

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 578**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2011 E 11732477 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2596044**

54 Título: **Procedimiento para aumentar el peso molecular de poliésteres**

30 Prioridad:

19.07.2010 EP 10169949

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LOOS, ROBERT y
SCHILLO, SIMONE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 578 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

Procedimiento para aumentar el peso molecular de poliésteres

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar el peso molecular de poliésteres, mediante calentamiento de 100 partes de poliéster con i) de 0,01 a 5 partes de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y ii) de 0,01 a 5 partes de un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico en la extrusora hasta de 160 a 350 °C.

10 El documento WO 03/066704 describe un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico (componente ii) como agentes extensores de cadena adecuados para poliésteres tales como poli(tereftalatos de etileno) (PET) y poli(tereftalatos de butileno) (PBT). En la recuperación de los poliésteres se dirigen altas exigencias en cuanto a la velocidad y la eficiencia de los agentes para la construcción del peso molecular. El único aditivo del componente ii) descrito anteriormente para el reciclado no siempre proporciona la construcción del peso molecular necesaria. Además, en parte transcurre tan lentamente que no es interesante desde el punto de vista económico.

15 El documento EP 748346 describe el uso de dianhídridos de ácido tetracarboxílico y ésteres de ácido hidroxifenilalquilfosfónico con impedimento estérico para la construcción del peso molecular de poliésteres o mezclas de poliésteres. También este procedimiento puede mejorarse aún con respecto a su eficiencia.

20 Sorprendentemente se encontró ahora que la eficiencia del componente ii) puede aumentarse esencialmente cuando se agrega un dianhídrido de ácido tetracarboxílico (componente i). En particular ha resultado ser ventajoso seguir el siguiente orden de dosificación. En este sentido se añade en primer lugar el componente i) y directamente después, o con retardo de tiempo (de 5 a 600 segundos más tarde), el componente ii).

25 Por poliésteres se entienden en primer lugar poliésteres tales como poli(tereftalatos de etileno) (PET) y poli(tereftalatos de butileno) (PBT) o mezclas de estos poliésteres con otros polímeros tales como PBT/PA, PBT/PS, PBT/ASA, PBT/ABS, PBT/PC, PET/PC, PET/ABS, PBT/PET/PC, PBT/PC/ABS así como poliésteres parcialmente aromáticos o alifáticos. En particular se prefiere PET, o reciclados de PET y PBT. Una construcción del peso molecular eficaz es en este caso especialmente importante para poder mantener las propiedades de aplicación del polímero de partida.

30 En principio se tienen en cuenta también poliésteres a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuesto de dihidroxilo alifático, los denominados poliésteres parcialmente aromáticos o poliésteres alifáticos a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos. Es común a estos poliésteres que pueden degradarse biológicamente de acuerdo con la norma DIN EN 13432. Naturalmente son adecuadas también mezclas de varios de estos poliésteres.

35 Por poliésteres parcialmente aromáticos se entenderán de acuerdo con la invención también derivados de poliéster, tales como poliésterésteres, poliésteramidas o poliésteresteramidas. Entre los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados figuran poliésteres sin extensión de cadena (documento WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos con extensión de cadena y/o ramificados. Estos últimos se conocen por los documentos WO 96/15173 a 15176, o el documento WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. Así mismo se tienen en cuenta mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Evoluciones recientes de interés se basan en materias primas renovables (véanse los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 así como el documento EP 08165372.7). En particular, por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden productos tales como Ecoflex® (BASF SE) y Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont).

45 Por poliésteres alifáticos se entienden poliésteres de alcanodioles C₂-C₁₂ alifáticos y ácidos alcanodicarboxílicos C₄-C₃₆ alifáticos tales como poli(succinato de butileno) (PBS), poli(adipato de butileno) (PBA), poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA), poli(succinato-sebacato de butileno) (PBSe), poli(sebacato-adipato de butileno) (PBSeA), poli(sebacato de butileno) (PBSe) o poliésteramidas correspondientes. Los poliésteres alifáticos se comercializan por las empresas Showa Highpolymers con el nombre Bionolle® y por Mitsubishi con el nombre GSPIa®. Evoluciones más recientes se describen en el documento EP08165370.1.

Por poliésteres alifáticos se entienden también poliésteres cicloalifáticos en particular ésteres alquílicos de celulosa tales como acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa o butirato de celulosa.

50 Además pueden usarse en el procedimiento poliésteres a base de ácidos hidroxicarboxílicos. Por ejemplo se tienen en cuenta poli(ácido láctico), policaprolactona o polihidroxialcanoatos tales como 3-PHB, 4-PHB o PHB(V).

Los poliésteres preferidos presentan antes de la construcción del peso molecular por regla general un peso molecular (M_n) en el intervalo de 100 a 100000, en particular en el intervalo de 900 a 75000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 1000 a 50000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 60 a 300, preferentemente en el intervalo de 80 a 150 °C.

Por dianhídridos de ácido tetracarboxílico (componente i) se entienden en particular anhídrido de ácido piromelítico, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico y dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-difeniletetretetracarboxílico. En particular se prefiere anhídrido de ácido piromelítico.

5 El dianhídrido de ácido tetracarboxílico se añade en de 0,01 a 5 partes, preferentemente de 0,02 a 1 y en particular preferentemente de 0,05 a 0,5 partes con respecto a 100 partes de poliéster.

Los copolímeros que contienen grupos epóxido a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico (componente ii) presentan en particular las siguientes características estructurales. Las unidades que portan grupos epóxido son preferentemente (met)acrilatos de glicidilo. Han resultado ser ventajosos copolímeros con un porcentaje de metacrilato de glicidilo de más de 20, de manera especialmente preferente de más de 30 y en particular preferentemente de más de 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros asciende preferentemente a de 150 a 3000 y en particular preferentemente de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular medio (promedio en peso) M_w de los polímeros asciende preferentemente a de 2000 a 25.000, en particular de 3000 a 8.000. El peso molecular medio (promedio en número) M_n de los polímeros asciende preferentemente a de 400 a 6.000, en particular de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) se encuentra en general entre 1,5 y 5. Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente se comercializan por ejemplo por BASF Resins B.V. con la marca Joncryl[®] ADR. Como agente extensor de cadena es especialmente adecuado Joncryl[®] ADR 4368, acrilatos de cadena larga tal como se describen en la solicitud EP con N° 08166596.0 y Cardura[®] E10 de la empresa Shell.

20 Los copolímeros que contienen grupos epóxido del tipo mencionado anteriormente se usan en de 0,01 a 5 partes, preferentemente en de 0,1 a 2, y de manera especialmente preferente en de 0,2 a 1 partes, con respecto a 100 partes de poliéster.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede hacerse aún más eficiente opcionalmente mediante la adición de otros aditivos.

25 Además, puede ser ventajoso añadir, después de la adición de los componentes i) y ii) también un eliminador de ácido. Como eliminador de ácido han dado buen resultado en particular compuestos seleccionados del grupo que consiste en disoxazolina, polioxazolina, carbodiimida, carbodiimida polimérica, dicaprolactama, caprolactama polimérica, bisoxazina y polioxazina, tal como se describe detalladamente en el documento WO 2010/012695. Con referencia a estos compuestos se remite expresamente a las páginas 7, línea 15 a página 8, línea 24 del documento WO 2010/012695.

30 Las mezclas poliméricas pueden contener además los aditivos habituales. El efecto hallado en este caso de la estabilización de las masas fundidas de biopolímeros mediante la adición de copolímeros que contienen grupos epóxido no se ve afectado de esta manera. Aditivos habituales son por ejemplo agentes de nucleación tales como talco, creta, negro de humo, grafito, estearato de calcio o de zinc, poli-ácido D-láctico, N,N'-etilen-bis-12-hidroxiestearamida, poli(ácido glicólico), lubricantes y agentes antibloqueo, ceras, antiestáticos, compatibilizadores adicionales tales como silanos, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido fumárico, isocianatos, cloruros de diácido, agentes antivaho, estabilizadores UV o colorantes, materiales de relleno tales como fibras de vidrio, almidón, plastificados o no plastificados con plastificantes tales como glicerol o sorbitol, derivados de almidón, cereales, derivados de celulosa, talco, creta, negro de humo y grafito.

Métodos de medición

40 Los índices de viscosidad se midieron con un aparato Miko-Ubbelohde de tipo: M-II a 25 °C, en fenol/o-diclorobenceno 1:1 de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1628. Los índices de viscosidad se indican en cm^3/g .
 Constante capilar: 0,09185
 Temperatura de medición [°C]: 5
 Disolvente: fenol / o-diclorobenceno 1:1 (PODB)
 45 Tiempo de paso del disolvente [s]: 28,54
 Corrección Hagenbach del disolvente [s]: 0,01
 Concentraciones: 0,5 g de polímero con respecto a 100 ml de disolvente

50 La viscosidad en fundido de las muestras a lo largo del tiempo se determinó con un reómetro de rotación placa-placa controlado por tensión de cizalladura SR2 de la empresa Rheometric Scientific siguiendo la norma ISO 6721-10. El diámetro de placa ascendió a 25 mm, la distancia entre placas 1 mm. La tensión de cizalladura usada se encontraba a 100 Pa, el tiempo de medición ascendió a 30 min, se calentó previamente durante 5 min. La temperatura de medición está indicada en cada caso.

El índice de flujo en estado fundido (*Melt-Volume-Rate* = MVR) de las muestras se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133.

55 Materiales usados:

Poliéster:

a) poliéster parcialmente aromático de la marca Ecoflex® FBX 7011 (BASF SE)

b) poli(tereftalato de etileno) tipo RT 51 (empresa Kosa)

5 c) 120 kg de 1,4-butanodiol, 91,3 kg de tereftalato de dimetilo y 0,2 kg de glicerol se transesterificaron completamente con 0,2 kg de ortotitanato de tetrabutilo como catalizador con calentamiento y separación por destilación del metanol y a continuación se mezclaron con 77,5 kg ácido adípico. Se separó por destilación en primer lugar a presión normal el agua y se completó la policondensación entonces a hasta 250 °C y un vacío final < 1 kPa (10 mbar) durante 1,5 h, antes de granularse el polímero como hebra. El poliéster alifático-aromático tenía un índice de acidez de 1,2 y un índice de viscosidad de 84.

Componente i):

10 i-1) Dianhídrido de ácido piromelítico de la empresa Aldrich

Componente ii):

ii-1) Joncryl® ADR 4368 de la empresa BASF Resins B.V.

15 Los ensayos se llevaron a cabo en un aparato DSM Xplore 15 Mikro Compounder Modelo 2005. Durante la medición se registró la fuerza (en Newton), que ejerce la masa fundida polimérica sobre la placa de base. Esta fuerza es proporcional a la viscosidad de la masa fundida, de modo que pueden observarse y registrarse variaciones de la viscosidad de la masa fundida directamente en línea.

Ejemplo 1:

20 Se fundieron 20 g del poliéster a) a 240 °C. Después de la adición de 0,2 g de componente i-1 no pudo observarse ningún aumento de la viscosidad. Después de 30 segundos se dosificaron 0,2 g de componente ii-1. Después de la adición de ii-1 se observó un fuerte aumento de la viscosidad desde 2600 hasta 6000 N en el plazo de aproximadamente 4 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 240 °C durante todo el ensayo.

Ejemplo 2:

25 Se fundieron 20 g del poliéster c) a 240 °C. Después de la adición de 0,2 g de componente i-1 no pudo observarse ningún aumento de la viscosidad. Después de 3 minutos se dosificaron 0,2 g de componente ii-1. Después de la adición de ii-1 se observó un fuerte aumento de la viscosidad desde 200 hasta 1300 N en el plazo de aproximadamente 4 minutos.

Ejemplo 3:

30 Se fundieron 20 g del poliéster c) a 240 °C. Después de la adición de 0,2 g de componente i-1 no pudo observarse ningún aumento de la viscosidad. Después de 3 minutos se dosificaron 0,4 g de componente ii-1. Después de la adición de ii-1 se observó un fuerte aumento de la viscosidad desde 200 hasta 3500 N en el plazo de aproximadamente 4 minutos.

Ejemplo comparativo 4:

Se fundieron 20 g del poliéster a) a 240 °C. Después de la adición de 0,2 g de componente i-1 se observó durante 15 minutos una caída de la viscosidad.

35 Ejemplo comparativo 5:

Se fundieron 20 g del poliéster a) a 240 °C. La adición de 0,2 g de componente ii-1 tuvo lugar después de 1 minuto. La masa fundida mostró durante 15 minutos sólo un lento aumento de la viscosidad desde 3600 hasta 4000 N.

Ejemplo 6:

40 Se fundieron 20 g del poliéster b) a 280 °C. Después de la adición de 0,06 g de componente i- 1 no pudo observarse ningún aumento de la viscosidad. Después de 30 segundos se dosificaron 0,1 g de componente ii-1. Después de la adición de ii-1 se observó un fuerte aumento de la viscosidad desde 1800 hasta 5400 N en el plazo de aproximadamente 4 minutos.

Ejemplo comparativo 7:

45 Se fundieron 20 g del poliéster b) a 280 °C. Después de la adición de 0,06 g de componente i- 1 se observó durante 15 minutos una caída de la viscosidad.

Ejemplo comparativo 8:

ES 2 524 578 T3

Se fundieron 20 g del poliéster a) a 240 °C. La adición de 0,1 g de componente ii-1 tuvo lugar después de 1 minuto. La masa fundida mostró durante 15 minutos sólo un lento aumento de la viscosidad desde 1800 hasta 2300 N.

5 Los ensayos comparativos 4 y 7 muestran de forma impresionante que la sola adición de dianhídrido de ácido piromelítico (componente i) lleva a una degradación del peso molecular en lugar de una construcción. De acuerdo con los ensayos comparativos 5 y 8, la sola adición de componente ii) provoca en todo caso una menor construcción del peso molecular. Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran que la adición combinada de los componentes i) y ii) provoca una construcción del peso molecular rápida y eficiente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para aumentar el peso molecular de poliésteres, mediante calentamiento de 100 partes de poliéster con i) de 0,01 a 5 partes de un dianhídrido de ácido tetracarboxílico y ii) de 0,01 a 5 partes de un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico en la extrusora hasta de 160 a 350 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente ii) se añade en el tiempo después del componente i).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el poliéster es un poli(tereftalato de etileno).
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el poliéster es un poliéster alifático o alifático-aromático o una mezcla polimérica de estos poliésteres.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el dianhídrido de ácido tetracarboxílico es anhídrido de ácido piromelítico.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el copolímero que contiene grupos epóxido contiene como unidad constructiva de epóxido un acrilato de glicidilo o un metacrilato de glicidilo.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el copolímero que contiene grupos epóxido presenta un peso equivalente de epóxido de 150 a 3000 g/equivalente.