceso de la composición final de poliéster puede conducir a que la estructura celular o espuma no tenga propiedades útiles. En consecuencia, para cada aplicación individual se debe desarrollar una mezcla madre nueva. Además, en dicho documento no se entiende ni examina la influencia de los elastómeros acrílicos en la rigidez de los poliésteres expandidos: los resultados de los ejemplos comparativos e innovadores no son comparables debido a una ausencia de PMDA en la composición de los ejemplos comparativos. Los mejores valores de la resistencia a la compresión y el módulo de cizalladura en los ejemplos innovadores son obviamente resultado de una reacción de extensión de cadena del PMDA con PET durante el proceso de expansión. Además, la resistencia a los impactos de la espuma de PET producida con ayuda de la mezcla madre que contiene los elastómeros acrílicos no es evidente ni se le atribuye ningún interés en dicha invención.

En general, los elastómeros acrílicos son copolímeros termoplásticos con un contenido en acrilato de entre el 3 y el 50% en peso y con un índice de flujo en fusión de entre 0,1 g y 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg (de acuerdo con ISO 1133). Los elastómeros acrílicos se pueden dividir en grupos de 1) copolímeros de acrilato no reactivos y 2) copolímeros de acrilato reactivos. Son copolímeros no reactivos típicos, por ejemplo, copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA) y copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), los copolímeros reactivos se han citado anteriormente.

Sin embargo, la aplicación de modificadores reactivos en un proceso de expansión reactiva es difícil, si no imposible. Hasta ahora apenas se ha informado sobre las razones características de dicho proceso de expansión y la limitación de estos modificadores reactivos. Estas razones se describen a continuación:

1. En la literatura (Sheirs, J. y col., Modern Polyesters, John Wiley & Sons Ltd (2003)) se admite que la cantidad de modificador reactivo y/o no reactivo requerida para lograr ventajas significativas desde un punto de vista mecánico debe oscilar entre el 20 y el 30% en peso de la matriz polimérica. Durante un proceso de expansión como la extrusión de espuma, se aplica una expansión libre del sistema fundido que contiene agentes de soplado físico y que es sumamente sensible a la nucleación y a la fuerza de fusión. Cualquier alteración de la nucleación y reducción de la fuerza de fusión conduce a la formación de una estructura celular pobre e inaceptable durante la expansión libre. Por ello, la adición de una gran cantidad de dichos modificadores no resulta ventajosa, debido a la alteración de la nucleación y a la reducción de la resistencia de fusión.

2. También se entiende que los modificadores elastoméricos reactivos tienen una alta reactividad con los poliésteres, lo que resulta en una reacción química con los grupos terminales funcionales del poliéster. Este tipo de reacción está relacionado con la disminución de la concentración de los grupos funcionales de los poliésteres y provoca un menor efecto del incremento de extensión de cadena polimérica necesario, esencial para un proceso de expansión reactiva de poliésteres.

3. Además, es sabido que el uso de modificadores elastoméricos mejora la flexibilidad, pero empeora los valores del módulo de los productos de poliéster. Ambas propiedades son importantes para aplicaciones de materiales compuestos.

### Descripción de la invención

Uno de los métodos más rentables para mejorar el rendimiento del material es utilizar combinaciones poliméricas en lugar de un único tipo de polímero. Las mezclas poliméricas se utilizan para modificar las propiedades de un polímero por la adición de un segundo material termoplástico.

Una combinación polimérica se define como una mezcla de dos o más polímeros. De acuerdo con la literatura (Ultracki, L.A., Commercial Polymer Blends, Chapman & Hall (1998), Gendon, R., Thermoplastic Foam Processing - Principle and Development, CRC Press (2005)), el concepto "combinación polimérica" se limita a sistemas que comprenden al menos un 2% en peso de un segundo polímero. Por debajo de este nivel, la segunda fase se considera como un aditivo. Normalmente, la combinación de polímeros se utiliza para compensar un punto débil específico de un material inicial dado.

En la presente invención, los poliésteres se combinan en fusión con un 2-20% en peso de una mezcla de un elastómero acrílico reactivo y un elastómero acrílico no reactivo. La mezcla poliéster/elastómero se introduce en una extrusora (preferentemente de doble husillo) y se dispersa con un compuesto multifuncional, un agente de soplado y un agente de nucleación. La mezcla experimenta un proceso de mejora en la extrusora, que aumenta el peso molecular de la matriz de poliéster y, con ello, la viscosidad de extensión. Al mismo tiempo, tiene lugar un injerto del elastómero acrílico reactivo con los grupos terminales del poliéster y se lleva a cabo una dispersión de los modificadores en la matriz de poliéster. A continuación, la combinación polimérica se procesa en materiales expandidos de baja densidad bajo una alta presión de fusión.

El compuesto multifuncional utilizado en esta invención es una mezcla madre altamente concentrada que contiene ingredientes extensores de cadena reactivos (por ejemplo dianhídrido tetracarboxílico) tal como se describe en la EP 2 343 330 A1, el cual reacciona con los grupos terminales carboxilo e hidroxilo de los poliésteres. Mediante este tipo de reacción química se incrementa considerablemente el peso molecular de los poliésteres. En la aplicación de esta mezcla madre, la influencia de la cera termoplástica en la fuerza de fusión de la combinación polimérica es insignificante durante el proceso de expansión, al igual que el impacto de la cera en las propiedades de los productos finales, ya que el contenido en cera es muy bajo en la formulación final del material expandido. Incluso en caso de requerir una cantidad mayor de mezcla madre para un proceso de expansión de resinas de PET postconsumo o de baja viscosidad, la influencia de la cera es insignificante.

Los elastómeros acrílicos utilizados en esta invención son copolímeros polares de etileno-acrilato seleccionados de entre el grupo consistente en copolímero de etileno-acrilato y terpolímero de etileno-acrilato-monómero reactivo, siendo el acrilato es un acrilato de alquilo o isoalquilo, donde el grupo alquilo o isoalquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente acrilato de etilo, de metilo o de butilo, mientras que el monómero reactivo se selecciona de entre anhídrido maleico (MA), metacrilato de glicidilo (GMA) o una mezcla de los mismos.

Copolímeros de etileno-acrilato preferentes son etileno-acrilato de butilo (EBA), etileno-acrilato de etilo (EEA), etileno-acrilato de metilo (EMA), terpolímero de etileno/acrilato/anhídrido maleico (EEAMA), terpolímero de etileno-acrilato de etilo-metacrilato de glicidilo (EEA-GMA), terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (EBA-GMA) o una mezcla de los mismos. En la presente invención se utiliza un copolímero de etileno-acrilato con un contenido en acrilato de entre el 3 y el 50% en peso y con un índice de flujo en fusión de entre 0,1 g y 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg (según ISO 1133). En el caso de un modificador acrílico reactivo, en el elastómero de etileno-acrilato permanece adicionalmente un 2-20% en peso de MA o GMA.

En base al conocimiento de que los copolímeros de etileno-acrilato presentan una alta estabilidad térmica (hasta 350-400°C) y que las resinas de los copolímeros de etileno-acrilato se clasifican como gránulos no pegajosos, este tipo de modificadores elastoméricos puede ser procesado fácilmente como componente de una combinación de poliésteres, sin adherencia alguna ni formación de puentes a pesar de su bajo punto de fusión (90-100°C).

Ahora se ha comprobado que la combinación de poliéster/elastómero acrílico se puede procesar incluso en una pequeña cantidad (inferior al 20% en peso) de elastómero acrílico para mejorar considerablemente las propiedades de elongación del poliéster expandido producido mediante un proceso de expansión reactiva. Esta mejora lograda de la ductilidad puede superar fácilmente el 15% de la elongación antes de rotura por cizalladura incluso con una densidad de alrededor de 100 kg/m<sup>3</sup> para los materiales expandidos. Un poliéster expandido que contiene el modificador acrílico reactivo proporciona un valor incluso mejor que el material de poliéster que tiene un copolímero de acrilato no reactivo: el valor del 20% de elongación antes de rotura por cizalladura se supera muy fácilmente.

5 Sorprendentemente también se ha comprobado que la combinación de un elastómero acrílico reactivo con los poliésteres no afecta significativamente al proceso de expansión reactiva, donde se utiliza un compuesto multifuncional que reacciona con los grupos terminales hidroxilo y carboxilo de los poliésteres. Es posible producir materiales de poliéster expandido que contienen elastómeros acrílicos reactivos y excelentes valores de elongación. La procesabilidad reactiva de dicha mezcla que contiene elastómeros acrílicos reactivos y la mejora significativa de la ductilidad y de la flexibilidad del producto están relacionadas probablemente con el hecho de que

1. hasta una determinada cantidad de componente modificador reactivo sigue habiendo suficiente número de grupos terminales hidroxilo y/o carboxilo en el poliéster disponibles para una reacción de mejora con el compuesto multifuncional, debido a la pequeña cantidad de elastómeros acrílicos reactivos utilizados en el proceso de expansión; y
- 10 2. la adición de elastómeros acrílicos reactivos en pequeña cantidad es suficiente para mejorar la ductilidad y la dureza en base a su reacción de injerto con los poliésteres y a la dispersión uniforme/fina relacionada con la reacción.

15 Sin embargo, aunque la adición de un elastómero acrílico reactivo o no reactivo como componente de la combinación en la composición imparte mejores propiedades de elongación a los materiales de poliéster expandido, la tenacidad y rigidez de estos poliésteres modificados frete a los impactos, que son importantes en muchas aplicaciones de materiales compuestos, son peores cuando disminuyen los valores de resistencia y módulo. Además, la presión de fusión disminuye con la combinación de un elastómero acrílico, en particular con un acrilato reactivo (véase la Tabla 2 de ejemplos más abajo). La disminución de la presión de fusión tiene relación directa con la debilitación de la fuerza de fusión, lo que constituye una de las razones de una estructura celular gruesa de los poliésteres expandidos y, por consiguiente, una peor rigidez.

20 La presente invención utiliza un sistema sinérgico acrílico consistente en una mezcla de un copolímero de acrilato no reactivo y un copolímero de acrilato reactivo, constituyendo el modificador reactivo una parte de un 15-40% en peso de la mezcla. El sistema sinérgico acrílico se añade a la formulación en una cantidad inferior al 20% en peso con respecto a la composición total.

25 Inesperadamente se ha comprobado que la combinación en fusión del sistema sinérgico acrílico con los poliésteres conduce a un aumento de la fuerza de fusión durante el proceso de expansión reactiva, incrementándose la fuerza de fusión en forma de una mayor presión de fusión (véase más abajo la Tabla 2 de los ejemplos). Por consiguiente, el componente de combinación sinérgico en una cantidad entre el 2,5 y el 7,5% en peso con respecto a la composición total actúa como un intensificador de la fuerza de fusión para los poliésteres. Este efecto de intensificar la fuerza de fusión no se ha encontrado en la mezcla combinada que contiene un modificador acrílico reactivo o no reactivo aplicado por separado. La intensificación de la fuerza de fusión también se ha confirmado en otras pruebas reiteradas con las mezclas de copolímeros de acrilato reactivos y no reactivos.

35 Además se ha comprobado que el uso de la combinación del sistema sinérgico poliéster/acrílico aumenta las propiedades de elongación, mientras que la rigidez y la tenacidad (valores de resistencia y módulo de compresión o cizalladura) permanecen prácticamente invariables o aumentan ligeramente. Resulta particularmente importante la mejor resistencia a los impactos (de acuerdo con ASTM F1292) que se consigue con los materiales de poliéster expandido que contienen una mezcla sinérgica de acrílicos. La mejora de la elongación y el mantenimiento de la rigidez de los materiales expandidos se puede lograr incorporando la mezcla de acrilato reactivo/no reactivo en una cantidad inferior al 2,5% en peso (véase la Tabla 3 de los ejemplos). Los mejores valores de resistencia a los impactos se midieron en la muestra de poliéster expandido con un 5,0% en peso de la mezcla sinérgica de acrílicos.

40 Probablemente, el que se mantenga adicionalmente la rigidez del material es resultado de

- el injerto del copolímero de acrilato reactivo con los grupos terminales hidroxilo y carboxilo del poliéster, que es responsable de 1) una mejor dispersión de las partículas modificadoras en la matriz de poliéster y 2) una mejor adhesión partículas/interfase; y
- 45 • el aumento de la fuerza de fusión de los poliésteres, que inesperadamente es inducido por la adición del sistema sinérgico de acrílico que actúa. al menos parcialmente, como intensificador de la fuerza de fusión y. por ello, es beneficioso para refinar a la vista el tamaño celular.

50 La mejora de la ductilidad y de la resistencia a los impactos de los poliésteres expandidos se logra obviamente mediante los dominios elastoméricos finos dispersos homogéneamente en la matriz de poliéster y la naturaleza elastomérica de los modificadores. La mejor dispersión del sistema sinérgico acrílico en la matriz de poliéster contribuye aparentemente a una mayor adhesión interfase y entre las partículas. Probablemente, la adhesión también influye en la cristalinidad de la resina de poliéster y/o los modificadores. Para entender por completo el aumento de la fuerza de fusión de poliésteres aromáticos mediante la mezcla de acrílicos reactivos/no reactivos se requieren más investigaciones morfológicas, ya que la morfología de la espuma tiene gran influencia en cómo fallan los materiales termoplásticos.

55 Para caracterizar las propiedades de impacto de las composiciones de poliéster debe dirigirse y llevar a cabo un ensayo de impacto. Los ensayos de impacto se dividen en general en métodos de péndulo, peso en caída libre y perforación. En comparación con otros ensayos mecánicos, la caracterización de los ensayos de impacto requiere el uso de una gran cantidad de muestras, incluso para obtener una medida aproximada del comportamiento del material.

De acuerdo con la literatura (Michaeli, W. y col., Journal of Cellular Plastics, 45 (2009) 4, S. 321-351), según se confirma mediante los ensayos de la presente invención, empleando los ensayos de Charpy (ISO 179) e Izod (ISO 180), que pertenecen al método de péndulo, las muestras se pueden someter a impacto en partes planas o en bordes. Los resultados de ensayo en las dos direcciones presentan una gran desviación y no se pueden llevar a cabo de forma reproducible. Las energías medidas con un ensayo de perforación por instrumento tenían valores comparativamente bajos de desviación estándar, pero este tipo de ensayos resultaba bastante caro.

En la presente invención se empleó un método de ensayo de impacto por caída libre de acuerdo con ASTM F1292. El método era de bajo precio, pero proporcionaba resultados de ensayo reproducibles, con una baja desviación, y caracterizaba la resistencia a los impactos de las espumas de poliéster modificadas para impactos. Este método de ensayo se estableció originalmente para materiales superficiales que debían ser revisados en cuanto a unos requisitos de atenuación de impactos mínima en superficies de parques de recreo.

El método de ensayo cuantifica la resistencia a los impactos en términos de g-max. G-max es la medida de la aceleración máxima (choque) producida por un impacto. Los criterios de lesión de cabeza o valor HIC son una medida empírica de la gravedad de impacto basada en investigaciones publicadas, que describe la relación entre la magnitud y la duración de la aceleración de impacto y el riesgo de trauma craneal. Cuanto menores son los valores de g-max e HIC, mejor es la resistencia al impacto, mayor es la absorción de energía de impacto y más seguro es el material.

Cada muestra fue sometida a una serie de 3 ensayos de caída con ayuda de un proyectil rígido de masa específica de superficie semiesférica y de radio específico: el primer impacto por caída proporcionó el valor de aceleración máxima g-max y los criterios de lesión de cabeza HIC, mientras que el 2º y el 3º impacto constituyeron la base para el valor de g-max y de HIC medios. El proyectil desde una altura de caída de 60,96 cm (2 pies) se utilizó a una temperatura de 25°C para producir un impacto sobre una superficie de ensayo con un espesor de 35 mm. La altura de caída en dicho ensayo de impacto se definía como la distancia vertical entre el punto más bajo del proyectil elevado y la superficie de la muestra.

La resistencia a los impactos de las muestras de poliéster expandido sin modificador o con las mezclas reactivas/no reactivas se midió según ASTM F1292 y con ayuda del procedimiento arriba especificado. Los resultados (véase la Tabla 4 de los ejemplos) muestran valores de g-max, HIC, g-max media y HIC medios más bajos en el caso de los materiales de poliéster expandido que contenían la mezcla sinérgica acrílica que en el caso de la muestra expandida sin modificador.

El material de poliéster reivindicado contiene una pequeña cantidad (inferior al 20% en peso) de al menos un elastómero acrílico que mejora considerablemente las propiedades de elongación del poliéster expandido, a un mínimo de un 15% de elongación antes de rotura por cizalladura, con una densidad inferior a 110 kg/m<sup>3</sup>.

El material de poliéster reivindicado contiene además un sistema sinérgico acrílico formado por una mezcla de un copolímero de acrilato no reactivo y un copolímero de acrilato reactivo, constituyendo el modificador reactivo una proporción de un 15-40% en peso de la mezcla. La combinación en fusión del sistema sinérgico acrílico con poliésteres no sólo conduce a un aumento de la fuerza de fusión durante el proceso de expansión reactiva, sino también a que se mantenga o incluso aumente ligeramente la ya excelente rigidez y tenacidad (valores de resistencia y módulo de compresión o cizalladura) de los poliésteres. Además, la elongación de cizalladura mejora significativamente en comparación con los poliésteres expandidos que no contienen elastómero acrílico. Una característica particularmente importante es la mejor resistencia a los impactos (de acuerdo con ASTM F1292) lograda por el material de poliéster reivindicado. El material de poliéster reivindicado, con una densidad de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup> (véanse los ejemplos innovadores 2 a 7), se caracteriza, por ejemplo, por una elongación antes de rotura por cizalladura superior al 15% (de acuerdo con ISO 1922), una aceleración máxima g-max inferior a 93 y unos criterios de lesión de cabeza HIC menor de 316 (de acuerdo con ASTM F1292).

Una ventaja muy beneficiosa del material reivindicado deriva del hecho de que el poliéster expandido reivindicado está diseñado para ser rígido, fuerte y resistente a las altas temperaturas, pero suficientemente flexible. La excepcional combinación de resistencia a las altas temperaturas, resistencia mecánica y flexibilidad del material reivindicado posibilita a) un tratamiento de resina corto a una temperatura hasta 180°C, que es necesario para producir artículos en sándwich (por ejemplo la pala de un rotor), y b) una aplicación con una carga dinámica periódica (por ejemplo molinos de viento, construcción de vagones, paneles de aviación y suelos en la construcción). Para estas aplicaciones, el material liviano se produce mediante desactivación de resina, RTM, revestimiento o laminación con material de núcleo en una estructura en sándwich. Esta estructura tiene una alta resistencia estructural para soportar la carga mecánica o para transformar fuerzas. Al mismo tiempo, el material reivindicado como componente de núcleo proporciona un excelente comportamiento de fatiga del material y/o de la absorción de energía requerida por la carga dinámica o las vibraciones.

Otra ventaja del material reivindicado consiste en que este material puede ser aplicado en áreas donde se puede producir una carga por impacto, por ejemplo paneles de pared o suelos en vagones, en la aviación o la construcción.

La mayor ductilidad en combinación con la alta estabilidad térmica del material reivindicado proporciona otra ventaja, que consiste en que el material reivindicado puede ser termoformado fácilmente en artículos 3D gruesos sin fractura del

material. Esto amplía la aplicación del material reivindicado, de modo que puede utilizarse como piezas para muebles, submarinos, caravanas o automóviles, por ejemplo, que se pueden producir en menos pasos de proceso que anteriormente. Con frecuencia, estas aplicaciones requieren resistencia mecánica, amortiguamiento de impactos y absorción de vibraciones.

- 5 Otra ventaja importante del material reivindicado consiste en que un poliéster expandido de baja densidad modificado para impactos contribuye a un aislamiento suficiente y proporciona integridad estructural como material de construcción. Esto significa que el material reivindicado es mecánicamente fuerte y lo suficientemente resistente para soportar peso, impactos, tensión, torsión, etc. Es deseable lograr las construcciones más económicas y ecológicas posibles y evitar los problemas de montaje o de pérdida de material residual, que se producen en caso de materiales frágiles como el poliestireno o poliuretano, debido a la mejor ductilidad.

10 La modificación para impactos y de ductilidad de los poliésteres conduce a otra ventaja, el material reivindicado se puede montar manteniendo una integridad estructural por perforación, atornillado, fijado o plegado sin problemas de fractura. Esto es muy importante en la industria de la construcción.

- 15 En los procesos de expansión preferentemente se utiliza un agente de soplado físico o químico para la expansión, siendo normalmente el agente de soplado físico dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), cetonas, hidrofluorocarburos, hidrocarburos (como n-hexano, n-octano, isobutano, isopentano, ciclopentano y n-heptano) o una mezcla de los gases indicados. En general, en el proceso de expansión se emplea un agente de nucleación, siendo habituales talco, TiO<sub>2</sub>, MgO, BaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, ZnO, carga de mica, polímeros de flúor, tierra de diatomeas o similares, por separado o en combinación.

- 20 Además de los agentes de nucleación y soplado, también es posible utilizar en las formulaciones adicionalmente otros aditivos, tales como estabilizadores de proceso/térmicos, polímeros de flúor, estabilizadores UV y retardadores de la llama, etc. Retardadores de la llama representativos son, por ejemplo, compuestos con halógenos (como éteres difenólicos polibromados u otros), formadores de carbón (como compuestos con contenido en fósforo u otros) o liberadores de agua (como borato de zinc u otros), o mezclas de los mismos.

- 25 El resultado de aplicar dichos modificadores acrílicos es obvio en todos los procesos de expansión de polímeros termoplásticos (por ejemplo moldeo por soplado, proceso discontinuo, moldeo por inyección o extrusión de lámina/tubo para termoformado posterior), pero el foco se centra en la extrusión de la espuma reactiva para procesar una amplia gama de poliésteres aromáticos. El proceso de expansión de poliésteres aromáticos generalmente es una extrusión de espuma, pudiendo utilizarse boquillas perfiladas, anulares, con múltiples orificios y planas para formar un producto de extrusión con la forma final requerida.

30 Los poliésteres aromáticos preferentes para la fabricación de productos expandidos celulares incluyen derivados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico, 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 0,4 - 1,4 dl/g (de acuerdo con ASTM 4603) incluyendo homo- y co-polímero.

- 35 También es posible un proceso para expandir resinas de poliéster vírgenes, materiales de poliéster postconsumo o una mezcla de los mismos (por ejemplo para aumentar el peso molecular total) en forma de gránulos, aglomerados, polvos o escamas aplicando cualquiera de dichos modificadores elastoméricos. El término "postconsumo" se define como material restituído al proceso (es decir, reciclado) después de su procesamiento y/o uso previo, por ejemplo como botellas de PET, artículos de PET, restos de poliéster, poliésteres de reciclaje.

#### 40 Ejemplos de la invención

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos ilustrativos, que no han de ser considerados como limitadores de la invención o del modo en que ésta puede ser puesta en práctica.

- 45 Para caracterizar las propiedades de los poliésteres expandidos, se midió la densidad de acuerdo con ISO 845, los valores de compresión de acuerdo con ISO 844 y los valores de cizalladura conforme a ISO 1922. La resistencia a los impactos de la muestra se investigó con ayuda del método de ensayo de impactos tal como se ha descrito más arriba en la sección "Descripción de la invención" y de acuerdo con ASTM F1292.

#### Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

- 50 Para producir placas de espuma se utilizó una extrusora de doble husillo solidario con un diámetro de husillo de 75 mm y L/D = 32, seguida de una mezcladora estática y una boquilla de cordón. El producto de espuma extrudida se sometió a calibración después de salir de la boquilla en cordón para conformarlo en una placa rectangular.

- 55 Se secó un copolímero de PET (V.I. = 0,78 dl/g) a 165°C durante 8 horas y se secó a 80°C una mezcla madre altamente concentrada, dada a conocer en el documento EP 2 343 330 A1 y formada por PMDA, antioxidante fenólico impedido estéricamente y EAA, durante 8 horas. La resina de PET junto con la mezcla madre altamente concentrada en una cantidad efectiva de un 0,28% en peso de PMDA, un 0,08% en peso de antioxidante fenólico impedido estéricamente y una cantidad efectiva de un 0,3% en peso de un agente de nucleación, en cada caso con respecto al peso de la mezcla,

se sometió a extrusión continua y expansión, con un rendimiento de 40 kg/h. La mezcla se extruyó y se produjo una expansión libre con ayuda de ciclopentano como agente de soplado. Los parámetros de proceso se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1 Parámetros de 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 dosificación (°C)	275-285
Temperatura de la mezcladora estática (°C)	265-280
Temperatura de la boquilla (°C)	280-290
Rendimiento (kg/h)	40
Inyección de gas (g/min)	17,5

5

El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET producida con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup>. La composición de resina/combinación y la presión de fusión en el cabezal de extrusión se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2 Composiciones de resina y presión de fusión en el cabezal de extrusión**

Ejemplo nº	Elvaloy® 1224 AC (% en peso)	Elvaloy® PTW (% en peso)	Presión de fusión (bar)
1	0	0	120
2	5	0	111
3	0	5	105
4	1,7	0,8	140
5	3,4	1,6	129
6	5,0	2,5	125
7	6,8	3,2	111

10

Las propiedades mecánicas de la muestra expandida se muestran en la Tabla 3. La resistencia a los impactos de la muestra que sirve como referencia proporcionó los valores de g-max y HIC, así como g-max media y HIC medios que se indican en la Tabla 4.

**Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)**

15 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió un 5% en peso de copolímero de etileno-acrilato de metilo no reactivo (Elvaloy® 1224 AC de DuPont™) y la cantidad de resina de PET se redujo en un 5% en peso con respecto al rendimiento total. El producto Elvaloy® 1224 AC contenía un 24% en peso de acrilato de metilo.

20 El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup>.

Las propiedades mecánicas de la muestra expandida se muestran en la Tabla 3.

**Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)**

Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió un 5% en peso de terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo reactivo (Elvaloy® PTW de DuPont™) y la cantidad de resina de PET se



redujo en un 5% en peso con respecto al rendimiento total. El producto Elvaloy® PTW contenía un 36% en peso de acrilato de butilo y un 6% en peso de metacrilato de glicidilo.

El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup>.

5 Las propiedades mecánicas de la muestra expandida se muestran en la Tabla 3.

**Ejemplo 4**

10 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió un 2,5% en peso de mezcla de Elvaloy® 1224 AC/Elvaloy® PTW y la cantidad de resina de PET se redujo en un 2,5% en peso con respecto al rendimiento total, estando compuesta la mezcla reactiva/no reactiva por Elvaloy® 1224 AC y Elvaloy® PTW en una proporción en peso de 2:1.

El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup>.

Las propiedades mecánicas de la muestra expandida se muestran en la Tabla 3, y se ensayó la resistencia a los impactos de la muestra, dando como resultado los valores de g-max y HIC mostrados en la Tabla 4.

15 **Ejemplo 5**

Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió un 5% en peso de mezcla de Elvaloy® 1224 AC/Elvaloy® PTW y la cantidad de resina de PET se redujo en un 5% en peso con respecto al rendimiento total, estando compuesta la mezcla reactiva/no reactiva por Elvaloy® 1224 AC y Elvaloy® PTW en una proporción en peso de 2:1.

20 El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup>.

Las propiedades mecánicas de la muestra expandida se muestran en la Tabla 3, y se ensayó la resistencia a los impactos de la muestra, dando como resultado los valores de g-max y HIC mostrados en la Tabla 4.

**Ejemplo 6**

25 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió un 7,5% en peso de mezcla de Elvaloy® 1224 AC/Elvaloy® PTW y la cantidad de resina de PET se redujo en un 7,5% en peso con respecto al rendimiento total, estando compuesta la mezcla reactiva/no reactiva por Elvaloy® 1224 AC y Elvaloy® PTW en una proporción en peso de 2:1.

30 El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 100 kg/m<sup>3</sup>.

**Ejemplo 7**

35 Se repitió la extrusión de espuma del Ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió un 10% en peso de mezcla de Elvaloy® 1224 AC/Elvaloy® PTW y la cantidad de resina de PET se redujo en un 10% en peso con respecto al rendimiento total, estando compuesta la mezcla reactiva/no reactiva por Elvaloy® 1224 AC y Elvaloy® PTW en una proporción en peso de 2:1.

El proceso de extrusión era estable y se obtuvo una espuma de PET con una estructura celular fina y uniforme, con una densidad de espuma de aproximadamente 104 kg/m<sup>3</sup>.

40 Las propiedades mecánicas de la muestra expandida se muestran en la Tabla 3, y se ensayó la resistencia a los impactos de la muestra, dando como resultado los valores de g-max y HIC, y de g-max media y HIC medios mostrados en la Tabla 4.

**Tabla 3 Propiedades mecánicas de los poliésteres expandidos**

Ejemplo nº	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la cizalladura (MPa)	Módulo de cizalladura (MPa)	Elongación antes de rotura por cizalladura (%)
1	98	0,93	0,73	13,8	4,7
2	105	0,95	0,58	13,1	15,1
3	101	0,71	0,69	12,4	30,0

Ejemplo nº	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la cizalladura (MPa)	Módulo de cizalladura (MPa)	Elongación antes de rotura por cizalladura (%)
4	103	1,01	0,82	14,7	20,4
5	104	1,03	0,76	14,1	26,6
7	106	0,93	0,74	14,3	37,3

**Tabla 4 Resistencia a los impactos de los poliésteres expandidos**

Ejemplo nº	Aceleración máxima (g-max)	Criterios de lesión de cabeza	Aceleración máxima media (g-max media)	Criterios de lesión de cabeza medios (HIC medios)
1	101	373	146	628
4	91	307	N/A	N/A
5	89	304	N/A	N/A
7	92	315	132	516

**REIVINDICACIONES**

1. Material de poliéster expandido dúctil, rígido y altamente resistente a los impactos que comprende una combinación de poliéster/elastómero acrílico consistente en un mínimo de un 2% en peso de uno o más copolímeros de acrilato con un contenido en acrilato del 3 al 50% en peso con respecto al copolímero de acrilato y un índice de flujo en fusión de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg, teniendo el material de poliéster una elongación antes de rotura por cizalladura superior al 15% (de acuerdo con ISO 1922) y un aceleración máxima g-max inferior a 93 y unos criterios de lesión de cabeza HIC menores de 316 (de acuerdo con ASTM F1292), consistiendo el copolímero de acrilato en una mezcla de una resina de acrilato de etileno no reactiva y una resina de acrilato de etileno reactiva y obteniéndose el material de poliéster expandido mediante combinación en fusión del copolímero de acrilato con el poliéster, dispersión de la combinación con un compuesto multifuncional, un agente de soplado y un agente de nucleación, y expansión de la mezcla, caracterizado por una descompresión inducida por un cambio en el estado termodinámico, a saber por presión o temperatura, o por una deformación, alargamiento o estiramiento uniaxial o biaxial de la mezcla fundida.
2. Material de poliéster expandido según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de acrilato de etileno no reactiva se selecciona de entre etileno-acrilato de butilo (EBA) y/o etileno-acrilato de etilo (EEA) y/o etileno-acrilato de metilo (EMA).
3. Material de poliéster expandido según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de acrilato de etileno reactiva se selecciona de entre terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido maleico (EEAMA), y/o terpolímero de etileno-acrilato de etilo-metacrilato de glicidilo (EEA-GMA), y/o terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (EBA-GMA).
4. Material de poliéster expandido según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéster es un homo- y/o copolímero de poliéster aromático con una viscosidad intrínseca de 0,4 a 1,4 dl/g, de forma particularmente preferente seleccionado de entre resinas de PET y/o PBT y/o PEN vírgenes y/o postconsumo, en forma de gránulos, aglomerados, polvos o escamas.
5. Material de poliéster expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque tiene una densidad inferior a 110 kg/m<sup>3</sup>, una elongación antes de rotura por cizalladura superior al 20% y una resistencia de compresión superior a 0,90 MPa.
6. Proceso para la producción del material de poliéster expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que consiste en combinar en fusión el copolímero de acrilato con el poliéster, dispersar la combinación con un compuesto multifuncional, un agente de soplado y un agente de nucleación y expandir la mezcla, caracterizado por una descompresión inducida por un cambio en el estado termodinámico, a saber por presión o temperatura, o por una deformación, alargamiento o estiramiento uniaxial o biaxial de la mezcla fundida.
7. Artículos que contienen el material de poliéster expandido de la reivindicación 1.
8. Uso del material de poliéster expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o del artículo según la reivindicación 7 como material de núcleo resistente al tratamiento/carga de alta temperatura, y/o adecuado para aplicaciones de alta carga periódica y/o impactos, donde se requiere resistencia mecánica y/o resistencia a la temperatura y/o propiedades de ductilidad y/o absorción de energía y/o termoformabilidad.
9. Uso del material de poliéster expandido o del artículo según la reivindicación 8, caracterizado porque el material de núcleo resistente al tratamiento de alta temperatura/carga a una temperatura hasta 180°C tiene una estructura en sándwich.
10. Uso del material de poliéster expandido o del artículo según la reivindicación 8, caracterizado porque el material de núcleo adecuado para aplicaciones de alta carga periódica y/o impactos tiene una estructura de alta carga.
11. Uso del material de poliéster expandido o artículo según la reivindicación 10, caracterizado porque las estructuras sometidas a altas cargas son aspas de molinos de viento, construcción de vagones, piezas de aviación, componentes de automoción o componentes de construcción.
12. Uso de un material de poliéster expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o del artículo según la reivindicación 7 para el aislamiento térmico y/o acústico, y/o para aplicaciones de edificación y construcción o en paneles de pared/suelo/techo/tejado y/o en soportes o aislamiento estructural donde sus propiedades de ductilidad resultan útiles.