

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 293**

51 Int. Cl.:

**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: **29.04.2010** **E 10161395 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016** **EP 2383309**

54 Título: **Poliéster celular fabricado a partir de escamas postconsumo y utilización de productos hechos con el mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.06.2017**

73 Titular/es:

**ARMACELL ENTERPRISE GMBH & CO. KG**  
**(100.0%)**  
**Zeppelinstrasse 1**  
**12529 Schönefeld OT Waltersdorf, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 616 293 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

### **Poliéster celular fabricado a partir de escamas postconsumo y utilización de productos hechos con el mismo**

5 Esta invención se refiere a la fabricación de materiales expandidos basados en poliéster y producidos con poliéster compuesto postconsumo y previamente limpiado, aumentando la viscosidad intrínseca (VI) durante un proceso de extrusión, a la fabricación de estos materiales y al uso de productos fabricados con los mismos.

10 El término "postconsumo" se define como material que ha sido devuelto al proceso (es decir, reciclado) después de su uso previo, por ejemplo como botellas de PET.

Los polímeros de poliéster expandidos, es decir, espumas o esponjas de poliéster, son de gran importancia en numerosas aplicaciones relacionadas con el aislamiento contra gradientes de temperatura, protección acústica, amortiguación  
15 de vibraciones, construcción ligera, etc. El espumado de poliésteres y el uso de poliéster postconsumo son tecnologías bastante nuevas y sólo es posible encontrar un número limitado de técnicas anteriores.

M&G Polimeri describen (EP 0866089) que para el espumado físico de poliéster se requiere una resina de viscosidad intrínseca (VI) considerablemente mayor (VI >  
20 1,2 ml/g) que la viscosidad intrínseca estándar, en especial cuando se buscan densidades más bajas. Para acumular la presión necesaria para que se produzca el espumado y evitar el colapso celular se requiere una alta viscosidad.

Tradicionalmente se utiliza una polimerización en estado sólido para aumentar el peso molecular y, por tanto, la viscosidad, al nivel requerido.

25 La reutilización de material de poliéster postconsumo no es nueva. Por ejemplo, ya se han producido láminas moldeadas sólidas y de alta densidad mediante el uso de materias primas postconsumo.

Los documentos CH686082 y JP2000169613 describen la fabricación de productos de este tipo, pero limitada a productos moldeados debido a la baja viscosidad  
30 intrínseca de los poliésteres postconsumo que se puede conseguir durante estos procesos.

También se han utilizado mezclas de material de poliéster postconsumo, polipropileno y materiales de carga para hacer que este poliéster sea espumable (véase el documento JP2001129867), pero la cantidad posible de poliéster postconsumo es muy limitada.

- 5 El documento JP2003165861 describe la expansión de resinas de poliéster utilizando material postconsumo, pero se limita al uso de agentes soplantes químicos bajo la condición adicional de emplear un agente espesante  $\leq 20$  g/10 min en el índice del flujo de fusión (*melt flow rate* - MFR) para aumentar la viscosidad intrínseca al nivel requerido.
- 10 Ninguno de estos procesos permite el uso de grandes cantidades de poliéster postconsumo y/o todos ellos conducen a peores propiedades mecánicas en comparación con los materiales de poliéster vírgenes.

El documento US 5391582 A1 describe un proceso para producir una espuma de poliéster que comprende la fusión de tereftalato de polietileno (PET) y PET  
15 reciclado. Sin embargo, el PET es un PET ramificado y no lineal y, por tanto, se requiere un paso de proceso adicional para modificar el PET, es decir, para obtener un PET ramificado.

Incluso se han hecho algunos trabajos para mejorar la viscosidad intrínseca del poliéster postconsumo mediante polimerización en estado sólido, por ejemplo el  
20 documento US 6130261 describe el reciclaje de espuma de poliéster por densificación y secado posterior del material, pero el proceso tarda varias horas y se limita a poliéster expandido como material de base.

Es bien conocido que la extrusión reduce la viscosidad intrínseca por degradación mecánica y térmica de poliésteres, lo que es perjudicial para el espumado. Esto  
25 dificulta bastante el uso de poliéster postconsumo, en especial para procesos de espumado que requieren altas viscosidades intrínsecas.

Ahora se ha descubierto inesperadamente que un paso de extrusión adicional del poliéster postconsumo antes del proceso de extrusión de espuma conduce a espumas superiores, iguales a las espumas producidas con poliéster virgen.

- 30 Para ello, el poliéster postconsumo debe ser previamente limpiado de polvo y humedad y a continuación debe ser compuesto y filtrado en una extrusora. Durante este paso, la humedad y el oxígeno se pueden eliminar por desgasificación en fusión con el fin de evitar la degradación oxidante e hidrolítica del material. También

se pueden añadir aditivos de extensión de cadena adicionales para aumentar la viscosidad intrínseca. Después, el material se granula.

Durante la extrusión de espuma posterior es necesario añadir aditivos de extensión de cadena para aumentar la viscosidad intrínseca a un nivel por encima de 1,2 ml/g.

- 5 También se pueden añadir otros aditivos, por ejemplo agentes de nucleación, materiales de carga, retardantes de la llama, etc., para ajustar las propiedades de la espuma.

Esta invención se centra en el espumado de una resina o una mezcla de resinas donde la mayor parte del polímero es un material postconsumo, como escamas de botellas de PET lavadas. Se han evaluado y empleado diferentes tipos de fuentes postconsumo en diferentes niveles. Durante este trabajo se ha utilizado un aditivo reactivo (AR) que aumenta la viscosidad por extensión de cadena y ramificación de cadena lateral durante la extrusión (descrito como concentrado de extensión de cadena en la solicitud de patente europea 09 006 678.8). El aditivo reactivo comprende un copolímero de etileno-acrilato, una resina termoplástica a alta temperatura y un compuesto multifuncional. El copolímero de etileno-acrilato se selecciona entre copolímeros de etileno - acrilato de butilo (EAB), etileno - acrilato de etilo (EAE) y etileno - acrilato de metilo (EAM). El compuesto multifuncional se selecciona entre uno o más ingredientes de extensión/ramificación de cadena con un punto de fusión superior a 140°C, por ejemplo dianhídrido tetracarboxílico, poliepóxidos, oxazolinas, oxazinas, acilactamas y antioxidantes que contienen grupos terminales fenólicos impedidos estéricamente. El material termoplástico a alta temperatura se selecciona entre resinas termoplásticas o mezclas de las mismas cuyo punto de fusión no es inferior a 200°C en el caso de los polímeros cristalinos o con una temperatura de transición vítrea no inferior a 140°C en el caso de los polímeros amorfos. Además, los materiales termoplásticos a alta temperatura se deben fundir por completo a una temperatura de hasta 300°C.

En todos los ensayos abajo descritos se empleó una extrusora de doble husillo modificada de Berstorff. La extrusora estaba equipada con husillos especiales para el espumado de PET, con una relación de compresión superior a 2,0 y L/D superior a 28. Además, se requerían elementos inversos para evitar escapes de gas hacia atrás desde el área de inyección. Adicionalmente, la tubería de alimentación utilizada en la estación de dosificación estaba equipada con un dispositivo de vibración de frecuencia de vibración controlable. Esto posibilitaba la alimentación

uniforme de escamas amorfas de botellas de poliéster postconsumo y evitaba el apelotonamiento del material.

5 Detrás de la zona de fusión se inyectó un agente soplante físico a alta presión y, en consecuencia, la masa en fusión se mezcló mediante elementos de husillo y mezcladora estática. El nivel del agente soplante se ajustó para obtener la densidad deseada. La mezcla de agente soplante y polímero se enfrió durante la extrusión hasta cerca del punto de cristalización y al mismo tiempo se mantuvo una presión suficiente controlando la viscosidad de la resina y la temperatura de la mezcla.

10 El aditivo reactivo (AR) se utilizó en diferentes proporciones para ajustar la viscosidad y presión a un nivel suficiente (normalmente como mínimo 60 bar medidos en el cabezal de extrusión). A medida que la mezcla salía de la extrusora, la rápida caída de presión provocaba un espumado rápido del polímero, controlándose el tamaño de las células mediante la proporción de agente de nucleación especial. El agente de nucleación podía ser un material inorgánico, en  
15 este caso una mezcla madre que contenía talco, material orgánico o material gaseoso. Además, en aplicaciones donde se requiere una característica ignífuga se puede utilizar un aditivo retardante de la llama, como un componente con contenido en fosfato, halógeno, borato, melamina o similares. Después, la espuma se enfrió y se analizó posteriormente en el laboratorio. Todas las materias primas  
20 se secaron hasta un contenido de humedad inferior a 100 ppm antes de introducirlas en la extrusora.

En esta invención se han utilizado escamas postconsumo que presentan una VI inicial considerablemente más baja, es decir, mayor de 0,6 ml/g, preferentemente mayor de 0,65 ml/g, aumentándose la VI del polímero en un solo paso hasta un  
25 nivel satisfactorio por extrusión de espuma reactiva, e introduciéndose al mismo tiempo en la mezcla un agente soplante físico. Cuando la mezcla sale de la extrusora, la VI ha llegado a un nivel superior a 1,2 ml/g y, en consecuencia, mediante una caída de presión repentina el agente soplante físico se expande rápidamente y se produce el espumado.

30 Ejemplo comparativo 1:

Una resina PET comercial de Sabic (BC-112) se introdujo en la extrusora a un caudal de 400 kg/h junto con el aditivo reactivo (AR) anteriormente mencionado y un agente de nucleación (AN). El agente de soplado físico se ajustó a un nivel que conducía a un producto final con una densidad de 100 kg/m<sup>3</sup>. Con una proporción

de AR de un 3,4% en peso y una proporción de AN de un 2,5% en peso se obtuvo una espuma de buen aspecto, con una estructura celular homogénea y una forma rectangular uniforme. La resina de PET virgen se caracterizaba por tener un MFR medio de 38,3 g/10 min a 260°C utilizando un peso de 2,16 kg (boquilla con L = 8  
5 mm y D = 2,095 mm).

#### Ejemplo comparativo 2:

Se repitió el ejemplo comparativo 1, pero sustituyendo el material BC-112 por escamas postconsumo de RE-PET. El polímero se introdujo en la extrusora a un caudal de 400 kg/h junto con el aditivo reactivo (AR) y el agente de nucleación (AN).  
10 El agente de soplado físico se ajustó a un nivel que conducía a un producto final con una densidad de 100 kg/m<sup>3</sup>. El proceso resultó muy inestable, principalmente debido a problemas de dosificación y a las enormes variaciones en la reactividad del aditivo (se utilizó AR en una proporción de un 6,5% y AN en una proporción de un 2,5%). Se obtuvo una espuma, pero visualmente ésta no tenía un buen aspecto,  
15 ya que incluía algunas áreas colapsadas y en promedio células mayores de por ejemplo 1. Además, la forma no era rectangular, sino que estaba colapsada desde el centro. Adicionalmente se observó que después de poco tiempo la boquilla de la extrusora estaba parcialmente bloqueada debido a impurezas presentes en las escamas postconsumo, que en parte produjeron la estructura celular irregular.

#### 20 Ejemplo comparativo 3:

Un material de PET postconsumo granulado de PTP (PET-M) se introdujo en la extrusora a un caudal de 400 kg/h junto con el aditivo reactivo (AR) y el agente de nucleación (AN). El agente de soplado físico se ajustó a un nivel que conducía a un producto final con una densidad de 100 kg/m<sup>3</sup>. La proporción de AR se mantuvo  
25 igual que en el ejemplo comparativo 2 (6,5% en peso). Se obtuvo una espuma con mal aspecto, con un colapso celular significativo y una característica superficial rugosa y las presiones en la extrusora eran bajas.

#### Ejemplo comparativo 4:

En este caso se repitió el ejemplo comparativo 3, pero con una proporción de AR del 8,0% en peso. La presión en la extrusora siguió siendo baja y sólo se obtuvo  
30 una calidad de espuma insatisfactoria (ligeramente mejor que en el ejemplo 3).

#### Ejemplo de la invención 1:

Se utilizó la receta del Ejemplo 3, pero un 15% en peso de PET-M se sustituyó por resina virgen BC-112. La viscosidad aumentó inmediatamente a un nivel suficiente y se obtuvo una espuma de buen aspecto, con una estructura celular uniforme y una forma rectangular utilizando AR en una proporción de un 6,5% en peso. El  
5 proceso resultó bastante estable.

Ejemplo de la invención 2:

Unas escamas postconsumo de RE-PET fueron compuestas y filtradas por una compañía de composición externa en el estado en el que fueron recibidas, utilizando una extrusora de husillo doble a 300 rpm. El material granulado tenía un  
10 MFR medio de 261 g/10 min a 260°C utilizando un peso de 2,16 kg.

Ejemplo de la invención 3:

Unas escamas postconsumo de RE-PET fueron compuestas y filtradas por una compañía de composición externa utilizando una extrusora de husillo doble que estaba equipada con una conexión de vacío y cuya velocidad de husillo estaba  
15 ajustada a 150 rpm. Además, el material se limpió previamente de polvo y humedad antes de su composición. El material granulado tenía un MFR medio de 33,3 g/10 min a 260°C utilizando un peso de 2,16 kg.

Ejemplo de la invención 4:

Unas escamas postconsumo de RE-PET fueron compuestas y filtradas por una  
20 compañía de composición externa utilizando una extrusora de husillo doble con una conexión de vacío y una velocidad de husillo de 150 rpm (como en el ejemplo de la invención 3). Además, se compuso una proporción relativamente baja de aditivo reactivo (AR = 1,5% en peso) con las escamas. El material granulado tenía un MFR medio de 14,3 g/10 min a 260°C utilizando un peso de 2,16 kg.

25 Ejemplo de la invención 5:

La materia prima granulada según el ejemplo de la invención 2 se introdujo en la extrusora a un caudal de 400 kg/h junto con el aditivo reactivo (AR) y el agente de nucleación (AN). El agente de soplado físico se ajustó a un nivel que conducía a un producto final con una densidad de 100 kg/m<sup>3</sup>. El AR se ajustó a una proporción de  
30 un 8,0% en peso y el AN se ajustó a una proporción de un 2,5% en peso. El proceso resultó inestable con grandes variaciones de presión y se obtuvo una espuma con mal aspecto. La espuma se caracterizaba porque tenía un tamaño de célula medio

mayor del habitual y una superficie rugosa, lo que puede estar relacionado con el espumado previo del material.

Ejemplo de la invención 6:

5 La materia prima granulada según el ejemplo de la invención 3 se introdujo en la extrusora a un caudal de 400 kg/h junto con el aditivo reactivo (AR) y el agente de nucleación (AN). El agente de soplado físico se ajustó a un nivel que conducía a un producto final con una densidad de 100 kg/m<sup>3</sup>. El AR se ajustó a una proporción de un 6,5% en peso y el AN se ajustó a una proporción de un 2,5% en peso. Se obtuvo una espuma con muy buen aspecto caracterizada por una estructura celular  
10 uniforme y una forma prácticamente rectangular. El proceso resultó bastante estable bajo estas condiciones, con algunas variaciones de presión.

Ejemplo de la invención 7:

15 La materia prima granulada según el ejemplo de la invención 4 se introdujo en la extrusora a un caudal de 400 kg/h junto con el aditivo reactivo (AR) y el agente de nucleación (AN). El agente de soplado físico se ajustó a un nivel que conducía a un producto final con una densidad de 100 kg/m<sup>3</sup>. Con una proporción de AR de un 5,5% en peso, el proceso de extrusión resultó muy estable y la espuma tenía un aspecto, idéntico a la espuma obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo de la invención 8:

20 Se produjo una espuma de acuerdo con el ejemplo de la invención 7, mezclando con la receta adicionalmente dos retardantes de la llama diferentes, más concretamente un 5% en peso de Exolit 950 y un 1% en peso de Mastertek 372815. Además, el agente de soplado se ajustó a un nivel mayor, con lo que se obtuvo una densidad de 70 kg/m<sup>3</sup> ( $\pm$  5%). La espuma presentaba muy buen aspecto, con  
25 células ligeramente más grandes que las obtenidas en el ejemplo de la invención 7 y el proceso resultó muy estable. La espuma se caracterizaba por tener una clasificación B2 de acuerdo con DIN 4102 y una clase E de acuerdo con ISO 11925.



### Reivindicaciones

1. Material celular expandido que comprende al menos un 50% en peso de resina de PET postconsumo y menos de un 50% en peso de resina de PET virgen, en el que la viscosidad intrínseca del polímero o los polímeros se mejora durante el proceso de extrusión de espuma y se aumenta mediante aditivos reactivos de extensión de cadena y donde la viscosidad intrínseca de la espuma que sale de la extrusora es superior a 1,2 ml/g, preferentemente superior a 1,35 ml/g, y su densidad oscila entre 40 y 200 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente entre 50 y 150 kg/m<sup>3</sup>.
2. Material celular expandido según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de soplado físico es un hidrocarburo, un fluorocarbono, argón, nitrógeno, CO<sub>2</sub> o una mezcla de éstos.
3. Material celular expandido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además comprende un retardante de la llama o una mezcla de retardantes de la llama para mejorar las propiedades frente al fuego.
4. Material celular expandido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque adicionalmente comprende agentes de nucleación y materiales de carga.
5. Proceso para producir un material celular expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende al menos un 50% en peso de resina de PET postconsumo y menos de un 50% en peso de resina de PET virgen, en el que la resina de PET postconsumo se limpia a fondo, se compone y se filtra en una extrusora y después se granula, y en el que, durante la extrusión de espuma subsiguiente del material granulado, la viscosidad de la resina postconsumo se incrementa mediante aditivos reactivos de extensión de cadena y en la mezcla se introduce un agente de soplado físico.
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque la viscosidad intrínseca de la resina de PET postconsumo es superior a 0,6 ml/g, preferentemente superior a 0,65 ml/g, y la viscosidad de la resina postconsumo se incrementa mediante aditivos reactivos de extensión de cadena durante el proceso de composición.

7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado porque se añaden agentes de nucleación y materiales de carga.
8. Artículo que comprende la espuma según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 5 9. Utilización de un artículo según la reivindicación 8 para aislamiento térmico y/o acústico.
- 10 10. Utilización de un artículo según la reivindicación 8 con fines de acondicionamiento y construcción, tal como espumas nucleares para productos de larga duración sometidos a grandes cargas, por ejemplo aspas de molinos de viento, o elementos de construcción tales como paneles o baldosas, por ejemplo para paredes, tejados, techos, suelos o perfiles, por ejemplo para puntales, ventanas.