

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 470**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/14** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2011** **E 11180461 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013** **EP 2567799**

54 Título: **Expansión por extrusión de tereftalato de polialquileno de bajo peso molecular para la producción de perlas expandidas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.04.2014**

73 Titular/es:

**ARMACELL ENTERPRISE GMBH (100.0%)**  
**Robert-Bosch-Str. 10**  
**48153 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**PAETZ-LAUTER, KARL;**  
**LI, JIE y**  
**MELLER, MIKA**

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**ES 2 454 470 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

Expansión por extrusión de tereftalato de polialquileno de bajo peso molecular para la producción de perlas expandidas.

5 La presente invención se refiere a perlas expandidas de resinas de tereftalato de polialquileno de bajo peso molecular, a sus recetas, a su proceso de preparación y a las ventajas de tales perlas.

### Antecedentes de la invención

10 Los artículos celulares expandidos formados mediante moldeo de perlas termoplásticas cargadas con gas y preexpandidas, las llamadas espumas de partículas, son ampliamente utilizadas como aislamientos térmicos/acústicos/anti-impactos, en embalajes, materiales deportivos y amortiguadores, debido a su baja densidad, sus mejores características de aislamiento y su óptima absorción de energía en comparación con los polímeros macizos. La posibilidad de moldear perlas espumadas en combinación con su tamaño relativamente pequeño permite tanto una producción de piezas de configuración sencilla, como bloques/placas, como en particular, lo que es otra ventaja en comparación con las piezas semiacabadas y extrudidas, una conformación flexible de artículos complejos, por ejemplo piezas en 3D. En los últimos años, el uso de espumas de partículas moldeadas ha aumentado en aplicaciones de automoción, por ejemplo como absorbedores de impactos en parachoques, interiores de asientos y material nivelador para alfombrillas.

15 Hasta ahora, los materiales de espumas de partículas más extendidos están representados por poliestireno (PS) y poliolefina (PP, PE o sus copolímeros). En general, los artículos expandidos compuestos de perlas de PS cargadas con gas se denominan EPS, las espumas de partículas compuestas de perlas de polipropileno se conocen como EPP y las compuestas de polietileno se denominan EPE.

20 El poliestireno expandido (EPS) se ha establecido actualmente como material importante por ejemplo en el aislamiento, en aplicaciones de la construcción y como material de embalaje para una amplia gama de aplicaciones industriales y en la industria alimentaria. Sin embargo, el procedimiento aplicado para producir espumas de partículas de EPS es bastante complicado y caro, principalmente debido al número de pasos implicados en el proceso [1,2], que en algunos casos requieren mucho tiempo:

- producción de perlas de PS no expandidas cargadas con un agente expansor orgánico y normalmente de un tamaño de 0,1-2,0 mm,
- preexpansión de dichas perlas usando vapor,
- maduración de perlas de las EPS preexpandidas durante un periodo de varias horas (a menudo durante una noche o incluso más),
- moldeado y posterior expansión de las perlas maduras.

25 La producción de perlas de poliestireno no expandidas puede llevarse a cabo bien mediante polimerización en suspensión o bien mediante un proceso de extrusión. El modo de producción predominante es el de la polimerización en suspensión, que genera un rango de tamaño para las perlas esféricas. Éstas se cargan con un agente expansor orgánico volátil (con frecuencia una mezcla de isómeros de pentano) en la etapa final, antes de deshidratación y secado, a lo que sigue un revestimiento orgánico para impedir la aglomeración en los procesos posteriores.

30 Los procesos de extrusión generan "microperlas" de tamaño uniforme directamente a partir de una masa fundida de poliestireno (que puede contener ya un agente expansor) empleando un microgranulador subacuático. La masa fundida de poliestireno se suministra desde una línea de extrusión o incluso directamente desde una reacción de polimerización llevada a cabo en una serie de mezcladoras estáticas y bombas de fusión.

35 El procesamiento de preexpansión posterior de las perlas de PS es exactamente el mismo tanto para las perlas polimerizadas como para las extrudidas. El proceso de preexpansión implica la utilización de vapor para calentar y agitar las perlas bien por lotes o bien en un proceso en continuo. Cuando las perlas se calientan mediante el vapor por encima de la temperatura de transición vítrea del material, se ablandan y el agente expansor hierve en un gran número de puntos de nucleación formando células que crecen de manera que la perla se espuma por completo, siendo las variables clave para el preespumado la presión (temperatura) del vapor, la cantidad de aire de dilución y el tiempo.

40 Sin embargo, como resultado de la preexpansión se produce un vacío dentro de las perlas debido a la rápida expansión en tamaño de las mismas. Esto puede causar un deterioro o incluso un colapso de la estructura celular dentro de las perlas como consecuencia de la resistencia mecánica, en general insuficiente, del poliestireno. Así, es necesario madurar las perlas de EPS preespumadas, es decir debe crearse una presión atmosférica dentro de las perlas haciendo que penetre aire en las mismas. En esta etapa del proceso, las perlas, ahora denominadas "preexpandidas", se soplan a través de tuberías hasta unos silos de gran tamaño, donde se secan y descargan y se dejan madurar durante un periodo de varias horas (a menudo durante una noche o incluso más), permitiendo que se

enfrien, y las paredes de las células se vuelven rígidas, capaces de soportar la presión negativa una vez que el agente expansor residual se ha condensado. Según avanza la maduración, el aire se difunde al interior de las perlas, con lo que éstas se vuelven lo suficientemente estables para continuar procesándose. Como es sabido, para un tipo de perlas determinado son necesarias dos o más etapas de expansión para alcanzar una densidad final menor. En el caso de una expansión de varias etapas, se requiere un madurado entre las expansiones.

En el moldeado también está implicado el vapor – se soplan las perlas preexpandidas a un molde de aluminio y se aplica vapor a través de varios pequeños orificios de ventilación. Esto ablanda las perlas y las expande aun más, utilizando el agente expansor residual que queda en ellas después de los pasos de preespumado y envejecimiento para fusionar entre sí las perlas adyacentes. En las etapas posteriores puede aplicarse vacío al molde para ayudar a crear una superficie bien fusionada en la pieza moldeada. La distribución de vapor entre las mitades del molde puede ajustarse para optimizar el proceso de moldeado, impedir la deformación, etc. A continuación sigue un enfriamiento, antes de que la pieza moldeada pueda retirarse y dejarse secar.

Además de los procesos de producción complicados, caros y que requieren mucho tiempo, el PS presenta, como polímero termoplástico, algunos defectos como su fragilidad, insuficiente resistencia a los impactos, hinchamiento en estado húmedo, compresibilidad demasiado alta, nivel mecánico generalmente bajo, malas propiedades de montaje, permeabilidad al vapor de agua relativamente alta, etc., que no son favorables cuando se trata de productos aislantes para la construcción y su producción [3, 4]. Además, la falta de estabilidad térmica o la baja resistencia a la temperatura resultante de la temperatura de servicio relativamente baja de 65-80°C para largo plazo o de 80-90°C para corto plazo, así como la poca resistencia a las sustancias químicas, como los disolventes orgánicos y el combustible [4], limitan o incluso eliminan algunas aplicaciones del EPS en, por ejemplo, el aislamiento para aparatos calentadores de agua, automóviles o embalajes relacionados con las microondas.

Las perlas de poliolefina expandidas son otra espuma de partículas importante en la familia de las perlas. Es sabido que el volumen de las perlas moldeables producidas a partir de poliolefinas es muy inferioral de las de poliestireno, aunque las poliolefinas espumadas tienen ciertas importantes propiedades ventajosas [4]. Entre las espumas de partículas de poliolefinas, el polipropileno expandido (EPP) desempeña un papel muy importante, dado que el EPP alcanza un perfil de propiedades aun mejor que el de algunas otras espumas poliméricas, tales como EPS, EPE y PU. En general, los artículos de EPP moldeados se caracterizan por propiedades como excelente absorción de la energía de impacto, buena dureza, poca deformación residual, mejor estabilidad térmica, buena resistencia química y muy poca permeabilidad al vapor de agua.

El EPP se aplica ya en el campo de los embalajes para productos industriales y en el ramo de la automoción. Se hacen de este material gran variedad de productos, por ejemplo protecciones contra impactos laterales, parasoles, cubiertas de columnas y de puertas, cajas de herramientas e insertos de parachoques. Sin embargo, los polipropilenosde grado corrientes presentan normalmente una estructura de cadena lineal, que tiene por tanto una transición de fusión brusca y una baja resistencia en estado fundido (particularmente en extensión), que es responsable de una estructura celular difícil de controlar o que incluso hace imposible una expansión. Así, la producción de perlas de EPP requiere frecuentemente de la introducción y el uso de una cara resina de alta resistencia en estado fundido (*high melt strength* (HMS)), que es un grado modificado con una ramificación de cadena larga [3, 4].

Además, los procesos para preparar y moldear las perlas de EPP son complicados y comprenden [1, 2]:

- convertir el polímero, muy frecuentemente polipropileno HMS o una combinación que contiene tal HMS PP, en microgránulos mediante extrusión, por ejemplo;
- impregnar los microgránulos de PP con un agente expansor de hidrocarburo, tal como propano, a temperatura (por ejemplo 130-160°C) y presión elevadas durante varias horas,
- expandir los microgránulos impregnados para formar perlas de baja densidad con un tamaño de partícula de aproximadamente 4-5 mm una vez aliviada la presión,
- moldear las perlas expandidas para obtener artículos finales comprimiéndolas y fusionándolascon vapor y contrapresión,
- envejecer posteriormente los productos de polipropileno expandido (EPP) en autoclave, lo que con frecuencia es necesario para lograr una estabilidad total.

Una desventaja de la cadena de transformación del EPP es el hecho de que el agente expansor impregnado en las perlas no puede mantenerse en éstas durante mucho tiempo a presión ambiente para su posterior expansión. En su lugar, una vez impregnadas con el agente expansor, las perlas deben expandirse inmediatamente o mantenerse bajo alta presión. Otra desventaja es la rápida desgasificación del agente expansor de las perlas de polipropileno, que es esencialmente total ya a los pocos días después de la impregnación, es decir que las perlas expandidas deben moldearse inmediatamente o muy poco después del proceso de expansión. Otra cuestión importante es que las perlas expandidas tienen un volumen grande, motivo por el que su transporte (y de los productos acabados) resulta costoso o la producción y el moldeado de las perlas han de realizarse en el mismo emplazamiento. Todo esto, el uso del grado con ramificación en cadena, el proceso complejo, la rápida desgasificación y los altos costes de transporte, etc., dificulta la presencia de las espumas de perlas de poliolefina en el mercado [3, 4].

Un punto débil considerado como uno de los más desventajosos es que el PP es conocido por ser muy vulnerable a la degradación oxidativa bajo la influencia de temperaturas elevadas y/o luz solar debido a la existencia de átomos de carbono terciarios. Tal degradación se reconoce como una reacción en cadena de radicales libres, que conduce a una escisión de la cadena. Se ha utilizado mucho la adición de estabilizadores para reducir esta reacción radicalaria. Sin embargo, es difícil mantener el rendimiento a largo plazo de los estabilizadores por diversas razones, incluyendo la volatilidad [5]. Este punto débil limita las aplicaciones al aire libre o el uso del PP, incluyendo las perlas de PP expandido, en un entorno oxidante.

Los tereftalatos de polialquileno, pertenecientes a la familia de los poliésteres, en particular el tereftalato de polietileno (PET), como resina termoplástica de consumo, son mecánicamente fuertes en cuanto a resistencia, rigidez y dureza, son resistentes a las sustancias químicas (mucho más resistentes que el PS a la mayoría de las sustancias químicas) y muestran una buena estabilidad térmica resultante de una temperatura de servicio alta, de 100°C para largo plazo o de 200°C para corto plazo, así como una temperatura de reblandecimiento Vicat alta (VST/B120), de 185°C [4].

Como se describe en los detalles de [3], el PET o el tereftalato de polialquileno han demostrado ser básicamente adecuados y en algunos aspectos incluso superiores al EPS por ejemplo para los requisitos de la industria de la construcción:

- El PET presenta compatibilidad en masa con materiales de construcción basados en minerales, tales como hormigón, arcilla o minerales, etc.
- La estabilidad y la resistencia estructural del PET en masa se han utilizado para el moldeado de piezas de hormigón.
- El uso de espumas de tereftalato en la construcción para antepechos de ventana o como aislamientos contra los puentes térmicos en la industria de la construcción se reivindica en algunas patentes. Tales espumas pueden soportar cierta carga de peso de otros elementos constructivos.
- El tereftalato espumado puede proporcionar integridad estructural, mostrando propiedades de resistencia a la compresión por peso (resistencia a la compresión) en combinación a) con resistencia a la fluencia, al flujo o al cizallamiento destructivo (módulo compresivo y resistencia al cizallamiento) y b) con un nivel razonable de alargamiento bajo cizallamiento remanente.

Un carácter principal del tereftalato de polialquileno, por ejemplo del PET, es su menor permeabilidad al vapor en comparación con el PS (hasta ahora, el material espumable más importante para aislamientos) [4], dado que es sabido que el contenido de vapor de un polímero espumado influye negativamente en la conductividad térmica. El EPS puede perder eficacia en sus propiedades de aislamiento con el tiempo en un uso al aire libre.

El PET es bien conocido por su excelente aptitud como barrera frente al gas [4], lo que resulta en una desgasificación lenta y, por tanto, se considera una gran ventaja en comparación con el PP. Como ya se ha mencionado más arriba, el polipropileno expandido debe someterse a la expansión final y moldearse pronto después de la impregnación con gas.

Por consiguiente, el perfil de propiedades arriba descrito hace que el tereftalato de polialquileno resulte atractivo como material adecuado para ser procesado y para obtener perlas celulares cargadas con gas y expandidas que pueden conformarse mediante moldeado. Tales perlas expandidas de PET pueden denominarse E-PET, de manera similar al EPS o el EPP.

Entre la familia del tereftalato de polialquileno, las resinas de PET de baja viscosidad, como las de grado botella, fibra o materiales postconsumo, son competitivas en cuanto al precio y atractivas para los procesos de espumado. En la actualidad, dos grados de PET dominan el mercado global, a saber el PET de grado fibra y el PET de grado botella. Estos grados estándar se diferencian principalmente en el peso molecular o la viscosidad intrínseca (VI), respectivamente, el aspecto óptico y las recetas de producción. El PET de grado fibra textil tiene una VI entre 0,55 y 0,67 dl/g, mientras que el PET de grado botella, con un aspecto "transparente como el vidrio" en estado amorfo, muestra una VI entre 0,75 y 1,00 dl/g [6]. Sin embargo, se ha comprobado que la expansión del tereftalato de polialquileno para producir materiales celulares de baja densidad utilizando un agente expansor físico y un proceso de extrusión es un proceso difícil, principalmente por la razón de que es necesario que estas resinas de polímero tengan características reológicas adecuadas, tales como alta resistencia en estado fundido y alta viscosidad (intrínseca y en estado fundido).

La EP0866089 describe por ejemplo un espumado por extrusión de resinas de PET, que típicamente representa una expansión libre. Durante la expansión libre, el producto extrudido procedente de una boquilla se despresuriza y el crecimiento en tamaño de las burbujas iniciadas (expansión de producto extrudido), forzado por la presión de vapor del agente expansor, que en general es mayor que la presión atmosférica, no se ve reprimido en la atmósfera, excepto por la resistencia en estado fundido de la resina fundida. En el caso de una mezcla de masa fundida cargada con gas cuya resistencia en estado fundido sea insuficiente, ésta no es apta para dar forma a un producto extrudido o bien las burbujas formadas se colapsan al abandonar la salida de la boquilla. La EP0866089 reivindica una espumabilidad de resinas de PET que tienen que someterse antes a un mejoramiento en estado sólido,

conocido como policondensación en estado sólido (SSP), en presencia de dianhídrido piromelítico, para alcanzar una viscosidad intrínseca de 0,85-1,95 dl/g, preferentemente entre 1,00 y 1,95 dl/g. La viscosidad intrínseca está en correlación con la resistencia en estado fundido, por lo que es esencial para la espumabilidad de una resina de poliéster durante la expansión libre en un proceso de extrusión de espuma. Los dos ejemplos comparativos del documento EP0866089 demuestran que las resinas de PET de partida, caracterizadas por valores de VI de 0,80 y 0,92 dl/g, no son espumables en un proceso de extrusión en estado fundido, así a una expansión libre, debido a la falta de resistencia en estado fundido.

Además, las perlas preexpandidas de tereftalatos de polialquileno no son fáciles de conformar por moldeado, debido a su relativamente alta temperatura de fusión y una cristalinidad igualmente alta en las condiciones de temperatura necesarias para una conformación por moldeado.

Sin embargo, el documento US 6306921 reivindica perlas de PET expandidas obtenidas a partir de resinas de poliéster aromáticas que tienen una resistencia en estado fundido de 1 cN a 280°C, una viscosidad en estado fundido de más de 1.500 Pa.s a 280°C y con una velocidad de cizallamiento que tiende a cero, una viscosidad intrínseca de más de 0,80 dl/g y una velocidad de cristalización con un calentamiento a 120°C durante 5 minutos de manera que la cristalinidad resultante no es mayor que un 15%. Las resinas que tienen las características indicadas se obtienen mediante un mejoramiento en estado sólido del polímero en presencia de PMDA y a un intervalo de temperaturas de 150 a 210°C.

La preparación de las perlas espumadas se realiza mediante un corte en caliente de las hebras espumadas con unas cuchillas giratorias en la salida de una cabezal extrusor que presenta múltiples orificios, según el documento US 6306921. Por tanto, el proceso de espumado de resinas de PET descrito tanto en el documento EP 0866089 como en US 6306921 pertenece idénticamente a la categoría de expansión libre, que requiere una alta resistencia en estado fundido que impide que se produzca un colapso celular en la masa fundida cargada con gas. Como se indica en la descripción y en los ejemplos comparativos del documento EP0866089, el espumado de resinas de PET con un valor de VI de 0,92 dl/g o menos no es posible en el caso de una expansión libre. Por consiguiente, la reivindicación del documento US 6306921 de que es posible obtener perlas de PET espumadas a partir de resinas de poliéster con una viscosidad intrínseca por encima sólo de 0,80 dl/g no es convincente. Esto es algo que también ha confirmado la actual invención (véanse los ejemplos comparativos 3 y 4 de esta invención), con la aplicación de un procedimiento de espumado y granulación similar al del documento US 6306921, y que confirman los ejemplos del documento US 6306921, donde se espuma un copolímero de PET con una resistencia en estado fundido de 150 cN a 280°C, una viscosidad en estado fundido de 1.800 Pa.s a 300°C y una viscosidad intrínseca de 1,25 dl/g (obtenida mediante un mejoramiento en estado sólido de un copolímero con una VI inicial de 0,63 dl/g en presencia de PMDA al 0,4%) para producir las perlas.

Por otra parte, en el caso de una expansión libre es muy necesario emplear un cabezal extrusor con orificios minúsculos para obtener perlas pequeñas o de tamaño micrométrico. Los ejemplos del documento US 6306921 revelan el uso de múltiples orificios con un diámetro de 0,1 mm. Sin embargo, el minúsculo diámetro de los orificios hace que la velocidad de cizallamiento sea muy alta: con 90 kg/h de caudal a través de 24 orificios, se calcula que la velocidad de cizallamiento media es de más de 450.000/s, suponiendo incluso una densidad de masa fundida de aproximadamente 1.400 kg/m<sup>3</sup> en un intervalo de temperaturas de 260-300°C y con una presión de masa fundida de 110 bar. La estimación anterior ilustra cuánto puede cizallarse o degradarse por cizallamiento la mezcla de masa fundida en el cabezal extrusor durante la producción de perlas con corte en caliente. Esto requiere de nuevo el uso de resinas de polímero que presenten una alta viscosidad (posiblemente VI > 1,0 dl/g) para la preparación de las perlas del documento US 6306921.

Además, el proceso de mejoramiento es en realidad un proceso complicado, muy costoso y que requiere mucho tiempo: los gránulos que contienen PMDA se someten a una policondensación en estado sólido a 210°C durante 10 h (en general, pueden ser necesarias 24 h para mejorar resinas de poliéster de una VI menor que 0,80 dl/g a 1,25 dl/g).

El documento US 6306921 reivindica además las perlas de PET espumadas caracterizadas por una densidad entre 30 y 500 kg/m<sup>3</sup>, una resistencia en estado fundido de más de 1 cN a 280°C, una viscosidad en estado fundido de más de 1.500 Pa.s a 280°C, etc.

Sin embargo, las perlas de E-PET del documento US 6306921 tienen la desventaja de tener una mala estructura celular según los inventores: mientras que la capa exterior está caracterizada por microcélulas de 50 a 500 µm, la parte central de las perlas presenta una estructura macrocelular, con tamaños de célula de unos milímetros.

### Sumario de la invención

El principal objeto de la presente invención es investigar la posibilidad de una expansión por extrusión de tereftalatos de polialquileno de bajo peso molecular para la producción de perlas cargadas con gas, que pueden utilizarse como partículas sueltas en aplicaciones por ejemplo de embalaje o aislamiento o bien moldearse para conformar artículos o piezas semiacabadas para las aplicaciones arriba mencionadas. Las resinas de tereftalatos de polialquileno de

partida están caracterizadas reológicamente por una baja viscosidad (intrínseca y en estado fundido) en correlación con el bajo peso molecular.

### Descripción de la invención

5 La procesabilidad y el perfil de aplicación de los tereftalatos de polialquileno se ven muy afectados por la estructura molecular de las resinas. Los valores de viscosidad intrínseca de tales materiales sirven de medida para el peso molecular medio de los polímeros de tereftalato de alquileno [4]. Es sabido que los tereftalatos de polialquileno libremente expandibles en por ejemplo procesos de extrusión en estado fundido, se caracterizan por su alto peso molecular. Como demuestran de manera convincente los ejemplos comparativos del documento EP0866089, las resinas de PET que presentan una VI inferior a 1,0 dl/g no pueden espumarse por expansión libre.

10 En la presente invención, los polímeros de tereftalato de alquileno caracterizados por una VI intrínseca inferior a 1,0 dl/g se consideran polímeros de bajo peso molecular. Como se determina en [6], el peso molecular promedio en número  $\overline{M}_n$  del PET de grado botella oscila entre 24.000 y 36.000 g/mol, lo que se refiere a una VI entre 0,75 y 1,0 dl/g. Por tanto, los polímeros de tereftalato de alquileno con una VI inferior a 1,0 dl/g y un peso molecular promedio en número  $\overline{M}_n$  inferior a 36.000 g/mol se definen en esta invención como tereftalatos de polialquileno de bajo peso molecular.

15 Se ha descubierto que sorprendentemente es posible obtener perlas expandidas de tereftalatos de polialquileno de bajo peso molecular cargadas con gas con o sin ayuda de ingredientes extensores de cadena. Las perlas de polímero de tereftalato de alquileno expandidas pueden utilizarse como partículas sueltas en aplicaciones de embalaje o aislamiento o bien moldearse para conformar artículos o piezas semiacabadas para aplicaciones en la industria de la construcción y los campos de los deportes, el embalaje y la automoción. Se ha descubierto además que la adición de un compuesto extensor de cadena multifuncional que comprende uno o más ingredientes de extensión/ramificación de cadena a una extrusora de espumado mejora la resistencia en estado fundido durante la extrusión con expansión, disminuye el tamaño de las células y además homogeneiza la estructura celular. Las perlas producidas muestran incluso una mayor viscosidad intrínseca y una mayor viscosidad en estado fundido y, por tanto, un mayor peso molecular que la resina inicial. Es de esperar un mejor perfil de propiedades tales como, pero no exclusivamente, resistencia a la compresión/módulo de compresión, resistencia al cizallamiento/módulo de cizallamiento e incluso alargamiento bajo cizallamiento.

20 Las perlas de polímero se preparan en un proceso que fundamentalmente comprende 1) combinar en estado fundido la resina de polímero seca con un agente de nucleación y, en caso de un mejoramiento molecular, un compuesto multifuncional, en una extrusora, preferentemente una extrusora de doble husillo, 2) mezclar la masa fundida con un agente expansor físico inyectado, 3) extruir la mezcla de masa fundida a través de un cabezal con múltiples orificios, 4) granular las hebras de masa fundida para obtener perlas, bajo agua, mediante cuchillas giratorias y 5) secar y embolsar las perlas expandidas cargadas con gas.

25 En general, pero no exclusivamente, el equipo para la preparación de las perlas consiste en una extrusora, una mezcladora/enfriadora de masa fundida estática, una boquilla de cordón con múltiples orificios y un sistema de granulación subacuático.

30 Para procesar la mezcla de masa fundida pueden utilizarse todos los tipos de extrusora de espumado, tales como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo (corrotatorio, contrarrotatorio o cónico), así como una línea de extrusión en tándem compuesta por una extrusora primaria (fusión/mezcla) y una extrusora secundaria (mezcla/enfriamiento). El puerto de inyección para el agente expansor se monta en la extrusora, que es la extrusora primaria en el caso de una línea de extrusión en tándem, después de la zona de fusión. La extrusora puede estar equipada con sistemas de alimentación secundarios para la adición del compuesto extensor de cadena multifuncional u otros aditivos/modificadores. La extrusora primaria de la línea de extrusión en tándem puede ser una extrusora de un solo husillo o una extrusora de doble husillo, mientras que la extrusora de enfriamiento secundaria es, en la mayoría de los casos, una extrusora de un solo husillo.

35 Entre la extrusora y la boquilla de cordón puede emplearse una mezcladora/enfriadora de masa fundida estática, atemperada con aceite, para enfriar la masa fundida y además homogeneizar la mezcla de masa fundida. Muy frecuentemente, la mezcladora estática puede combinarse con la función de una enfriadora de masa fundida, y de ahí el uso del término "mezcladora/enfriadora de masa fundida". Es sabido, y se ha demostrado en la actual invención, que una mezcla y un enfriamiento suficientes de la masa fundida favorecen una mayor reducción de la densidad de los materiales expandidos debido a una menor difusión de gas fuera de la mezcla de masa fundida, contribuyendo a lograr una estructura celular homogénea.

40 Para producir las perlas puede aplicarse cualquier boquilla de cordón adecuada para formar hebras. Sin embargo, cuanto menor es el diámetro de orificio, tanto más fácilmente tienden los orificios de la boquilla a congelarse y cerrarse con material solidificado cuando se aplica un sistema de granulación subacuático. Se ha descubierto en esta invención que es posible extrudir perlas de polímero de tereftalato de alquileno con un tamaño de partícula ligeramente inferior a 1,8 mm – medido inmediatamente después de la extrusión – a pesar del hinchamiento en la

5 boquilla de extrusión cuando se procesa el material sin una carga de gas y dentro de la ventana de proceso normal mediante una boquilla con múltiples orificios, con un diámetro de orificio de 1,8 mm, esto es en la pared interior del orificio de la boquilla se solidifica una película de polímero formando una capa aislante. Con una boquilla de cordón con un diámetro de orificio de 1,5 mm o mayor pueden producirse perlas expandidas sin que se congele la boquilla, haciendo posible la invención perlas de pequeño tamaño.

10 Los orificios que tienen un diámetro interior menor que 1,5 mm son también adecuados para la producción de perlas expandidas, en caso de que cada orificio consista en un inserto de inyector aislado en su parte exterior con un hueco de aislamiento y en su superficie frontal con un material aislante en forma de junta tórica tal como se describe en el documento DE10 2010 026 926. Este hueco de aislamiento y la junta tórica reducen la transferencia de calor de la masa fundida caliente al metal enfriado que está en contacto con el agua de refrigeración y, como resultado, la masa fundida se mantiene más caliente y se evita la congelación de la boquilla. El punto clave de esta invención es el uso de un sistema de granulación subacuático que comprende fundamentalmente, pero no exclusivamente, cuchillas de corte giratorias, una caja de agua, un sistema de tuberías y una secadora centrífuga de gránulos. La superficie de salida de la boquilla y las cuchillas están situadas en la caja de agua, donde puede ajustarse una contrapresión del agua de refrigeración de hasta 10 bar. El agua de refrigeración puede atemperarse para asegurar que el enfriamiento tenga siempre una temperatura inferior a 90°C, preferentemente en un intervalo entre 20 y 80°C. Las hebras de masa fundida que salen de los orificios son cortadas inmediatamente por las cuchillas en la caja de agua. El agua atemperada fluye continuamente a través de la caja de agua para enfriar y solidificar las perlas. El enfriamiento por agua reduce la temperatura de las perlas rápida y eficazmente y solidifica su superficie inmediatamente, lo que resulta en una superficie compacta amorfa y una baja cristalinidad de las perlas. La piel de los perlas se caracteriza por una capa compacta con un espesor inferior a 120 µm.

25 La ventaja más importante del enfriamiento inmediato por agua se basa en el hecho de que se impide el colapso celular en las hebras cargadas con gas y las perlas expandidas, también en caso de una resistencia en estado fundido inicialmente insuficiente, dado que la solidificación y el enfriamiento rápidos de las perlas de pequeño tamaño aseguran una resistencia mecánica de las paredes celulares en la caja de agua. Por consiguiente, no es posible un crecimiento ilimitado de las burbujas. Utilizando el enfriamiento inmediato por agua combinado con la contrapresión en la caja de agua, la producción de las perlas de tereftalato de polialquileno ya no está basada en una expansión libre sin restricciones, sino que está relacionada con una expansión controlada en esta invención.

30 La superficie amorfa y las perlas poco cristalinas de tereftalatos de polialquileno, en particular tereftalatos de polietileno, tienden a pegarse y formar puentes a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea, lo que favorece una fusión rápida y firme de las perlas expandidas.

La suspensión de perlas se transporta desde la caja de agua, a través del sistema de tuberías, hasta una secadora centrífuga, donde se elimina el agua de la superficie amorfa de las perlas, a lo que sigue su transporte ya relativamente secas hasta un colector para el embolsado final.

35 Además de la superficie amorfa y la piel compacta de las perlas, también se ha descubierto que la contrapresión en la caja de agua influye en la velocidad de hinchamiento o expansión de las hebras y perlas de masa fundida. Sin modificar ningún otro parámetro de proceso, una contrapresión menor hace que las perlas tengan un mayor tamaño de partícula. Preferentemente puede aplicarse una presión de agua en un intervalo de 0,5-8 bar. Por tanto, es posible conferir a las perlas producidas bajo una contrapresión relativamente alta la capacidad de una expansión posterior en, por ejemplo, un proceso de moldeado ulterior.

40 Las perlas de tereftalato de polialquileno preparadas presentan una estructura compuesta cerrada que comprende un núcleo celular encapsulado en una piel compacta. El núcleo celular consta además de 1) una capa microcelular con un espesor no superior a 100 µm, adyacente a la piel, y con un tamaño de célula inferior a 15 µm, y 2) una parte central de las perlas formada por células finas y estructurada homogéneamente, que presenta un tamaño de célula variable inferior a 400 µm, principalmente entre 30 y 300 µm. La piel compacta tiene un espesor inferior a 120 µm, en su mayoría entre 30 y 80 µm.

50 El tamaño de partícula de las perlas expandidas oscila entre 1 y 20 mm y en su mayor parte es inferior a 15 mm. Gracias al enfriamiento inmediato por agua de las hebras y las perlas, las perlas expandidas y cargadas con gas presentan, especialmente en su superficie, un grado de cristalinidad muy bajo, menor que un 10%. La densidad de las perlas, definida más exactamente como gravedad específica, depende del tipo y del contenido en agente expansor físico. En la presente invención es posible una densidad inferior a 400 kg/m<sup>3</sup> según DIN ISO 1183.

Además, tras un análisis reológico, las perlas expandidas presentan una viscosidad intrínseca de 0,69 dl/g o más según ASTM D4603-03 y una viscosidad en estado fundido con una velocidad de cizallamiento que tiende a cero, por lo que se representa con  $\eta_0$ , mayor que 300 Pa.s según ASTM D4440 a 280°C.

55 Incluso después de 4 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, las perlas de tereftalato de polialquileno expandidas pueden conformarse para obtener espumas de partículas en un molde equipado con orificios de ventilación en las paredes para la entrada de vapor, aire o gases inertes. La estructura celular y la piel compacta de

las perlas permanecen intactas tras el proceso de moldeado, mientras que las perlas adyacentes se fusionan entre sí con la implicación de un medio de calentamiento en un intervalo de temperaturas de 140 a 220°C.

5 Para producir perlas expandidas puede procesarse cualquier resina de tereftalato de polialquileno, en particular resina de tereftalato de polietileno, incluso, pero no exclusivamente, sin un mejoramiento molecular, por medio de la aplicación de SSP y/o PMDA antes del proceso de preparación. Para producir las perlas expandidas se utiliza preferentemente resina de tereftalato de polietileno, incluyendo las derivadas de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido ciclohexanodioico y similares o susalquil ésteres. Son particularmente preferentes los homopolímeros y copolímeros de PET basados en DMT o PTA. También es posible el espumado de PET-G (PET tratado con glicol).

10 El tereftalato de polietileno preferente es resina de PET de grado botella – utilizada principalmente para la producción de botellas para bebidas – con un peso molecular promedio en número que oscila entre 24.000 y 36.000 g/mol y una VI entre 0,75 y 1,00 dl/g.

15 Otro tereftalato de polietileno preferente es la resina de PET de grado fibra – utilizada principalmente en la industria de la fibra textil – con un peso molecular promedio en número que oscila entre 15.000 y 20.000 g/mol y una VI entre 0,55 y 0,67 dl/g.

Otro tereftalato de polietileno preferente es resina de PET utilizada principalmente para películas de embalaje u otras cintas y que tiene como grado estándar una VI de 0,64 dl/g.

20 Otro tereftalato de polietileno preferente es resina de PET postconsumo en forma de escamas, polvo, aglomerado o gránulos – obtenida por reciclado de cualquier flujo de desechos que contenga PET – con una VI que en la mayoría de los casos, pero no exclusivamente, está por debajo de 1,0 dl/g.

25 El término "postconsumo" se define como material que se está devolviendo al proceso – es decir que se está reciclando – después de su procesamiento y/o uso anterior, por ejemplo en forma de botellas de PET, artículos de PET, restos de poliéster, poliésteres de reciclado. El flujo de desechos se recoge de los hogares, de restos industriales o de botellas usadas. Una vez triturado, el desecho se transforma en escamas de PET mediante separación previa, lavado, separación y secado.

Las escamas de PET postconsumo pueden espumarse directamente o después de un proceso de granulación. En este último caso, el PET postconsumo se proporciona en forma de gránulos/chips. La resina de PET postconsumo puede contener poliolefina, poliamida, PVC u otros contaminantes en una cantidad total de, en general, inferior a un 5,0% en peso.

30 Todos los polímeros de tereftalato de alquileno arriba mencionados pueden utilizarse bien en forma de un único polímero o bien como una mezcla de los mismos, en forma de granulados, aglomerados, polvos o escamas.

Además es posible procesar una combinación de polímeros con contenido en tereftalato de polialquileno para producir tales perlas expandidas. Pueden seleccionarse posibles compañeros de combinación entre, pero no exclusivamente, PEN, PC, LLDPE, LDPE, PP, SAN, SEBS, PSU, PES, PA, PPE, LCP, PMMA o sus mezclas.

35 El compuesto extensor de cadena multifuncional utilizado en la presente invención comprende uno o más ingredientes de extensión/ramificación de cadena, preferentemente seleccionados de entre el grupo consistente en dianhídrido tetracarboxílico, poliepóxidos, oxazolinas, oxazinas, acil-lactamas y antioxidantes que comprenden grupos terminales fenólicos impedidos estéricamente o mezclas de los mismos. El compuesto extensor de cadena multifuncional más importante utilizado en esta invención es un dianhídrido tetracarboxílico o policarboxílico seleccionado del grupo que contiene como mínimo dos anhídridos por molécula, por ejemplo dianhídrido piromelítico, dianhídrido de benzofenona, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil) éter, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil) tioéter, dianhídrido de bis-éter de bisfenol A, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalen-tetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido de ácido 1,2,5,6-naftalen-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de bis-éter de hidroquinona, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfóxido, dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico y combinaciones de los mismos.

50 Los dianhídridos tetracarboxílicos preferentes son aquellos que contienen anillos aromáticos. Dianhídridos tetracarboxílicos especialmente preferentes son dianhídrido piromelítico, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico y mezclas de los mismos.

Otro compuesto multifuncional importante es un poliepóxido con al menos dos grupos epoxi por molécula. Los poliepóxidos típicos son compuestos diepoxídicos, etilenglicol, diglicidil éter, diglicidil polietilenglicol éter, diglicidil propilenglicol éter, diglicidil polipropilenglicol éter, diglicidil politetrametilenglicol éter, diglicidil glicerol éter, ftalato de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, diepóxido de dicitlopentadieno, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexil-3,4-



epoxi-6-metilciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexil-3,4-epoxiciclohexano y diepóxido de vinilciclohexano, etc.

5 Dado que el antioxidante que comprende grupos terminales fenólicos impedidos estéricamente en combinación con un dianhídrido tetracarboxílico lleva a un considerable aumento del peso molecular del tereftalato de polialquileno durante el proceso de calentamiento y mezcla, mejorando así extraordinariamente la viscosidad extensional, en la presente invención también puede aplicarse, en combinación con los dianhídridos tetracarboxílicos, un antioxidante primario tal como un antioxidante fenólico impedido estéricamente: 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butilfenol, semiéster o éster de ácido hidroxifenilalquilfosfónico impedido estéricamente.

10 Además de los antioxidantes arriba mencionados, entre los antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente son particularmente adecuados aquellos seleccionados del grupo de los llamados antioxidantes primarios, incluyendo, por ejemplo: tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno, 3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, N,N'-hexan-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-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona.

15 Un antioxidante fenólico impedido estéricamente particularmente preferente se selecciona entre propionato de hidroxifenilo y grupos de 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.

20 Además, en la receta del compuesto multifuncional puede estar incluida una oxazolina de manera que comprenda una mezcla de antioxidante fenólico impedido estéricamente y dianhídrido tetracarboxílico para mejorar aún más la espumabilidad de los poliésteres. En las recetas de concentrados pueden aplicarse mezclas de diferentes oxazolinas. La oxazolina preferente es monooxazolina, por ejemplo 2-, 3- o 4-oxazolina, así como bisoxazolina. Las bisoxazolinas particularmente preferentes son 1,3-fenil-bisoxazolina y 1,4-fenil-bisoxazolina. En la receta de dichos concentrados puede integrarse como alternativa una trioxazolina.

25 Para poder producir perlas con una estructura celular fina/uniforme es necesario un agente de nucleación o una mezcla que contenga más de un nucleado. Los tipos de nucleados utilizados comúnmente son talco, TiO<sub>2</sub>, MgO, BaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, ZnO, tierra de batán de mica, tierra de diatomeas o similares. Los agentes expansores físicos y químicos o sus mezclas pueden servir también de nucleados.

30 Además, la receta para producir las perlas expandidas puede contener más aditivos, tales como partículas atérmicas, por ejemplo negro de humo, grafito o polvo de metal (en particular de aluminio), estabilizadores de proceso/térmicos, fluoropolímeros, estabilizantes UV o retardantes de la llama, etc.

35 En el proceso de extrusión de las perlas se prefiere un agente expansor físico para la expansión de los polímeros de tereftalato de alquileno con el fin de obtener una densidad inferior a 400 kg/m<sup>3</sup>. Habitualmente, el agente expansor físico se selecciona entre dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), cetonas, hidrofluorocarbonos, hidrocarburos (como n-hexano, n-octano, isobutano, isopentano, ciclopentano y n-heptano) o mezclas de los gases anteriores.

40 El medio de calentamiento utilizado para el moldeado de las perlas expandidas puede seleccionarse de entre vapor sobrecalentado (con una temperatura por encima del punto de ebullición del agua), aire, un gas inerte como nitrógeno y similares. El medio de calentamiento que actúa sobre las perlas expandidas en el molde se calienta a una temperatura en un intervalo de 140 – 220°C y durante un tiempo que oscila entre unos segundos y pocos minutos.

45 Las perlas expandidas obtenidas a partir de tereftalato de polialquileno de bajo peso molecular, en particular de tereftalato de polietileno, pueden utilizarse como partículas sueltas o bien moldearse para conformar artículos o piezas semiacabadas. El ventajoso perfil de propiedades de las perlas en cuanto a su resistencia mecánica superior con excelente resistencia a la compresión y cizallamiento/módulo de compresión y cizallamiento, resistencia a altas temperaturas, resistencia a sustancias químicas y resistencia a la fluencia, al flujo o al cizallamiento destructivo, junto con su ligero peso, proporciona varias ventajas en aplicaciones tales como, pero no exclusivamente, la industria de la construcción, el transporte, los vehículos ferroviarios, los deportes, los embalajes o los automóviles, etc.

50 Otra ventaja de este tipo de productos está basada en la menor permeabilidad frente al vapor en comparación con el PS – hasta ahora, el material espumable más importante para aislamientos. El resultado es una conservación de las propiedades de aislamiento térmico a más largo plazo que el EPS, esencial para el uso como material de aislamiento en la construcción.

La compatibilidad con materiales de construcción basados en minerales, por ejemplo hormigón, arcilla o minerales, etc., puede considerarse otra ventaja de las perlas expandidas hechas de polímeros de tereftalato de alquileno para las aplicaciones en la industria de la construcción.

Otra ventaja de las perlas de la invención está relacionada con su alta temperatura de servicio a corto y largo plazo, que permite un procesado posterior a una temperatura de hasta 200°C o bien aplicaciones de microondas, en las que el EPS o el EPP no pueden competir.

5 Otra ventaja de las perlas de la invención está relacionada con la propiedad barrera del tereftalato de polialquileno, en particular el PET, que impide que una desgasificación rápida del agente expansor físico del polímero. Esto permite almacenar las perlas expandidas cargadas con gas durante semanas y procesarlas posteriormente tras el almacenamiento.

10 Otra ventaja importante de la presente invención se refiere al hecho de que las resinas de tereftalato de polialquileno de bajo peso molecular con una VI inferior a 1,0 dl/g pueden expandirse para obtener perlas cargadas con gas sin realizar previamente un mejoramiento por SSP, que costaría tiempo y dinero.

Otra ventaja de la presente invención está relacionada con el hecho de que el bajo precio de la materia prima, por ejemplo de las resinas de PET, sea grado botella o sea grado fibra, hacen las perlas de PET expandidas más atractivas económicamente que el EPS o el EPP.

15 Otra ventaja de esta invención está basada en el hecho de que es posible expandir resinas de tereftalato de alquileno postconsumo para obtener perlas cargadas con gas sin un mejoramiento previo por SSP. Esto no sólo permite un mayor ahorro en gastos, sino que también es beneficioso en el aspecto medioambiental. Una ventaja muy importante de la presente invención se relaciona con el hecho de que la cadena de proceso que comprende la expansión por extrusión de las resinas de tereftalato de polialquileno y el moldeado de las perlas expandidas está caracterizada por un procedimiento simple del proceso, es decir no son necesarios ni revestimiento de las perlas, ni preexpansión de las perlas cargadas con gas en un recipiente, ni maduración de las perlas preexpandidas, ni envejecimiento posterior, pasos que consumen tiempo y dinero. Por consiguiente, las perlas de tereftalato de alquileno presentan una ventaja adicional en cuanto al coste en relación con el EPS o el EPP y pueden sustituir o como mínimo proporcionar una alternativa atractiva al EPS o al EPP desde el punto de vista técnico y/o económico.

20

25 Otra ventaja de las perlas de la invención está relacionada con su piel compacta, que se considera que tiene una mayor resistencia mecánica y una mejor resistencia a los impactos que las perlas que sólo tienen una estructura celular, por ejemplo del documento US 6306921. Además, la piel compacta retarda la desgasificación del agente expansor, en beneficio de un almacenamiento más largo de las perlas cargadas con gas.

30 Otra ventaja de las perlas de la invención está relacionada con su estructura celular fina, cerrada y uniforme, que proporciona integridad estructural, mostrando propiedades superiores en cuanto a resistencia mecánica o aislamiento térmico.

Otra ventaja de las perlas de la invención está relacionada con su superficie altamente amorfa, resultado del enfriamiento inmediato por agua, lo que contribuye a una fusión fiable y firme de las perlas en un molde.

35 Otra ventaja de esta invención está relacionada con el hecho de que es posible influir en la expansión de las perlas mediante la contrapresión en la caja de agua. Esto contribuye adicionalmente a una expansión controlada de las perlas cargadas con gas y permite una expansión posterior, es decir una mayor reducción de la densidad, de las perlas cargadas con gas en un proceso ulterior, tal como el moldeado, ahorrando por ejemplo gastos de transporte.

40 Otra ventaja de la presente invención se relaciona con el uso del importante compuesto de extensión de cadena multifuncional durante el proceso de expansión, que puede aumentar el peso molecular, la resistencia en estado fundido y la viscosidad de las resinas durante el proceso, de manera que las perlas obtenidas presentan incluso un peso molecular medio mayor, una VI mayor o una viscosidad en estado fundido mayor que las resinas de polímero antes del proceso de fusión, lo que resulta en una considerable mejora de las propiedades del material y la estructura celular.

Las resinas que constituyen las perlas expandidas y los polímeros iniciales se analizan reológicamente en esta invención en cuanto a la viscosidad intrínseca y la viscosidad en estado fundido.

45 La viscosidad intrínseca de las resinas de tereftalato de polialquileno y sus perlas expandidas se mide con una mezcla en solución que comprende fenol:tetracloroetano=60:40 en peso a 30°C según ASTM D4603-03.

50 La viscosidad en estado fundido se determina en un intervalo de velocidad de cizallamiento de 0,1 - 100/s a 280°C según ASTM D4440. La extrapolación de la curva velocidad de cizallamiento-viscosidad a la velocidad de cizallamiento de 0 /s lleva al valor de viscosidad en estado fundido  $\eta_0$  a una velocidad de cizallamiento cero, que es un número característico de la viscosidad en estado fundido de una masa fundida a una determinada temperatura.

Debido a la piel compacta de las perlas de la invención, la densidad media de las perlas puede medirse ensayando las perlas individuales según DIN ISO 1183.

## Ejemplos de la invención

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos ilustrativos.

### Ejemplo comparativo 1

Véase el ejemplo comparativo 1 del documento EP0866089

### 5 Ejemplo comparativo 2

Véase el ejemplo comparativo 2 del documento EP0866089

### Ejemplo comparativo 3

10 En este ejemplo se empleó una extrusora de husillo doble corrotatorio, con un diámetro de husillo de  $\varnothing 75$  mm y  $L/D=32$ , seguida de una mezcladora estática y una boquilla de cordón vertical. La boquilla de cordón constaba de 8 orificios distribuidos a lo largo de una circunferencia, que tenían un diámetro de 0,5 mm. Se dispusieron 2 cuchillas en contacto con la superficie plana de salida de la boquilla. Las hebras de masa fundida se cortaron en caliente por medio de las cuchillas giratorias y se impulsaron al agua de refrigeración mediante la fuerza centrífuga de las cuchillas.

15 En la extrusora se alimentaron de forma continua, con un caudal de 40 kg/h, un copolímero de PET con una  $VI=0,84$  dl/g según ASTM D4603-03, después de un secado a  $140^{\circ}\text{C}$  durante 14 h, y un 0,65% en peso de talco en relación con el caudal total. Además se inyectó en la extrusora como agente expansor un 1,5% en peso de ciclopentano con respecto al caudal total y se mezcló este agente expansor con la matriz de polímero. La mezcla de masa fundida se homogeneizó en la extrusora y se extrudió a través de la boquilla de cordón para formar hebras de masa fundida. Las hebras se cortaron con las cuchillas giratorias y se impulsaron al agua de refrigeración, que estaba atemperada a una temperatura de  $20-30^{\circ}\text{C}$ .

A continuación se describen los parámetros del proceso:

- Extrusora:
 

Temperatura de zona de alimentación:	120-260°C
Temperatura de zona de fusión:	280-285°C
Temperatura de zona de dosificación:	260-285°C
Temperatura de mezcladora estática:	240-260°C
Temperatura de boquilla:	280-295°C
Velocidad de giro de husillo:	10-30 rpm
- Sistema de granulación:
 

Velocidad de giro de cuchilla:	1.000-3.000 rpm
Temperatura de agua:	$20-30^{\circ}\text{C}$

No fue posible producir gránulos con contenido en gas.

### Ejemplo comparativo 4

35 Se repitió la preparación de perlas del ejemplo comparativo 3, con la diferencia de que se retiraron las cuchillas y se realizó un espumado de las hebras de masa fundida sin granulación con el fin de observar sólo el comportamiento de espumado de la receta del ejemplo comparativo 3. No pudo lograrse un espumado.

### Ejemplo comparativo 5

Se repitió la preparación de perlas del ejemplo comparativo 4, con la diferencia de que los orificios de la boquilla empleada tenían un diámetro de 0,2 mm en lugar de 0,5 mm.

40 No pudo lograrse un espumado.

### Ejemplo 1

45 Se empleó una extrusora de husillo doble corrotatorio, con un diámetro de husillo de  $\varnothing 27$  mm y  $L/D=40$ , seguida de una mezcladora estática y una boquilla de cordón. La boquilla de cordón constaba de 4 orificios con un diámetro de 1,8-2,0 mm. La superficie plana de salida de la boquilla se adaptó con un sistema de granulación subacuático que comprendía básicamente dos cuchillas de corte giratorias, una caja de agua, un sistema de tuberías y una secadora centrífuga de gránulos. La superficie de salida de la boquilla y las cuchillas estaban situadas en la caja de agua, en la que podía ajustarse una contrapresión del agua de refrigeración. El agua de refrigeración podía atemperarse. La

5 masa fundida se extruyó a través de la boquilla de cordón, formando 4 hebras. Las hebras se cortaron inmediatamente con las cuchillas en la caja de agua. El agua atemperada fluía de manera continua a través de la caja de agua para enfriar y solidificar las perlas. La suspensión de perlas se transportó desde la caja de agua, a través del sistema de tuberías, hasta una secadora centrífuga, en la que se eliminó el agua de las perlas cargadas con gas, y a continuación se transportó a un colector para el embolsado.

10 Después de secado a 140°C/12h, se alimentaron de forma continua en la extrusora de husillo doble 9 kg/h de copolímero de tereftalato de polietileno virgen – grado botella –, con una VI de 0,80 dl/g según ASTM D4603-03 y una viscosidad en estado fundido  $\eta_0$  de 700 Pa.s según ASTM D4440 a 280°C, combinándose la resina de PET en estado fundido con un 0,65% en peso de talco con respecto al caudal total. Se inyectó en la extrusora como agente expansor un 3,0% en peso de ciclopentano en relación con la resina de PET y se mezcló este agente expansor con la matriz de polímero. La mezcla de masa fundida se homogeneizó en la extrusora y se extruyó a través de la boquilla de cordón. Las hebras se cortaron por medio de las cuchillas giratorias e inmediatamente se enfriaron y se solidificaron mediante el agua de refrigeración en la caja de agua. Después de eliminar el agua y secarlas, las perlas de PET cargadas con gas se embolsaron.

15 A continuación se resumen los parámetros del proceso:

- Extrusora:
 

Temperatura de zona de alimentación:	120-260°C
Temperatura de zona de fusión:	260-285°C
Temperatura de zona de dosificación:	260-285°C
20 Temperatura de zona de mezcla:	260-285°C
Temperatura de mezcladora estática:	240-260°C
Temperatura de boquilla:	280-300°C
Velocidad de giro de husillo:	20-100 rpm
  
- Sistema de granulación subacuático:
 

25 Velocidad de giro de cuchilla:	1.000-4.000 rpm
Temperatura de agua:	20-90°C
Contrapresión en caja de agua:	0,5-8 bar

Las perlas obtenidas se analizaron y se caracterizaron reológicamente, obteniéndose los siguientes resultados.

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 30 | Densidad:                               | 350 kg/m <sup>3</sup>  |
|    | Núcleo celular:                         | uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 100 y 300 $\mu\text{m}$ (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel) |
|    | Piel de las perlas:                     | piel compacta con un espesor de aproximadamente 30-60 $\mu\text{m}$  |
|    | Viscosidad intrínseca:                  | 0,69 dl/g  |
| 35 | Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ : | 310 Pa.s   |

La densidad de las perlas individuales se midió según DIN ISO 1183 (esto fue posible gracias a la piel compacta de las perlas). Análogamente a los métodos de ensayo arriba mencionados, la VI de las perlas se analizó según ASTM D4603-03 y la viscosidad en estado fundido  $\eta_0$  según ASTM D4440 a 280°C.

### Ejemplo 2

40 Se repitió la preparación de perlas del ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió a la extrusora un 0,2% en peso de dianhídrido piromelítico en relación con la resina de PET y se inyectó en la extrusora un 4% en peso de ciclopentano, en lugar de un 3% en peso, en relación con la resina de PET. Las perlas producidas tenían las siguientes características:

- |    |   |   |
|----|---|---|
| 45 | Densidad:                               | 190 kg/m <sup>3</sup>   |
|    | Núcleo celular:                         | uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 80 y 150 $\mu\text{m}$ (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel) |
|    | Piel de las perlas:                     | piel compacta con un espesor de aproximadamente 40-70 $\mu\text{m}$   |
|    | Viscosidad intrínseca:                  | 0,86 dl/g   |
| 50 | Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ : | 1.600 Pa.s  |

### Ejemplo 3

Se repitió la preparación de perlas del ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió a la extrusora un 0,15% en peso de isocianurato de triglicidilo en relación con la resina de PET y se inyectó en la extrusora un 4,0% en peso de ciclopentano, en lugar de un 3% en peso, en relación con la resina de PET.

Las perlas producidas tenían las siguientes características:

5	Densidad:	175 kg/m <sup>3</sup>
	Núcleo celular:	uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 80 y 120 µm (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel)
	Piel de las perlas:	piel compacta con un espesor de aproximadamente 40-70 µm
	Viscosidad intrínseca:	0,90 dl/g
	Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ :	1.800 Pa.s

#### Ejemplo 4

10 Se repitió la preparación de perlas del ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió a la extrusora un 4% en peso de la mezcla madre descrita en el ejemplo 3 del documento EP2253659 en relación con el caudal de masa fundida total y se inyectó en la extrusora un 4,5% en peso de ciclopentano, en lugar de un 3% en peso, en relación con el caudal de masa fundida total.

Las perlas producidas tenían las siguientes características:

15	Densidad:	90 kg/m <sup>3</sup>
	Núcleo celular:	uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 80 y 100 µm (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel)
20	Piel de las perlas:	piel compacta con un espesor de aproximadamente 35-60 µm
	Viscosidad intrínseca:	1,00 dl/g
	Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ :	2.250 Pa.s

#### Ejemplo 5

25 Se repitió la preparación de perlas del ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió a la extrusora un 4% en peso de la mezcla madre del ejemplo 2 del documento EP2253659 en relación con el caudal de masa fundida total y se inyectó en la extrusora un 3% en peso de mezcla de propano/butano (propano:butano=30:70 en peso) en lugar de un 3% en peso de ciclopentano, en relación con el caudal de masa fundida total.

Las perlas producidas tenían las siguientes características:

30	Densidad:	270 kg/m <sup>3</sup>
	Núcleo celular:	uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 60 y 100 µm (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel)
	Piel de las perlas:	piel compacta con un espesor de aproximadamente 40-70 µm
	Viscosidad intrínseca:	0,87 dl/g
	Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ :	1.650 Pa.s

#### 35 Ejemplo 6

Se repitió la preparación de perlas del ejemplo 1, con la diferencia de que se añadió a la extrusora un 4,5% en peso de la mezcla madre del ejemplo 3 del documento EP2253659 en relación con el caudal de masa fundida total y se inyectó en la extrusora un 3,5% en peso de butano en lugar de un 3% en peso de ciclopentano, en relación con el caudal de masa fundida total.

40 Las perlas producidas tenían las siguientes características:

	Densidad:	170 kg/m <sup>3</sup>
	Núcleo celular:	uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 20 y 40 µm (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel)
45	Piel de las perlas:	piel compacta con un espesor de aproximadamente 50-80 µm
	Viscosidad intrínseca:	0,92 dl/g
	Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ :	2.100 Pa.s

#### Ejemplo 7

50 Se repitió la preparación de perlas del ejemplo 1, con la diferencia de que 1) se espumó una resina de PET postconsumo en lugar de un copolímero de PET virgen, 2) se añadió a la extrusora un 0,5% en peso de dianhídrido

piromelítico en relación con la resina de PET y 3) se inyectó en la extrusora un 2,6% en peso de ciclopentano, en lugar de un 3% en peso, en relación con la resina de PET.

La resina de PET postconsumo se obtuvo reciclando un flujo de desechos domésticos. El proceso de reciclado consistió en

- 5
- Trituración, separación previa, lavado y separación final del flujo de desechos para producir escamas de PET.
  - Extrusión, granulando las escamas de PET.

El PET postconsumo se ensayó reológicamente y estaba caracterizado por una VI de 0,63 dl/g según ASTM D4603-03 y una viscosidad en estado fundido  $\eta_0$  de 130 Pa.s según ASTM D4440 a 280°C.

Las perlas producidas tenían las siguientes características:

10	Densidad:	200 kg/m <sup>3</sup>
	Núcleo celular:	uniforme, células cerradas con un tamaño de célula que variaba entre 100 y 300 $\mu\text{m}$ (estructura microcelular en la capa límite adyacente a la piel)
	Piel de las perlas:	piel compacta con un espesor de aproximadamente 40-75 $\mu\text{m}$
15	Viscosidad intrínseca:	0,72 dl/g
	Viscosidad en estado fundido $\eta_0$ :	700 Pa.s

### Ejemplo 8

160 g de perlas del ejemplo 4, después de 4 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, se alimentaron a un molde que tenía una cavidad de dimensiones 200 x 200 x 50 mm y que estaba equipado con 7 x 7 orificios de ventilación para la entrada de vapor.

Las perlas se calentaron en el molde con vapor precalentado a 160°C durante 4 minutos y se conformaron en una espuma de partículas con una densidad de 80 kg/m<sup>3</sup>.

### Bibliografía

- 25
1. Eaves, D.: Handbook of Polymer Foams, Rapra Technology, 2004
  2. Britton, R: Update on Mouldable Particle Foam Technology, Smithers Rapra, 2009
  3. US 2011/0171456
  4. Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 6ª edición, editorial Springer, 2005
  5. Pielichowski, K., et al: Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, 2005
  6. Scheirs, J. , et al: Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley & Sons, 2003
- 30

**REIVINDICACIONES**

- 5      1. Perlas de resina de tereftalato de polialquileno expandidas, comprendiendo las perlas expandidas un núcleo celular encapsulado en una piel compacta, teniendo las perlas expandidas una densidad inferior a 400 kg/m<sup>3</sup> según DIN ISO 1183 y teniendo las perlas expandidas una viscosidad intrínseca de como mínimo 0,69 dl/g según ASTM D4603-03 y una viscosidad en estado fundido  $\eta_0$  de no más de 300 Pa.s según ASTM D4440 a 280°C.
2. Perlas según la reivindicación 1, caracterizadas porque la piel compacta tiene un espesor inferior a 120  $\mu$ m.
3. Perlas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el núcleo celular comprende una capa microcelular y un centro de células finas y tiene un tamaño de célula inferior a 400  $\mu$ m.
- 10     4. Perlas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el tamaño de partícula oscila entre 1 y 20 mm.
5. Perlas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el grado de cristalinidad de las perlas es inferior al 10%.
6. Perlas según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina de tereftalato de polialquileno tiene, antes del proceso de expansión, una viscosidad intrínseca inferior a 1,0 dl/g según ASTM D4603-03.
- 15     7. Perlas según la reivindicación 6, caracterizadas porque el tereftalato de polialquileno es un tereftalato de polietileno.
8. Perlas según la reivindicación 7, caracterizadas porque el tereftalato de polietileno se selecciona de entre una resina de PET de grado botella con una VI entre 0,75 y 1,00 dl/g según ASTM D4603-03, una resina de PET de grado fibra con una VI entre 0,55 y 0,67 dl/g según ASTM D4603-03 o una resina de PET postconsumo con una VI inferior a 1,0 dl/g según ASTM D4603-03, o una mezcla de las mismas.
- 20     9. Perlas según la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza un compuesto extensor de cadena multifuncional que se selecciona entre dianhídrido tetracarboxílico, poliepóxidos, oxazolinas, oxazinas, acil-lactamas o antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente o una mezcla de los mismos.
- 25     10. Procedimiento para la preparación de las perlas expandidas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende un espumado por extrusión de tereftalato de polialquileno y una granulación de las hebras de masa fundida.
- 30     11. Procedimiento de granulación subacuático según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla de masa fundida que sale de los orificios se granula mediante unas cuchillas giratorias en una caja de agua, estando el agua de refrigeración atemperada a una temperatura inferior a 90°C y aplicándose una contrapresión de agua por debajo de 10 bar.
12. Artículos o piezas semiacabadas que contienen las perlas expandidas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.