

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 322**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2013 E 13703317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2809724**

54 Título: **Procedimiento para la producción de espumas de PET y espumas de PET obtenidas con dicho procedimiento**

30 Prioridad:

02.02.2012 IT MI20120135

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

21.04.2016

73 Titular/es:

**DIAB INTERNATIONAL AB (100.0%)
Repslagaregatan Sofiero Ind. OMR
312 22 Laholm, SE**

72 Inventor/es:

**LAURI, LEONE;
BRESSAN, RAFFAELA;
ALIPERTA, LUIGI y
PETERSSON, EVA-LOTTA MAGDALENA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 567 322 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 la producción de espumas de PET y espumas de PET obtenidas con dicho procedimiento

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de espumas de PET

5 La invención se extiende también a espumas de PET obtenidas con este procedimiento y a los cuerpos de material expandido obtenidos de estas espumas.

El campo de la invención es la producción de espumas de PET (poli(tereftalato de etileno)), normalmente usadas en la producción de paneles con numerosos tipos de procesado para hacerlos apropiados como "material de núcleo" para varios tipos de estructuras de emparedado y también con una función de aislante térmico.

10 Se conoce la extensión de cadenas de PET con anhídrido piromelítico y otros agentes de reticulación, para dar al PET la consistencia necesaria para recibir el agente de expansión, obteniendo de este modo una espuma expandida y estable. Como resultado, durante las siguientes fases de extrusión de la espuma, pueden surgir fenómenos de degradación polimérica más o menos significativos, que en cualquier caso representan problemas con respecto a la calidad del producto final.

15 También se sabe preparar una espuma de polímero termoplástico en presencia de epóxidos, reticulada por medio de catalizadores fotosensibles (US 6.323.251), en el que la reacción de reticulación del epóxido se efectúa aguas debajo de la inyección del agente de expansión, en particular fuera de la extrusión. El conocido procedimiento consecuentemente no es apropiado para proporcionar una espuma que tenga la necesaria consistencia para la formación del producto final. Además, los catalizadores fotosensibles solo actúan sobre la capa superficial de la espuma, que no permite que la reacción de reticulación también tenga lugar dentro de la masa espumosa.

20 El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un método apropiado para la obtención de una espuma de PET que, a diferencia de los métodos conocidos, tiene características de estabilidad a la salida del extrusor, sin alterar, sin embargo, la estructura de las cadenas de PET.

25 Estos y otros objetivos se consiguen mediante el presente procedimiento, la espuma de PET y material expandido según las respectivas reivindicaciones 1, 10 y 11. Las realizaciones preferidas de la invención se indican en las restantes reivindicaciones.

30 En comparación con los métodos de la técnica conocida, la invención ofrece la ventaja de proporcionar una espuma de PET estable, en la que la estructura de las cadenas poliméricas se mantiene sin cambios. El sistema también tiene características de viscoelasticidad que permiten que la mezcla de PET/homopolímero epoxi reciba la acción de expansión del agente de expansión, hasta las más internas y más profundas capas de espuma que tiene también un grosor significativo.

Estos y otros objetivos, ventajas y características parecen evidentes a partir de la siguiente descripción de una realización preferida de la invención ilustrada, como un ejemplo no limitante, en las figuras de los dibujos adjuntos.

En estos:

- La figura 1 ilustra un esquema del extrusor usado para efectuar el procedimiento de la invención;

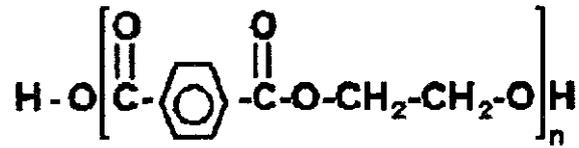
35 - Las figuras 2 y 3 ilustran la reacción de homopolimerización exotérmica de la resina epoxi, cuando se activa en presencia de imidazol y sus derivados, en comparación con aquellas en las que se usan diferentes catalizadores o no se usa catalizador;

- La figura 4 ilustra el gráfico de un análisis de DSC (calorimetría diferencial de barrido) para la evaluación de la reticulación de la resina epoxi, de las muestras procesadas como en la figura. 2; y

40 - La figura 5 representa una imagen obtenida con un microscopio de fuerza atómica (AFM) de la nanodispersión de un homopolímero epoxi en la matriz termoplástica de PET.

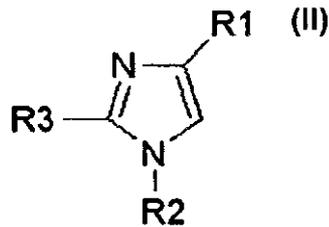
El extrusor, como se representa esquemáticamente en la figura 1 y se usa para efectuar el procedimiento según la invención, se divide sustancialmente en una etapa 1 para fundir y mezclar de la masa 10 de PET, catalizador y otros aditivos posibles alimentados a través de la tolva 2, una etapa 3 de extrusión reactiva (homopolimerización de la fase epoxi), una etapa 6 de inyección del agente de expansión y una etapa 7 de enfriamiento.

45 El PET usado es en particular un PET apropiado para ser procesado por extrusión, que tiene la siguiente fórmula química (I):



(I)

El catalizador se añade a continuación al PET, que según la invención, consiste en imidazol, derivados de imidazol y sus mezclas, representado por la siguiente fórmula (II):



5 en la que R1, R2, R3 son grupos orgánicos o inorgánicos de tipo aromático o alifático.

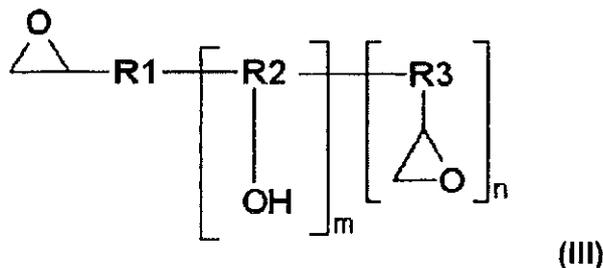
Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores usados en el procedimiento de la invención son: 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol y sus mezclas.

10 Entre los aditivos que se pueden usar en el procedimiento de la invención, apropiados para mejorar la procesabilidad, aspecto y propiedades de la espuma de PET, se pueden mencionar los siguientes, solos o combinados entre sí:

- . plastificantes
- . pigmentos
- . retardantes de la llama
- . cargas
- 15 . estabilizantes
- . tensioactivos
- . agentes de nucleación
- . nanoaditivos

20 El catalizador usado en la invención está en fase líquida y, en la etapa 1 del extrusor, se mezcla íntimamente en el interior de la masa de PET. La mezcla de este modo obtenida se envía a continuación, desde el tornillo del extrusor (no representado), hacia una etapa 3 subsecuente para poner la masa de PET en contacto con el catalizador y mezclarlos con una inyección 4 de resina epoxi, también en estado líquido.

Las resinas epoxi preferidas para la invención son aquellas que tienen la siguiente fórmula (III)



(III)

25 en la que:

m y n son números enteros (0, 1, 2, 3,...)

R1, R2 y R3 representan un grupo alifático o aromático, o una cadena inorgánica.

Entre las resinas epoxi que se pueden usar en el procedimiento de la invención, se pueden citar las siguientes:

. novolacas epoxidizadas de fenol o cresol (polifenil-glicidil-éter-co-formaldehído, poli-o-cresil-glicidil-éter-co-formaldehído);

5 . mono- o poli-éter o éster glicídico, alifático o aromático (polibisphenol A-co-epiclorhidrina-terminado en glicidilo; 2-etilhexil-glicidil-éter; 1,4-butanodiol de éter glicídico; terc-glicidil-metilbisbenzeneamina; butilfenil-glicidil-éter),

. cadenas epoxidizadas orgánicas o inorgánicas (glicidoxipropiltrimetoxisilano; glicidoxipropiltrióxido de silicio, butildimetilsilano-glicidil-éter; bis-glicidiloxipropiltetrametildisiloxano);

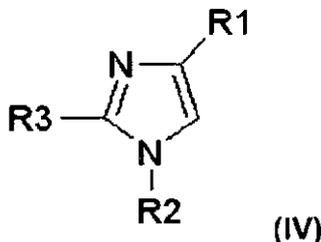
. oligómero de glicidilo poliédrico basado en silicio-silicona (POSS) (ejemplo: CAS: 445379-56-6; CAS: 307496-38-4).

10 En esta etapa del procedimiento de la invención, la resina epoxi se somete a un procedimiento de homopolimerización, que se desarrolla dentro del extrusor mismo (denominado extrusión reactiva). Además, debido al uso de resinas epoxi en el estado líquido (o previamente no reticulado), se puede obtener una nanodispersión de partículas de homopolímero dentro de la masa de PET continua (véase la Fig. 5).

15 Como resultado de la presencia de homopolímero epoxi nanodisperso en la masa de PET, esta última está provista de la viscoelasticidad necesaria para la introducción del agente de expansión, para permitir que tenga lugar la subsiguiente fase de formación de espuma.

20 La alta actividad catalítica del imidazol y sus derivados hacia la reacción de homopolimerización de la resina epoxi también permite que esta reacción de homopolimerización se complete dentro de la etapa 3 anteriormente mencionada, por lo tanto sin la participación de las cadenas de PET presentes en el medio de reacción, dejando de este modo su estructura química inalterada.

El comportamiento selectivo hacia la resina epoxi del catalizador usado en el procedimiento de la invención, sin la participación de las moléculas del polímero de PET, se muestra en los gráficos de las figuras. 2 a 4. En particular, la fig. 2 compara la acción selectiva de 1,2-dimetilimidazol que tiene la fórmula



25 en la que R1 = H; R2 = CH₃; R3 = CH₃

con la ofrecida por los catalizadores de la técnica conocida, en particular hexafluoroantimoniato de trifenilsulfonio, dimetilbencilamina, 2-heptilpiperazina, o en ausencia de catalizador.

30 De la gráfica de la figura. 2, que simula en el análisis de DSC, las condiciones operativas del procedimiento de extrusión de una mezcla de resina epoxi sola (100 partes) con catalizador (2 partes), se puede observar que el catalizador según la invención tiene una sección (a) exotérmica cuyo pico, en comparación con la tendencia plana de las secciones (b) correspondientes de las curvas relativas a los catalizadores usados según la técnica conocida, o con la tendencia de la curva en la ausencia de catalizador, indica la finalización de la reacción de homopolimerización de la fase epoxi, sin la participación de las moléculas de PET, dejándolas de este modo inalteradas.

35 Las mismas conclusiones se pueden extraer de examinar las secciones exotérmicas representadas en la figura. 3, esta vez en relación con la familia de imidazoles que se puede usar en el procedimiento de la invención.

40 La figura 4 muestra el análisis de DSC de las muestras ensayadas como en la figura. 2, después de la simulación del procedimiento de extrusión. De la gráfica, se puede observar que la única muestra que ha sufrido la reacción de homopolimerización es la correspondiente al catalizador 2-etil-4-metilimidazol (curva c) de la figura. 4), que de hecho tiene un valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 99,3°C. La tendencia plana de las curvas restantes, en relación con las muestras de resina epoxi tratada con catalizadores diferentes de aquellos según el procedimiento de la invención o muestras sin catalizador, indica que la reacción de homopolimerización no ha tenido lugar.

Como resultado de la formación de homopolímero epoxi nanodisperso, en la etapa 3 del extrusor, dentro de la masa de PET, la última está provista de una viscoelasticidad suficiente para introducir el agente de expansión en la

5 etapa 6 de la extrusión, haciéndola de este modo apropiada para subsecuente fase de formación de espuma a la salida 8 del extrusor. Dicha fase de formación de espuma está precedida de una etapa de enfriamiento 7 del producto 9 extruido, consistiendo el último en un flujo continuo de material expandido, cuyo procedimiento de enfriamiento se completa a temperatura ambiente. Los productos finales que consisten en cuerpos de material expandido se obtienen subsecuentemente a partir de este producto 9 extruido.

Algunos ejemplos de formulaciones de la espuma de PET usada en el procedimiento de la invención se proporcionan aquí a continuación, en los que los porcentajes se refieren al peso de la mezcla.

Extrusor

10 El procedimiento de formación de espuma por extrusión obtenida usando un extrusor Leistritz ZSE40MAXX-44D, como se esquematiza en la figura. 1 y con el siguiente perfil de temperatura:

°C establecidos	Zona 1	Zona 3	Zona 6	Zona 7	Zona 8
B	295	280-260	255	255-230	260

EJEMPLO 1 - Ausencia de catalizador y resina de epoxi

Los siguientes reactivos se cargaron en el extrusor a través de la tolva 2:

- . PET: Polyclear 1011 de Invista (IV = 0,83)
- 15 . Talco disperso en PET (1,3-3% con respecto a PET).

El agente de expansión se añadió a través del punto (5) de inyección:

- . Ciclohexano en fase líquida

20 El valor de la presión (indicación de la viscoelasticidad de la mezcla) dentro del extrusor no es tal como para mantener el agente de expansión en una fase de fluido supercrítico homogéneamente disperso. Los intentos de formar espuma con el PET por lo tanto fracasaron ya que la masa polimérica a la salida del extrusor no tiene una viscoelasticidad suficiente para mantener la fase gaseosa encerrada en celdas.

Ejemplo 2 - Ausencia de catalizador y presencia de resina de epoxi

Los siguientes reactivos se cargaron en el extrusor a través de la tolva 2:

- . PET: Polyclear 1011 de la Invista (IV = 0,83)
- 25 . Talco disperso en PET (1,3-3% con respecto al PET)

La siguiente resina epoxi en fase líquida se añadió a través del punto (4) de inyección:

- . Poli-epoxi: Lindoxy 290 (en fase líquida)

El agente de expansión se añadió a través del punto (5) de inyección:

- . Ciclohexano en fase líquida

30 También en este caso, el valor de la presión (indicación de la viscoelasticidad de la mezcla) dentro del extrusor no es tal como para mantener el agente de expansión en una fase de fluido supercrítico homogéneamente disperso. Los intentos de formar espuma de PET por lo tanto fracasaron ya que la masa polimérica con una baja viscoelasticidad a la salida del extrusor no es capaz de mantener la fase gaseosa encerrada en celdas.

Ejemplo 3 - Presencia de resina de epoxi y catalizador - dimetilbencilamina

35 Los siguientes reactivos se cargaron en el extrusor a través de la tolva 2:

- . PET: PolyClear 1011 de Invista (IV = 0,83)
- . Talco disperso en PET (1,3-3% con respecto a PET)
- . Dimetilbencilamina (en un porcentaje de hasta el 2,3% con respecto a la resina epoxi)

La siguiente resina epoxi en fase líquida se añadió a través del punto de inyección (4):

- 40 . Poli-epoxi: Lindoxy 290 (en fase líquida) de 1.3 a 5%

El agente de expansión se añadió a través del punto (5) de inyección:

. Ciclohexano en fase líquida

También en este caso, el valor de la presión (indicación de la viscoelasticidad de la mezcla) dentro del extrusor no es tal como para mantener el agente de expansión en una fase de fluido supercrítico homogéneamente disperso. Los intentos de formar espuma de PET por tanto fracasaron ya que la masa polimérica con una baja viscoelasticidad a la salida del extrusor no es capaz de mantener la fase gaseosa encerrada en celdas.

5

Ejemplo 4 - Presencia de resina epoxi y catalizador - 2-etilpiperidina

Los siguientes reactivos se cargan en el extrusor a través de la tolva 2:

. PET: Polyclear 1011 de Invista (IV = 0,83)

10 . Talco disperso en PET (1,3-3% con respecto al PET)

. 2-etilpiperidina (en un porcentaje de hasta un 2% con respecto a la resina epoxi).

La siguiente resina epoxi en fase líquida se añadió a través del punto de inyección (4):

. Poli-epoxi: Lindoxy 290 (en fase líquida) de 1,3 a 5%.

El agente de expansión se añadió a través del punto (5) de inyección:

15 . Ciclohexano en fase líquida

También en este caso, el valor de la presión (indicación de la viscoelasticidad de la mezcla) dentro del extrusor no es tal como para mantener el agente de expansión en una fase de fluido supercrítico homogéneamente disperso. Los intentos de formar espuma de PET por tanto fracasaron ya que la masa polimérica con una baja viscoelasticidad a la salida del extrusor no es capaz de mantener la fase gaseosa encerrada en celdas.

20 Ejemplo 5 - Presencia de resina de epoxi y catalizador basado en imidazol

Los siguientes reactivos se cargan en el extrusor a través de la tolva 2:

. PET: Polyclear 1011 de Invista (IV = 0,83) o Cleartuf P76 por M & G (IV = 0,74)

. Talco disperso en PET (1,3-3% con respecto a PET)

25 . Catalizador basado en imidazol (ensayos efectuados respectivamente con 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y 1,2-dimetilimidazol, en porcentajes de hasta el 2% con respecto a la resina epoxi).

Las siguientes resinas epoxi en fase líquida se añadieron a través del punto de inyección (4):

. Poli-epoxi: Lindoxy 290 (en fase líquida, de 1,3 a 5% con respecto al PET)

. Mono- o di-epoxi: 2-etilhexil-glicidil-éter o 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter (de 0 a 0,5% con respecto al PET)

El agente de expansión se añadió a través del punto (5) de inyección:

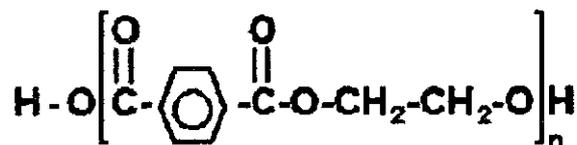
30 . Ciclohexano en fase líquida

El valor de la presión (indicación de la viscoelasticidad de la mezcla) dentro del extrusor es tal como para mantener el agente de expansión en una fase de fluido supercrítico homogéneamente disperso. Para los diversos porcentajes de resina epoxi y catalizador, apropiadamente dosificados, los intentos de formar espuma de PET por lo tanto tuvieron éxito, ya que la masa polimérica a la salida del extrusor era suficientemente viscoelástica para mantener la fase gaseosa dentro de celdas cerradas que tienen una dimensión reducida (menos de 0,7 mm), produciendo una espuma estable que tiene una densidad que varía de 60 a 140 Kg/m³.

35

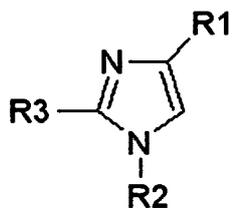
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de espumas de PET, caracterizado por el hecho de que incluye la extrusión de una mezcla de PET, resina epoxi, un catalizador que consiste en imidazol, derivados de imidazol o sus mezclas y un agente de expansión, en el que la reacción de homopolimerización de la fase epoxi se efectúa en el extrusor, aguas arriba de la introducción del agente de expansión.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho PET es del tipo que se puede procesar por extrusión, que tiene la fórmula química:



(I)

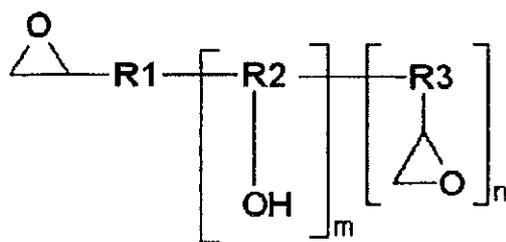
3. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador consiste en imidazol, derivados de imidazol o sus mezclas, que tiene la fórmula:



(II)

en la que R1, R2 y R3 son grupos orgánicos o inorgánicos del tipo aromático o alifático.

4. El procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que dicho catalizador se mezcla con PET en una etapa (1) de fusión y mezcla, con el catalizador en el estado líquido.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha resina epoxi está en estado líquido y tiene la siguiente fórmula:



(III)

en la que:

- m y n son números enteros (0, 1, 2, 3, ...)

R1, R2 y R3 son grupos alifáticos o aromáticos, o una cadena inorgánica.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que comprende una etapa (3) en la que la resina epoxi sufre un procedimiento de homopolimerización que tiene lugar dentro del extrusor (extrusión reactiva).
7. El procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que en dicha etapa (3) tiene lugar la nanodispersión de partículas de homopolímero epoxi dentro de la masa continua de PET, manteniendo inalterada la estructura química de las cadenas de PET en el medio de reacción.

8. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones previas, caracterizado por el hecho de que también comprende una etapa (6) para la introducción del agente (5) de expansión en dicha dispersión, una etapa (7) de enfriamiento y una etapa (8) de formación de espuma.

5 9. El procedimiento según una o más de las reivindicaciones previas de 1 a 7, caracterizado por el hecho de que dicha mezcla también incluye, solos o combinados entre sí:

* plastificantes

* pigmentos

* retardantes de la llama

* cargas

10 * estabilizantes

* tensioactivos

* agentes de nucleación

* nanoaditivos.

15 10. Una espuma de PET, caracterizada por el hecho de que se obtiene por medio del procedimiento según una o más de las reivindicaciones previas.

11. Un cuerpo de material expandido, caracterizado por el hecho de que consiste en la espuma según la reivindicación 10.

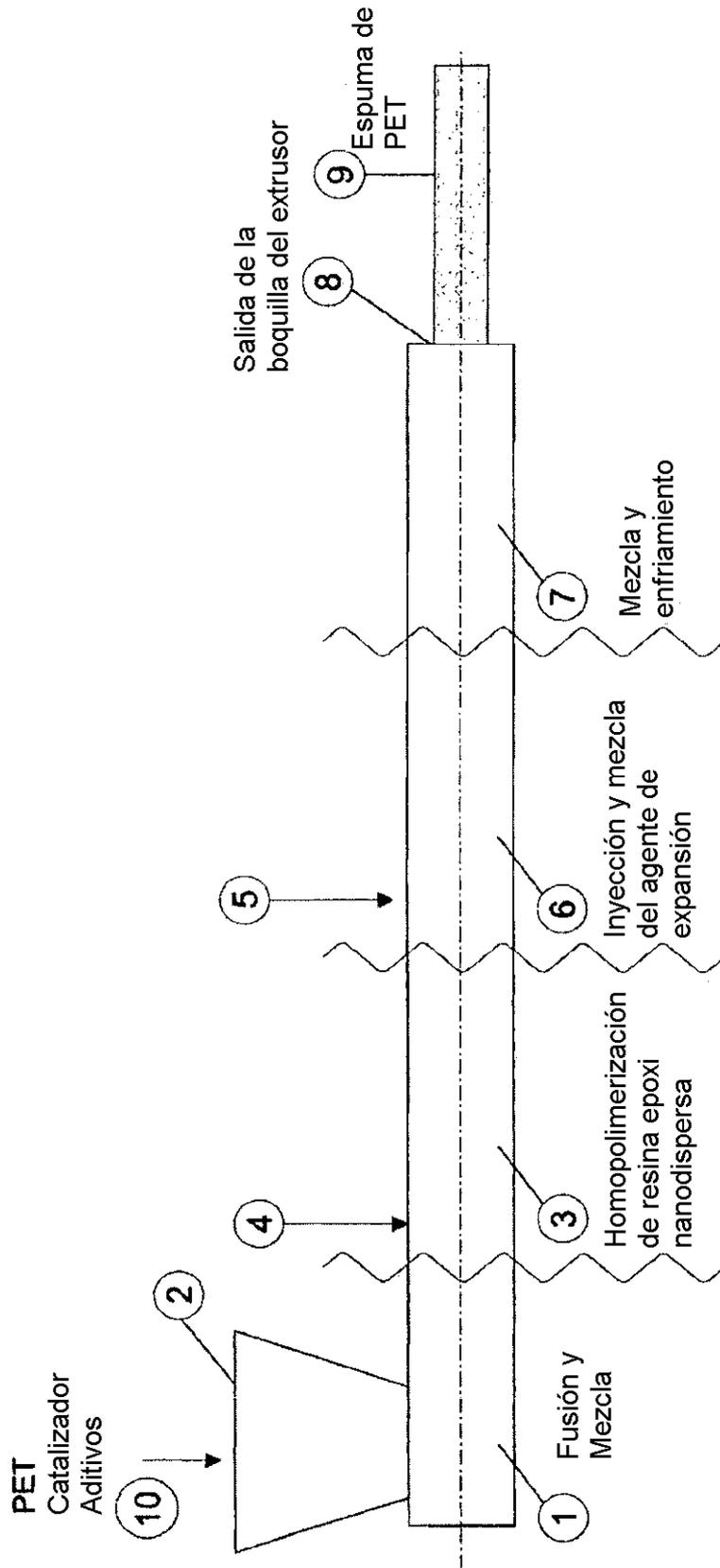


Fig. 1

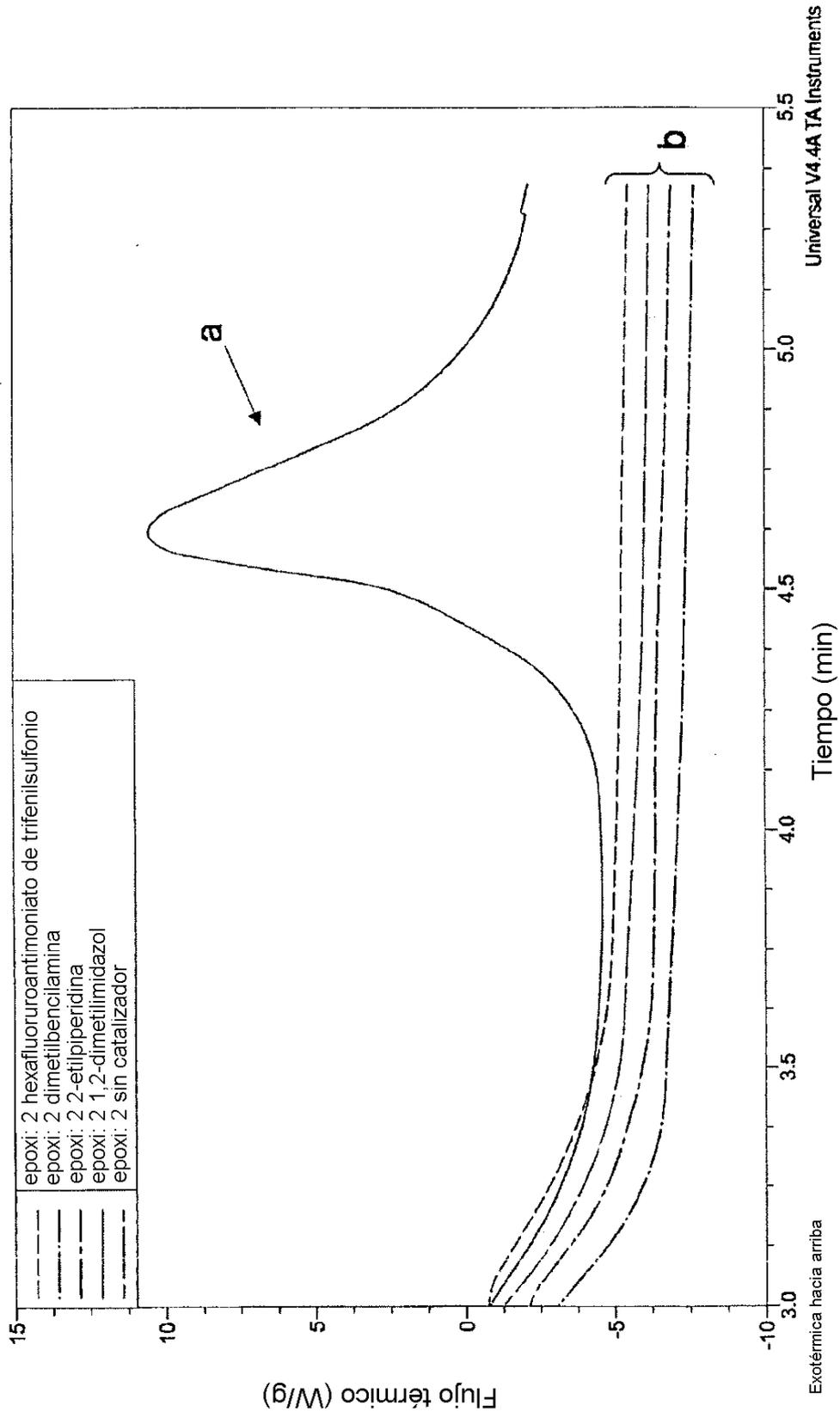


Fig. 2

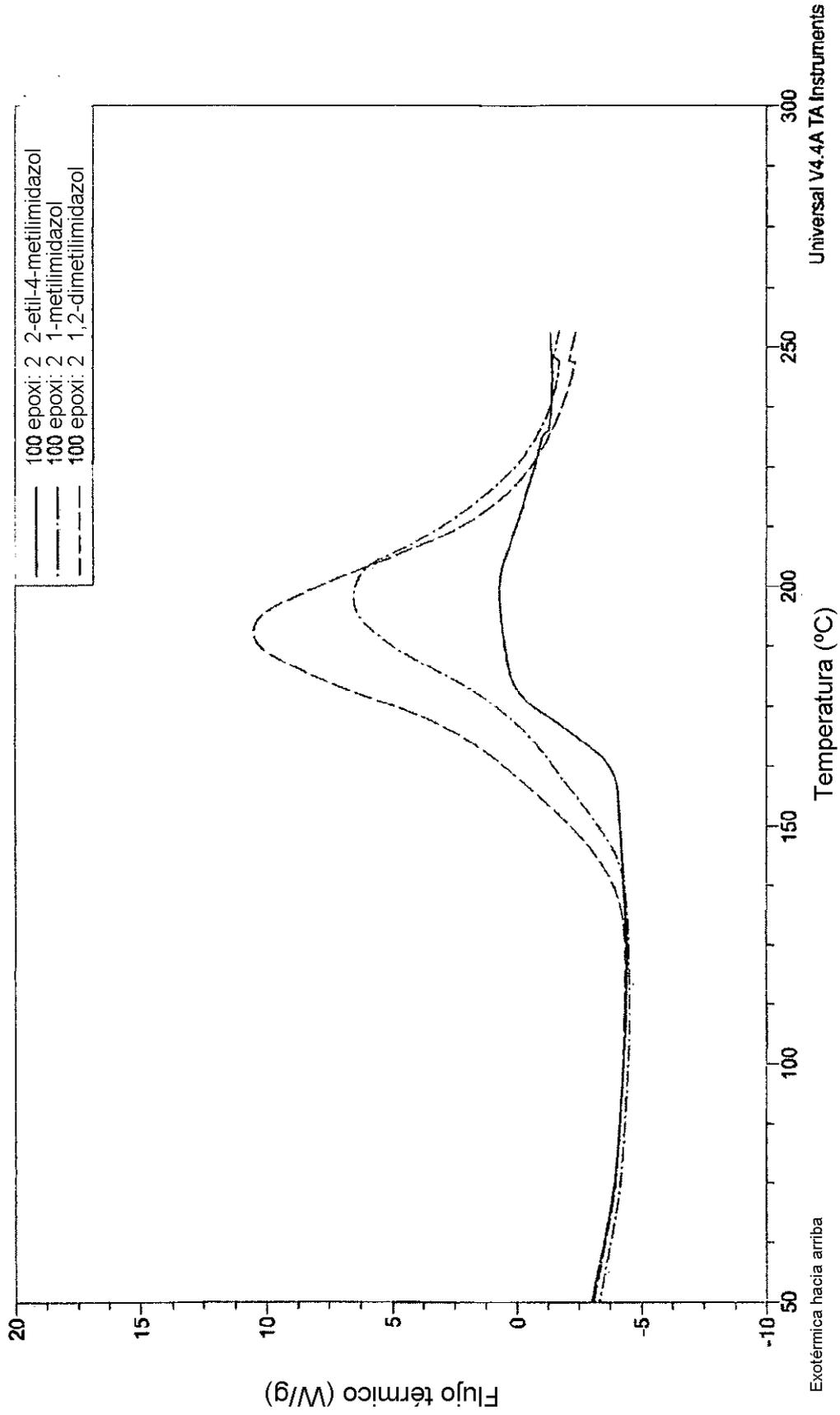


Fig. 3

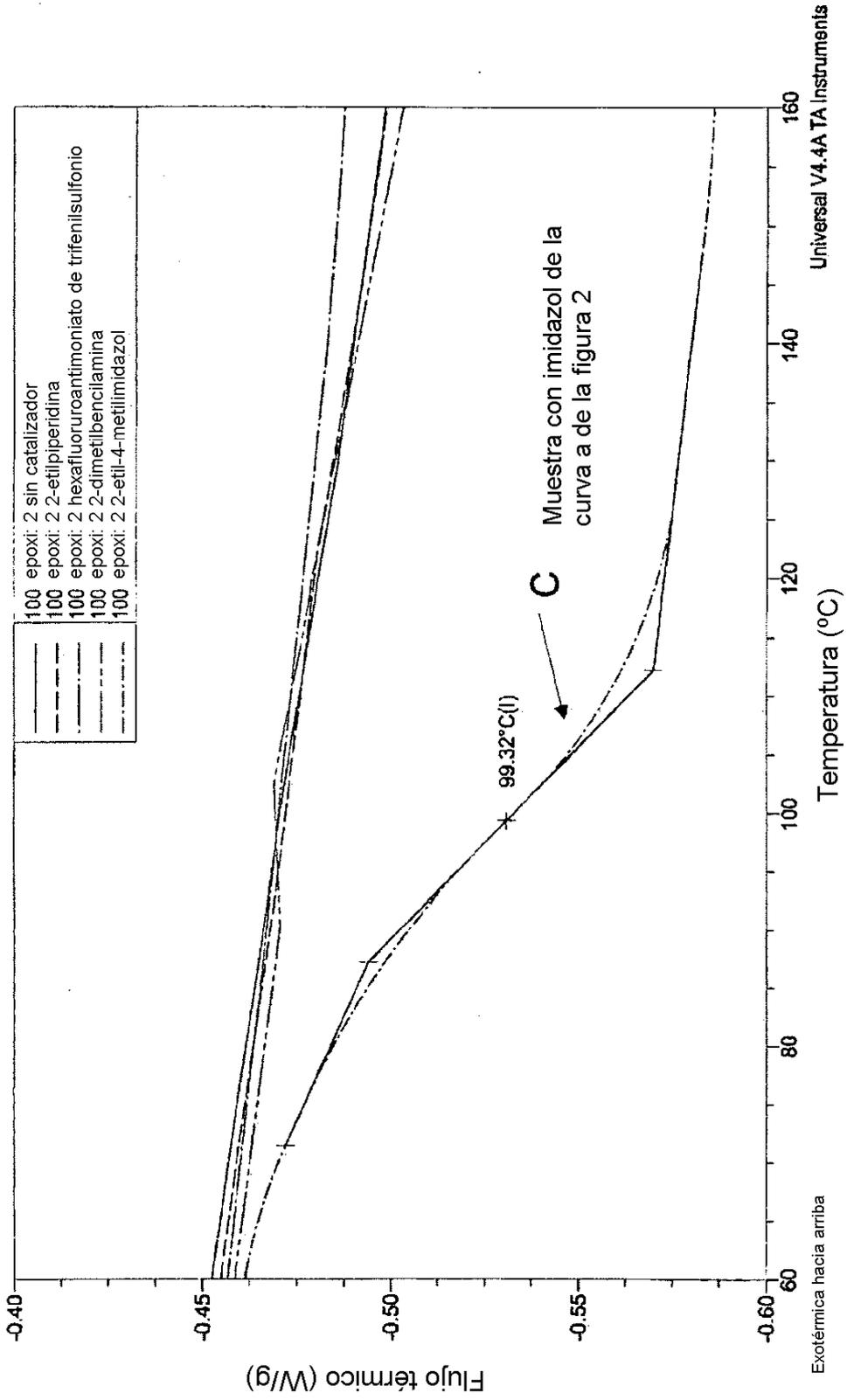


Fig. 4

5% epoxi - catalizador (0,1% imidazol) en 94,5% PET

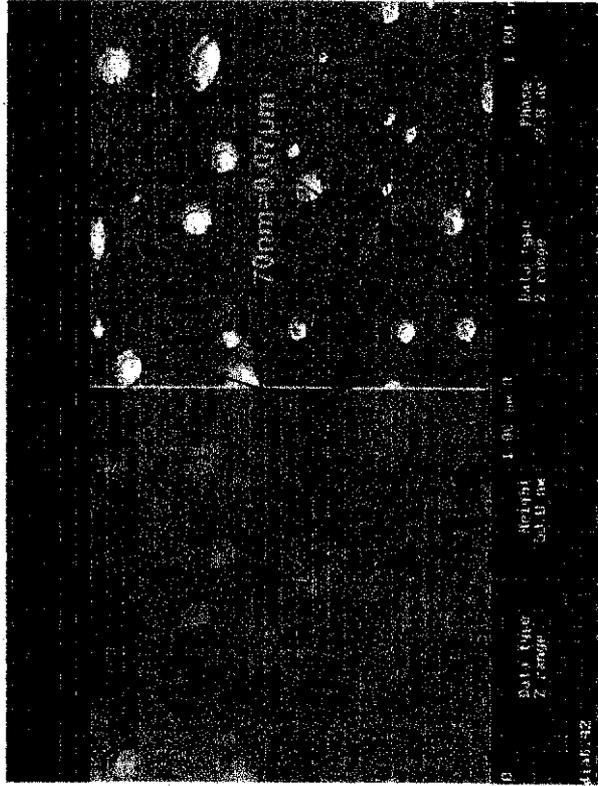


Fig.5