

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 363**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C09K 15/04 (2006.01)

C09K 15/32 (2006.01)

C08K 5/1539 (2006.01)

C08K 5/353 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2021** **E 21170500 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023** **EP 4083114**

54 Título: **Mezcla madre para mejorar poliésteres**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2023

73 Titular/es:

NEXAM CHEMICAL AB (100.0%)
Industrigatan 27
234 35 Lomma, SE

72 Inventor/es:

SOLANO, CARLOS;
PISCIOTTI, FRANCESCO y
RÖME, DANIEL

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 953 363 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

Mezcla madre para mejorar poliésteres

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla madre para mejorar la reología en estado fundido de un poliéster termoplástico. Además, se refiere a un procedimiento para mejorar la reología en estado fundido de un poliéster termoplástico.

10 Antecedentes

La renovación de poliésteres termoplásticos reciclados (es decir, valorización), más típicamente tereftalato de polietileno (PET), es de interés en la técnica, ya que de ese modo puede prescindirse de la necesidad de usar poliéster virgen. Además, mejorar las propiedades, tal como la reología en estado fundido, por ejemplo la viscosidad en estado fundido, de poliésteres termoplásticos - ya sea poliéster termoplástico virgen o reciclado - son de interés en aplicaciones tal como el moldeo por soplado de, por ejemplo, botellas, y en la espumación para proporcionar materiales básicos de construcción ligeros para estructuras tipo sándwich, por ejemplo para rotores de aerogeneradores. Además, los poliésteres reciclados renovados y los poliésteres vírgenes mejorados pueden procesarse mediante una serie de técnicas diferentes, que incluyen moldeo por inyección de paredes delgadas o gruesas, moldeo por inyección y compresión, moldeo por inyección y soplado, moldeo por inyección y estirado y soplado, moldeo por inyección rotacional, extrusión, moldeo por extrusión y soplado, extrusión de láminas, extrusión de películas, extrusión de películas moldeadas, extrusión de espumas, termoformado (por ejemplo, en películas, bandejas, películas sopladas, películas orientadas), y similares.

Los poliésteres termoplásticos tienen una ventana de procesamiento estrecha, por lo que normalmente requieren un equipo de procesamiento especializado. Esto está relacionado con la reología en estado fundido de los poliésteres termoplásticos. Los poliésteres termoplásticos tienen típicamente una viscosidad en estado fundido baja, una resistencia en estado fundido baja, y una elasticidad en estado fundido baja. Esto es una consecuencia del peso molecular alcanzable y la arquitectura molecular lineal, que está limitada por la viscosidad en estado fundido de los poliésteres producidos comercialmente en procedimientos en estado fundido. Para procedimientos por extrusión, por ejemplo extrusión de espuma de PET, la resistencia en estado fundido es un parámetro crítico.

En resumen, sería deseable permitir reciclar poliésteres termoplásticos para uso en el mismo tipo de aplicación, y no solo para el infrarreciclado, es decir, su uso en aplicaciones menos exigentes. Además, también sería de interés permitir el uso de poliésteres termoplásticos en aplicaciones que normalmente requieren polímeros de mayor rendimiento, normalmente más caros. Por lo tanto, en la técnica se desean medios para mejorar los poliésteres termoplásticos.

Como se da a conocer en el documento EP 2 163 577 B1, la renovación o mejora de las resinas de PET mediante el uso de extensores de cadena, tales como compuestos que comprenden dianhídridos tetracarboxílicos (por ejemplo, dianhídrido piromelítico - PMDA) se remonta por lo menos a la década de 1990. En tales procedimientos de renovación, el poliéster de bajo peso molecular se procesa por extrusión junto con anhídridos multifuncionales como extensor/ramificador de cadena. Se ha llegado a la conclusión de que la reacción de PET con dianhídridos, particularmente PMDA, puede ser eficaz para aumentar la viscosidad intrínseca.

Sin embargo, el aumento de la viscosidad de PET haciéndolo reaccionar con PMDA normalmente no es suficiente por sí solo, si se asegura una resistencia en estado fundido adecuada en el polímero para aplicaciones de interés, tales como moldeo por extrusión y soplado o extrusión de espumas. De este modo, el documento EP 2 163 577 B1 enseña la combinación de PMDA con aditivos adicionales, es decir, antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y una bisoxazolina, por ejemplo 1,3-fenil bisoxazolina o 1,4-fenil bisoxazolina, para proporcionar un concentrado, es decir, una mezcla madre, útil como agente extensor/ramificador de cadena. De manera similar, el uso de PMDA y una bisoxazolina en combinación con un compuesto polifuncional que comprende por lo menos dos grupos hidroxilo fenólicos sin impedimento estérico para alterar las características en estado fundido de un poliéster se ha descrito en el documento WO 2012/120148. Además, el uso combinado de 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofuran-1,3-diona (anhídrido feniletiniltrimelítico; PETA) y una bisoxazolina para mejorar la resistencia en estado fundido de un polímero termoplástico se ha descrito en el documento EP 3 246 349.

El documento EP 2 253 659 divulga la composición y la preparación de un concentrado extensor de cadena para la producción de materiales celulares espumados de poliésteres aromáticos. El concentrado extensor de cadena se compone de un copolímero de etileno-acrilato, un termoplástico de alta temperatura y un compuesto multifuncional.

El documento WO 2004/101666 se refiere a mezclas madre útiles para modificar poliésteres termoplásticos, en particular a mezclas madre que comprenden agente de ramificación de polioli disperso y/o agentes de acoplamiento de cadena, tales como por ejemplo dianhídridos.

Aunque se conocen en la técnica procedimientos para la modificación en estado fundido, y por lo tanto también unos medios para controlar los diversos parámetros de viscosidad, aún existe la necesidad de procedimientos adicionales y preferentemente mejorados para la modificación en estado fundido, mediante los cuales las propiedades de PET y los poliésteres relacionados pueden verse afectadas y adaptadas. Especialmente, sería de interés mejorar la reología en estado fundido de los poliésteres termoplásticos, por ejemplo aumentar la viscosidad en estado fundido, aumentar la resistencia en estado fundido y/o aumentar la elasticidad en estado fundido.

Sumario

En consecuencia, la presente invención busca mitigar, paliar, eliminar o eludir una o más de las deficiencias y desventajas identificadas anteriormente en la técnica por sí solas, o en cualquier combinación, al proporcionar una mezcla madre para mejorar la reología en estado fundido de los poliésteres termoplásticos, al aumentar la viscosidad en estado fundido, al aumentar la resistencia en estado fundido, y/o al aumentar la elasticidad en estado fundido. Si bien la mezcla madre se puede usar en diversos poliésteres termoplásticos, tales como tereftalato de polietileno (PET) o tereftalato de polibutileno (PBT), el poliéster termoplástico es típicamente tereftalato de polietileno (PET). Aparte de por lo menos un portador termoplástico, la mezcla madre comprende un polianhídrido, que es un dianhídrido tetracarboxílico, tal como dianhídrido piromelítico (PMDA), y un antioxidante secundario, que es un estabilizador a base de fósforo.

Como reconoce un experto, una mezcla madre es un aditivo sólido para plásticos utilizado para colorear plásticos (mezcla madre de color) o para conferir otras propiedades a los plásticos (mezcla madre de aditivo). La presente mezcla madre es una mezcla madre de aditivo. Una mezcla madre de aditivo es una mezcla concentrada de aditivo o aditivos y un portador. Normalmente, el o los aditivos se mezclan con un portador en un procedimiento de cizallamiento por calor, y posteriormente se enfrían y por ejemplo se cortan en forma granular.

El uso de antioxidantes secundarios en poliésteres termoplásticos se conoce en general en la técnica. Por lo general, se añaden en cantidades bajas como estabilizadores de procesamiento para evitar o limitar la degradación del poliéster termoplástico durante el procesamiento.

Se ha descubierto inesperadamente que los antioxidantes secundarios que son estabilizadores a base de fósforo, tal como 4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo) (también conocido como P-EPQ), además de actuar como estabilizador de procesamiento, puede actuar sinérgicamente con un polianhídrido, cuando se usa en cantidades de la misma magnitud que la cantidad de polianhídrido, para afectar aún más a la renovación del poliéster termoplástico proporcionado por el polianhídrido. La relación en peso del polianhídrido y el antioxidante secundario está en el intervalo comprendido entre 5:1 y 1:5. Parece que en relaciones más altas, el antioxidante secundario, además de la estabilización esperada del procesamiento y la degradación por lo tanto más lenta, proporciona un efecto sinérgico con el polianhídrido para mejorar la reología en estado fundido. El antioxidante secundario, cuando se usa en proporciones más altas con respecto al polianhídrido, no sólo afecta así a la degradación sino también las reacciones que mejoran la reología en estado fundido, tal como la extensión de cadena, la ramificación de cadena larga y/o la reticulación.

Esto es contrario a lo informado en la técnica (véase el documento EP 2 163 577 B1), que establece que cuando los estabilizadores térmicos organofosforados (que son antioxidantes secundarios) se usan como estabilizadores de procesamiento, deben usarse en cantidades bajas para evitar que el estabilizador térmico organofosforado interfiera con la reacción de mejora de la resistencia en estado fundido de otros aditivos.

Según un aspecto, se proporciona así una mezcla madre que comprende un polianhídrido, un antioxidante secundario, y por lo menos un portador termoplástico. La relación en peso del polianhídrido y el antioxidante secundario es de entre 5:1 y 1:5, tal como entre 5:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:5, entre 3:1 y 1:3, entre 3:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:3, o entre 2:1 y 1:2.

Como apreciarán los expertos, los antioxidantes secundarios son típicamente compuestos organofosforados, es decir, estabilizadores a base de fósforo. Por lo tanto, el antioxidante secundario puede ser un fosfonito, por ejemplo 4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo), un fosfito, por ejemplo (fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)) o difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenol)pentaeritritol, o un fosfonato.

Como se reconoce en la técnica, los antioxidantes que comprenden fenoles estéricamente impedidos, tales como 3,3',3',5',5',5'-hexa-terc-butil-a,a',a'-(mesitileno-2,4,6-triil)tri-p-cresol y bis(((3,5-bis(1,1-dimetil)etil)-4-hidroxifenil)metil)-etilfosfonato de calcio, son antioxidantes primarios.

Según una forma de realización, el antioxidante secundario es un fosfonito, tal como 4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo), o 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenil)fluorofosfonito, ya que se ha encontrado que los fosfonitos representan un tipo preferido de antioxidante secundario. Especialmente, el 4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo) es un antioxidante secundario preferido.

4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo), también conocido como P-EPQ (o PEPQ) en la técnica, que es un compuesto organofosforado, es un antioxidante secundario de alto rendimiento a base de fósforo para polímeros orgánicos. Se sabe que reduce la degradación termooxidativa de los polímeros, es decir, actúa como estabilizador de procesamiento. Además, reduce el desarrollo de color no deseado (por ejemplo, amarillamiento) durante el procesamiento.

El polianhídrido en la mezcla madre comprende dos restos de anhídrido carboxílico, tal como anhídrido maleico o anhídrido succínico. Normalmente, los restos de anhídrido se condensan en un anillo aromático, que puede ser el mismo anillo o dos anillos conectados. El ejemplo más típico de un polianhídrido presente en la mezcla madre es el dianhídrido piromelítico (PMDA). Sin embargo, también pueden usarse otros polianhídridos, tales como dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico (BTDA).

Según una forma de realización, el polianhídrido se selecciona de entre el grupo que consiste en dianhídrido piromelítico, dianhídrido de benzofenona, dianhídrido de 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianhídrido de ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de éter bis(3,4-dicarboxifenílico), dianhídrido de tioéter de bis(3,4-dicarboxifenílico), dianhídrido de biséter de bisfenol A, dianhídrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano, dianhídrido de ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido de bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianhídrido de ácido 1,2,5,6-naftalenotetracarboxílico, dianhídrido de ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianhídrido de biséter de hidroquinona, dianhídrido de sulfóxido de bis(3,4-dicarboxifenilo), dianhídrido de ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico, y mezclas de los mismos.

Además del polianhídrido y el antioxidante secundario, la mezcla madre también comprende un portador termoplástico. Por lo general, el portador es el componente principal de la mezcla madre. La mezcla madre puede comprender así por lo menos 50 % en peso del portador, tal como entre 50 y 99 % en peso del portador. El contenido del portador en la mezcla madre puede ser por lo menos 70 % en peso, tal como en el intervalo comprendido entre 70 y 99 % en peso, tal como entre 80 y 95 % en peso.

El portador se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en poliolefinas, por ejemplo polietileno y/o polipropileno, copolímeros de etileno-acrilato (EMA, EBA, EEA), ceras termoplásticas, ceras de poliolefina, elastómeros de poliolefina, tal como Vistamaxx™ suministrado por ExxonMobil (un elastómero a base de propileno en un elastómero olefínico: por ejemplo propileno isotáctico con etileno distribuido aleatoriamente), plastómeros de poliolefina, tal como QUEO™ (copolímeros de alfa olefina) suministrados por Borealis, MAH-g-poliolefina (poliolefina injertada con anhídrido maleico), estirénicos, que incluyen, pero no se limitan a, estirénicos de copolímeros de MAH, ionómeros de poliolefina, tales como ionómeros de etileno (copolímeros de etileno y ácido acrílico parcialmente neutralizados con cationes metálicos, tales como sodio, zinc y litio), poliésteres, tal como tereftalato de polietileno (PET) y/o tereftalato de polibutileno (PBT), copolímeros de poliésteres, tales como copoliésteres (por ejemplo, PETG; ácido tereftálico/etilenglicol/ciclohexanodimetanol), elastómeros termoplásticos, tales como ésteres de poliéter (por ejemplo, un copolímero de bloques que comprende bloques de poliéster y bloques de poliéter), o polieteramidas (por ejemplo, un copolímero de bloques que comprende bloques de poliamida y bloques de poliéter). Otros ejemplos de portadores son policarbonato (PC), poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), etileno-acetato de vinilo (EVA). Además, el portador puede ser una mezcla de dos o más de dichos polímeros.

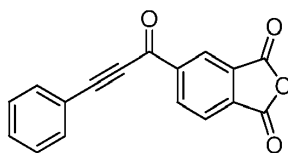
El portador se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en poliolefinas, por ejemplo polietileno y/o polipropileno, copolímeros de etileno-acrilato (EMA, EBA, EEA), ceras termoplásticas, ceras de poliolefina, elastómeros de poliolefina, tal como Vistamaxx™ suministrado por ExxonMobil (un elastómero a base de propileno en un elastómero olefínico: por ejemplo propileno isotáctico con etileno distribuido aleatoriamente), plastómeros de poliolefina, tal como QUEO™ (copolímeros de alfa olefina) suministrados por Borealis, MAH-g-poliolefina (poliolefina injertada con anhídrido maleico), estirénicos, que incluyen, pero no se limitan a, estirénicos de copolímeros de MAH, ionómeros de poliolefina, tales como ionómeros de etileno (copolímeros de etileno y ácido acrílico parcialmente neutralizados con cationes metálicos, tales como sodio, zinc y litio), poliésteres, tales como tereftalato de polietileno (PET) y/o tereftalato de polibutileno (PBT), copolímeros de poliésteres, tales como copoliésteres (por ejemplo, PETG; ácido tereftálico/etilenglicol/ciclohexanodimetanol), elastómeros termoplásticos, tales como ésteres de poliéter (por ejemplo, un copolímero de bloques que comprende bloques de poliéster y bloques de poliéter), o polieteramidas (por ejemplo, un copolímero de bloques que comprende bloques de poliamida y bloques de poliéter), o una mezcla de dos o más de tales polímeros.

El portador puede ser, según una forma de realización, una poliolefina, por ejemplo polietileno y/o polipropileno, un copolímero de etileno-acrilato (EMA, EBA, EEA), una cera termoplástica, una cera de poliolefina, un elastómero de poliolefina, tal como Vistamaxx™ suministrado por ExxonMobil (un elastómero a base de propileno en un elastómero olefínico: por ejemplo propileno isotáctico + etileno distribuido aleatoriamente), un plastómero de poliolefina, tal como QUEO™ (copolímeros de alfa olefina) suministrados por Borealis, una MAH-g-poliolefina (poliolefina injertada con anhídrido maleico), un estirénico, que incluye, pero no se limita a, estirénicos de copolímeros de MAH, un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET) y/o tereftalato de polibutileno (PBT), un copoliéster (por ejemplo, PETG; ácido tereftálico/etilenglicol/ciclohexanodimetanol), o una mezcla de dos o más de tales polímeros.

El portador puede ser, según una forma de realización, una poliolefina, por ejemplo polietileno y/o polipropileno, un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET) y/o tereftalato de polibutileno (PBT), un copoliéster, tal como PETG (ácido tereftálico/etilenglicol/ciclohexanodimetanol), un copolímero de bloques de poliéter-éster, un copolímero de etileno-acrilato (EMA, EBA, EEA), un plastómero de poliolefina, tal como QUEO™, o una mezcla de dos o más de tales polímeros.

Como se indicó aquí anteriormente, la relación en peso del polianhídrido y el antioxidante secundario en la mezcla madre puede estar en el intervalo de entre 5:1 y 1:5, tal como entre 5:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:5, entre 3:1 y 1:3, entre 3:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:3, o entre 2:1 y 1:2. Además, la mezcla madre comprende entre 0.05 y 20% en peso del polianhídrido. Normalmente, la mezcla madre comprende entre 0.1 y 15 % en peso del polianhídrido, tal como entre 1 y 10 % en peso del polianhídrido. De manera similar, la mezcla madre comprende entre 0.05 y 15 % en peso del antioxidante secundario. Típicamente, la mezcla madre comprende entre 0.1 y 10 % en peso del antioxidante secundario, tal como entre 1 y 5 % en peso del antioxidante secundario.

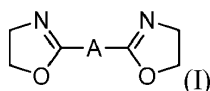
Aparte del polianhídrido y el antioxidante secundario, la mezcla madre puede comprender opcionalmente otros aditivos. Como ejemplo, la mezcla madre puede comprender una polioxazolina, típicamente una bisoxazolina, por ejemplo 1,3-fenileno-bis-oxazolina (1,3-PBO), o 1,4-fenileno-bis-oxazolina (1,4-PBO). Además, la mezcla madre puede comprender, además del antioxidante secundario, un antioxidante fenólico estéricamente impedido. En la técnica existen diversos antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos conocidos. Según una forma de realización, la mezcla madre comprende además 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-diterc-butil-fenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butil-fenol. Además, la mezcla madre puede comprender 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofuran-1,3-diona ((anhídrido feniletiniltrimelítico; PETA).



PETA - Anhídrido feniletiniltrimelítico (5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofuran-1,3-diona)

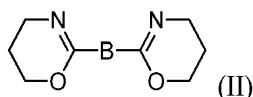
Según una forma de realización, la mezcla madre comprende una bisoxazolina y PETA.

La bisoxazolina a incluir opcionalmente en la mezcla madre puede ser un compuesto según la fórmula I,



en la que "A" es un enlace, *meta*-fenileno o *para*-fenileno. "A" también puede ser piridin-2,6-diílo, pero es menos preferido. Como ejemplo, la bisoxazolina se puede seleccionar del grupo que consiste en 1,3-bis(4,5-dihidrooxazol-2-il)benceno (1,3-PBO), 1,4-bis(4,5-dihidrooxazol-2-il)benceno (1,4-PBO), y 2,2'-(1,3-fenileno)bis(4,5-dihidrooxazol), también conocido como 1,3-fenileno-bis-oxazolina (1,3-PBO), o 1,3-bis(4,5-dihidrooxazol-2-il)benceno, representa una bisoxazolina preferida.

Además, la bisoxazolina se puede reemplazar por una bis-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazina correspondiente, es decir, un compuesto que comprende por lo menos dos restos [5,6-dihidro-4H-1,3-oxazina], por ejemplo 1,3-bis(5,6-dihidro-4H-1,3-oxazin-2-il)benceno, 1,4-bis(5,6-dihidro-4H-1,3-oxazin-2-il)benceno, o 5,5',6,6'-tetrahidro-4H,4'H-2,2'-bi(1,3-oxazina). Como reconoce el experto, las bis-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazinas tienen en principio la misma reactividad que las correspondientes bisoxazolininas. De este modo, diversas bis-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazinas también son útiles en el presente procedimiento. Según una forma de realización, la bis-5,6-dihidro-4H-1,3-oxazina es un compuesto según la fórmula II,



en la que "B" es un enlace, *meta*-fenileno o *para*-fenileno. "B" también puede ser piridin-2,6-diílo, pero es menos preferido.

Otros aditivos que se pueden añadir a la mezcla madre incluyen, entre otros, policarbodiimida y desactivadores de metales.

Con respecto a mejorar aún más la estabilidad de la mezcla madre, ésta puede comprender, además del antioxidante secundario, tal como PEPQ, uno o más antioxidantes primarios y/o secundarios adicionales. Como ejemplo, puede comprender uno o más de entre:

- 5 - Irganox 1330 (3,3',3',5,5',5'-hexa-terc-butil-a,a',a'-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol), vendido como Irganox 1330;
- difosfato de bis-(2,4-di-terc-butilfenol)pentaeritritol, vendido como Irgafos 126, si el antioxidante secundario es 4,4'-bifenililen-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo);
- 10 - tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, vendido como Irganox 1010;
- bis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de hexametileno, vendido como Irganox 259; y
- 15 - una mezcla (vendida como Irganox B 561) de fosfito de (tris(2,4-di-terc-butilfenilo)) y tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, o las mezclas sinérgicas parecidas.

Según una forma de realización, el polianhídrido y el antioxidante secundario se mezclan, por ejemplo se componen en el mismo portador. La relación en peso de polianhídrido al antioxidante secundario se fija en tal mezcla madre. Además, la combinación en el mismo portador asegura una distribución igual y uniforme del polianhídrido y el antioxidante secundario. Mientras que el polianhídrido y el antioxidante secundario normalmente se combinan en el portador, es decir, se mezclan en estado fundido con el portador, pueden, según algunas formas de realización, mezclarse en seco y mezclarse en frío con el portador. Tal mezcla seca puede compactarse o extruirse en frío.

Según una forma de realización alternativa, la mezcla madre comprende un primer portador que comprende el polianhídrido, y un segundo que comprende el antioxidante secundario. Según tal forma de realización, el polianhídrido se mezcla, por ejemplo se combina, en el primer portador, y el antioxidante secundario se mezcla, por ejemplo se combina, en el segundo portador. Se puede proporcionar una mezcla madre según una forma de realización de este tipo mezclando el primer portador y el segundo portador. Típicamente, el primer portador, que comprende el polianhídrido, y el segundo portador, que comprende el antioxidante secundario, se mezclan en estado sólido, es decir, se amasan o se mezclan en seco. Pueden mezclarse a temperatura ambiente (por ejemplo, a alrededor de 20 °C). Mediante el uso de un primer y un segundo portador, la relación en peso de polianhídrido con respecto al antioxidante secundario se puede ajustar fácilmente. Además, se puede evitar el riesgo de que el polianhídrido y el antioxidante secundario interactúen durante la fabricación de la mezcla madre. Para facilitar el uso de la mezcla madre, la mezcla seca del primer portador con el polianhídrido y el segundo con el antioxidante secundario puede compactarse, por ejemplo compactarse en polvo, o extruirse en frío, por lo que la mezcla madre puede proporcionarse en forma de pélets.

Eventualmente, la mezcla madre se mezclará en estado fundido con un poliéster, tal como PET. Este mezclamiento se puede llevar a cabo en la producción de artículos. Sin embargo, aunque es menos preferido, ya que se requiere un procesamiento repetido, todavía se puede combinar un poliéster, tal como PET, con la mezcla madre. Tal compuesto puede entonces procesarse en el sitio, o en otro sitio, en un artículo. Si se premezcla el poliéster con la mezcla madre, se prefiere mezclarlos en estado sólido, es decir, mezclamiento en seco. Posteriormente, la premezcla se puede mezclar en estado fundido y procesarse. Así, una forma de realización se refiere a un poliéster termoplástico, tal como PET, mezclado con la presente mezcla madre.

Según un aspecto, se proporciona un artículo que comprende un tereftalato de polietileno (PET), cuyo poliéster se ha mezclado en estado fundido con la presente mezcla madre en la producción del artículo. El artículo puede ser una espuma, una botella, tal como una botella moldeada por soplado, o una bandeja, tal como una bandeja de espuma para uso en la industria alimentaria. Además, el artículo puede ser una película, una lámina o una fibra. Una aplicación típica de las espumas de PET renovado es como material de núcleo en rotores de aerogeneradores. Una película o una lámina de un PET renovado podría utilizarse posteriormente en envases de termoformado, por ejemplo tipos concha de almeja, bandejas, tazas, y similares.

Según otro aspecto, se proporciona el uso de un polianhídrido, que es un dianhídrido tetracarboxílico, y un antioxidante secundario, que es un estabilizador a base de fósforo, para mejorar la reología en estado fundido de un tereftalato de polietileno. El uso puede ser aumentar la viscosidad en estado fundido, la resistencia en estado fundido, y/o la elasticidad en estado fundido del poliéster termoplástico, tal como para por lo menos aumentar la resistencia en estado fundido. Como se indicó anteriormente en la presente memoria, el polianhídrido y el antioxidante secundario se usan en una relación en peso de entre 5:1 y 1:5, tal como entre 5:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:5, entre 3:1 y 1:3, entre 3:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:3, o entre 2:1 y 1:2. El poliéster a mejorar puede ser tereftalato de polietileno. Además, diversos aspectos descritos anteriormente en la presente memoria con respecto con la mezcla madre y sus constituyentes, son igualmente aplicables *mutatis mutandis* a tal uso. Así, el antioxidante secundario puede ser, por ejemplo, 4,4'-bifenililen-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo). Además, el polianhídrido puede ser, por ejemplo, dianhídrido piromelítico (PMDA).

En tal uso, el polianhídrido se mezcla en estado fundido con el poliéster termoplástico en una cantidad de entre 0.05 y 0.5 % en peso, tal como entre 0.1 y 0.3 % en peso, con respecto al poliéster termoplástico, y/o con el antioxidante secundario en una cantidad de entre 0.05 y 0.5 % en peso, tal como 0.1 a 0.3% en peso, con respecto al poliéster termoplástico.

El poliéster termoplástico es tereftalato de polietileno (PET) o un copolímero de PET y otro polímero, tal como un copolímero de bloques, un copolímero aleatorio, o mezclas de los mismos.

Según otro aspecto, se proporciona un procedimiento para mejorar la reología en estado fundido de un poliéster termoplástico, tal como aumentar la viscosidad en estado fundido, la resistencia en estado fundido, y/o la elasticidad en estado fundido del poliéster termoplástico, por ejemplo por lo menos aumentar la resistencia en estado fundido del poliéster termoplástico. El procedimiento comprende la etapa de mezclar en estado fundido un polianhídrido, que es un dianhídrido tetracarboxílico, y un antioxidante secundario, que es un estabilizador a base de fósforo, con el poliéster termoplástico. El mezclamiento en estado fundido se puede llevar a cabo en una extrusora de tornillo (por ejemplo, una extrusora de tornillo simple, dos tornillos, o doble tornillo). La relación en peso del polianhídrido y el antioxidante secundario es de entre 5:1 y 1:5, tal como entre 5:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:5, entre 3:1 y 1:3, entre 3:1 y 1:1, entre 1:1 y 1:3, o entre 2:1 y 1:2.

Además, el polianhídrido se mezcla con el poliéster termoplástico en una cantidad de entre 0.05 y 0.5 % en peso, tal como entre 0.1 y 0.3 % en peso, con respecto al poliéster termoplástico, y/o con el antioxidante secundario en una cantidad de entre 0.05 y 0.5 % en peso, tal como entre 0.1 y 0.3 % en peso, con respecto al poliéster. Además, diversos aspectos divulgados anteriormente en la presente memoria con respecto a la mezcla madre y sus constituyentes, son igualmente aplicables *mutatis mutandis* a tal procedimiento. Así, el antioxidante secundario puede ser, por ejemplo, 4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo). Además, el polianhídrido puede ser, por ejemplo, dianhídrido piromelítico (PMDA).

El poliéster termoplástico es tereftalato de polietileno (PET) o un copolímero de PET y otro polímero, tal como un copolímero de bloques, un copolímero aleatorio, o mezclas de los mismos.

Una vez mezclado en estado fundido, la masa fundida resultante se puede procesar, extruir, y por ejemplo espumar o moldear por soplado. Por lo tanto, la masa fundida puede procesarse en un artículo, tal como una espuma, o un artículo moldeado por soplado, por ejemplo una botella. Como ya se ha descrito, dicha espuma puede usarse, por ejemplo, para bandejas, por ejemplo bandejas de alimentos, o como material central en material de construcción ligero, por ejemplo como material de núcleo en rotores de aerogeneradores. Además, la masa fundida se puede procesar en una película, una lámina, o una fibra. En la técnica, se ha descrito la renovación de PET usando PMDA y el procesamiento posterior en artículos, como se puede observar, entre otros, en el documento EP 2 163 577 B1. Además, la renovación por medio de extrusión reactiva se divulga en el documento EP 3 246 349.

Al mezclar en estado fundido el polianhídrido, el antioxidante secundario y el poliéster, la temperatura deberá exceder el punto de fusión del poliéster termoplástico, es decir, los componentes deben mezclarse en estado fundido. Sin embargo, para limitar la degradación inherente, la temperatura no deberá ser demasiado alta. Por lo tanto, la temperatura es típicamente menor que 350 °C. Según una forma de realización, la temperatura durante el mezclamiento en estado fundido es de entre 200 °C y 320 °C, tal como de entre 210 °C y 280 °C. Para PET, la temperatura durante el mezclamiento en estado fundido preferentemente no supera los 300 °C.

Según una forma de realización, el procedimiento comprende además la etapa de espumar el poliéster termoplástico obtenido que tiene una resistencia en estado fundido mejorada. Según tal forma de realización, el procedimiento puede comprender además añadir un agente de soplado, tal como dióxido de carbono, nitrógeno, una cetona, formiato de metilo, un hidrofluorocarbono, un hidrocarburo, por ejemplo n-hexano, iso- o n-pentano, ciclopentano, o n-heptano, o una mezcla de gases de los mismos, un agente de expansión, y/o un agente espumante al poliéster termoplástico. Además, se pueden añadir otros aditivos al polímero termoplástico. Por lo tanto, también se puede añadir al poliéster termoplástico un agente nucleante, tal como talco, caolín, gel de sílice, tierra de diatomeas, wollastonita, zeolita, sales de carbonato, por ejemplo carbonato de sodio, sales de benzoato, por ejemplo benzoato de sodio, sales de biciclo[2.2.1]heptanodicarboxilato, por ejemplo sales de litio y sodio, sales de 12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocina, 2,3,8,10-tetraquis(1,1-dimetiletil)-6-hidroxi, -6-óxido, por ejemplo una sal de litio, o TiO₂, o retardador de llama, tal como un compuesto halogenado, un compuesto carbonizante (como el que contiene fósforo), o liberador de agua, un plastificante, un lubricante, tal como un éster de un ácido graso, un modificador de impacto, un modificador de aislamiento, un pigmento, una carga, un antioxidante, un estabilizador UV, y/o un mejorador del color, y mezclarlo en estado fundido con ellos.

Como ya se ha descrito, el poliéster termoplástico con resistencia en estado fundido mejorada puede espumarse. Según una forma de realización alternativa, el poliéster termoplástico obtenido con resistencia en estado fundido mejorada se moldea, tal como moldeado por inyección, moldeado por soplado, o moldeado por inyección seguido de moldeado por estirado-soplado, en una etapa adicional.

Según otro aspecto de la invención, se proporciona así un artículo obtenido por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, espumación, y/o moldeo por estirado-soplado de una masa fundida de poliéster termoplástico mezclada con un polianhídrido, que es un dianhídrido tetracarboxílico, y un antioxidante secundario, que es un estabilizador a base de fósforo. Una forma de realización específica se refiere a una espuma de PET.

Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica puede utilizar, usando la descripción anterior, la presente invención en toda su extensión. Las formas de realización específicas preferidas anteriores, por lo tanto, deben interpretarse como meramente ilustrativas y no limitativas de la exposición de ninguna manera.

Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a forma de realización específicas, no se pretende que se limite a la forma específica expuesta en la presente memoria. Más bien, la invención está limitada únicamente por las reivindicaciones adjuntas, y otras formas de realización distintas de las específicas anteriores son igualmente posibles dentro del alcance de estas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo diferentes de las descritas anteriormente.

En las reivindicaciones, el término “comprende/que comprende” no excluye la presencia de otros elementos o etapas. Además, aunque características individuales pueden incluirse en diferentes reivindicaciones, estas posiblemente pueden combinarse ventajosamente, y la inclusión en diferentes reivindicaciones no implica que una combinación de características no sea factible y/o ventajosa.

Además, las referencias singulares no excluyen una pluralidad. Los términos “un”, “una”, “primero”, “segundo”, etc., no excluyen una pluralidad.

Parte experimental

Los siguientes ejemplos son meros ejemplos, y de ninguna manera deberán interpretarse como limitantes del alcance de la invención. Más bien, la invención está limitada únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Abreviaturas

PBO	fenileno-bis-oxazolina
PEPQ	4,4'-bifenilileno-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo)
PET	tereftalato de polietileno
PMDA	dianhídrido piromelítico
SHP	fenol estéricamente impedido
PETA	anhídrido feniletiniltrimelítico

Dibujos

La figura 1 proporciona una comparación de SHP y PEPQ en la extrusión en estado fundido de PET, en términos de:

a) la viscosidad compleja para un barrido de frecuencia a 270 °C (figura 1.1, figura 1.3, figura 1.5, y figura 1.7); y

b) el par en un micromezclador a lo largo del tiempo (figura 1.2, figura 1.4 y figura 1.6).

La figura 2 proporciona una comparación de PEPQ con otros antioxidantes secundarios en la extrusión en estado fundido de PET, en términos de:

a) la viscosidad compleja para un barrido de frecuencia a 270 °C (figura 2.1 y figura 2.3); y

b) el par en un micromezclador a lo largo del tiempo (figura 2.2 y figura 2.4).

La figura 3 proporciona una comparación de PEPQ para aumentar las dosis con respecto a PMDA en la extrusión en estado fundido de PET, en términos de:

a) la viscosidad compleja para un barrido de frecuencia a 270 °C (figura 3.1); y

b) el par en un micromezclador a lo largo del tiempo (figura 3.2).

La figura 4 proporciona una comparación de PEPQ y otro aditivo potenciador, es decir, PETA y PBO, en la extrusión en estado fundido de PET, en términos de:

a) la viscosidad compleja para un barrido de frecuencia a 270 °C (figura 4.1); y

b) el par en un micromezclador a lo largo del tiempo (figura 4.2).

La figura 5 proporciona una comparación de PEPQ en dosis más bajas en la extrusión en estado fundido de PET, en términos de:

- a) la viscosidad compleja para un barrido de frecuencia a 270 °C (figura 5.1); y
- b) el par en un micromezclador a lo largo del tiempo (figura 5.2).

Material y procedimientos

En los ejemplos, NeoPET 82 (IV=0.82 ± 0.02 dl/g; NEOGROUP) se modificó mediante extrusión reactiva en micromezclador (ThermoFisher Scientific Haake MiniLab II) en presencia de aditivos. Los aditivos fueron:

- Irganox 1330 (3,3',3',5,5',5'-hexa-terc-butil-a,a',a'-(mesitilen-2,4,6-triil)tri-p-cresol) de BASF
- Irganox 1425 (también conocido como Irgamod 195), (bis(((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)-etilfosfonato) de calcio) de BASF
- Irgafos 168 (fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)) de BASF
- PEPQ (4,4'-bifenililen-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo)) de Songwon; y
- PMDA (dianhídrido piromelítico) de Hope Chemicals

La formulación de PET (secado a vacío durante 12 horas a 120 °C) y los aditivos se realizaron en un Haake MiniLab II (un micromezclador con circuito cerrado). La formulación se llevó a cabo a 270 °C y 60 rpm durante 20 minutos. El par se midió como una medida indicativa de la reticulación, la extensión de la cadena, y la ramificación, así como la estabilidad en estado fundido.

Después de 20 minutos de micromezclamiento, las muestras se tomaron directamente para la caracterización reológica con un reómetro rotacional Ares G2 de TA Instruments, con placa paralela de 25 mm (espacio de 1 mm) para un barrido de frecuencia a 270 °C y una deformación de 1 %.

En total se realizaron 18 experimentos de esta manera. En la Tabla 1 siguiente, se proporciona una descripción general, con los aditivos en cada experimento proporcionados. Todas las cantidades se dan con respecto a PET en % en peso.

Tabla 1 - Sumario de ejemplos

Ejemplo	ADITIVO						
	PMDA	Irganox 1330	PEPQ	Irgafos 168	Irganox 1425	PETA	PBO
Ref 1	0.3						
Ref 2	0.2						
CE 1	0.3	0.1					
CE 3	0.3				0.1		
CE 4	0.3	0.3					
CE 6	0.3				0.3		
CE 7	0.2						0.1
CE 8	0.2					0.1	
IE 1	0.3		0.1				
IE 2	0.3		0.3				
IE 3	0.3		0.5				
IE 4	0.3	0.1	0.3				
IE 5	0.2		0.1			0.1	
IE 6	0.2		0.1				0.1
IE 7	0.2		0.1				
ES 8	0.2		0.2				
IE 9	0.3			0.1			
IE 10	0.3			0.3			
IE = ejemplo inventivo CE = Ejemplo comparativo Ref = Referencia							

Resultados

Para permitir una comparación y sacar varias conclusiones, los ejemplos se agruparon en diferentes combinaciones.

Comparación 1 - Rendimiento de antioxidantes secundarios frente a primarios, por ejemplo PEPQ frente a SHP.

En la primera comparación, se compararon PEPQ y los SHP (Irganox 1330 e Irganox 1425, respectivamente) en la Tabla 2 y en la figura 1.1 - 1.7. En la tabla, se da a conocer el par máximo así como el par final después de 20 min. Además, se da la viscosidad compleja a 0,1, 1 y 100 Hz.

Tabla 2

Ejemplo	Par [N·m]		η^* [Pa·s]		
	Máx.	Final (20 min)	(0.1 Hz)	(1 Hz)	(100 Hz)
Ref 1	1.25	0.58	4063	3101	623
CE 1	1.86	0.84	10871	6721	950
CE 3	1.84	0.89	10569	6233	841
CE 4	1.95	0.91	9884	6282	858
CE 6	1.41	0.87	9980	6493	948
IE 1	2.29	0.92	9711	6207	902
IE 2	2.05	0.98	15065	8155	1015
IE 4	2.17	1.17	18395	8905	970

Como se puede observar, el antioxidante secundario PEPQ se comporta igual de bien que los antioxidantes primarios Irganox 1330 e Irganox 1425, respectivamente, a la misma dosis en una relación 1:3 con respecto a PMDA (CE1, CE3 frente a IE1). Este hallazgo es contrario a los informes en la técnica (véase el documento EP 2 163 577 B1) que afirman que si bien los antioxidantes secundarios podrían usarse para mejorar el rendimiento del antioxidante primario, la dosis debería ser baja, ya que de lo contrario pueden comprometer la reacción de mejora de la resistencia en estado fundido del poliéster con el antioxidante primario. El hallazgo de que mayores dosis de antioxidante secundario junto con PMDA mejoran la resistencia en estado fundido tan eficazmente como el antioxidante primario es muy sorprendente.

Además, en relaciones más altas (por ejemplo, 1:1 frente a PMDA), el antioxidante secundario incluso supera al antioxidante primario y proporciona un mayor aumento de la viscosidad (IE2 frente a CE4, CE6).

Está claro que el antioxidante primario y el antioxidante secundario PEPQ afirman su efecto por diferentes mecanismos, ya que el rendimiento del antioxidante secundario PEPQ se mejora aún más mediante la adición de un antioxidante primario tal como Irganox 1330, como se puede ver observar por la figura 1.5 y la figura 1.6, véase IE4. Además, PEPQ tiene el mayor efecto por molécula en comparación con los antioxidantes primarios Irganox 1330 y 1425, como se puede observar por la figura 1.7 (la viscosidad de Irganox 1330, CE1 y 4, se establecen como viscosidades de referencia).

Por lo tanto, podría concluirse que los antioxidantes secundarios representan un aditivo útil para combinar con un polianhídrido, por ejemplo PMDA, para mejorar las características en estado fundido de los poliésteres. Se sabe que las características en estado fundido de los poliésteres también son indicativas de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, ya que todas dependen del peso molecular del polímero.

Comparación 2 - Rendimiento de diferentes antioxidantes secundarios

En la segunda comparación, se compararon diversos antioxidantes secundarios en la Tabla 3.1 y las figura 2.1 - 2.4. En la tabla, se da a conocer el par máximo así como el par final. Además, se da la viscosidad compleja a 0.1, 1 y 100 Hz.

Tabla 3.1

Ejemplo	Par [N·m]		η^* [Pa·s]		
	Máx.	Final (20 min)	(0.1 Hz)	(1 Hz)	(100 Hz)
Ref 1	1.25	0.58	4063	3101	623
IE 1	2.29	0.92	6207	9711	902
IE 2	2.05	0.98	15065	8155	1015
IE 9	1.84	0.89	10569	6233	841
IE 10	1.41	0.87	9980	6493	948

Como se puede observar, también otros antioxidantes secundarios actúan sinérgicamente con PMDA. Sin embargo, los fosfitos aparentemente no son eficaces como fosfonitos. Los fosfonitos, por ejemplo PEPQ, representan así un antioxidante secundario preferido en el contexto de la presente invención.

5 Comparación 3 - Influencia de la relación

En la tercera comparación, se comparan diversas relaciones de PMDA y PEPQ en la Tabla 4 y la figura 3.1 - 3.2. En la tabla, se da a conocer el par máximo así como el par final. Además, se da la viscosidad compleja a 0.1, 1 y 100 Hz.

Tabla 4

Ejemplo	Relación (PMDA:PEPQ)	Par [N·m]		η^* [Pa·s]		
		Máx.	Final (20 min)	(0.1 Hz)	(1 Hz)	(100 Hz)
Ref 1	3:0	1.25	0.58	4063	3101	623
IE 1	3:1	2.29	0.92	9711	6207	902
IE 2	1:1	2.05	0.98	15065	8155	1015
IE 3	3:5	2.33	1.18	14756	7338	856

Diversas dosis relativas de PEPQ proporcionarán diferentes efectos. Parece que a relaciones más altas, se proporciona un mayor grado de ramificación (véase aumento del adelgazamiento por cizallamiento a relaciones más altas en la figura 3b). Mientras que el aumento de la relación de 3:1 a 1:1 proporciona un aumento general (IE1 frente a IE2), el cambio al aumentar aún más la relación de 3:3 a 3:5 (IE2 frente a IE3) es mucho menos impresionante. Por lo tanto, parece que se alcanza una meseta en algún lugar entre 3:3 y 3:5.

Por lo menos para algunas aplicaciones, parece preferirse una relación de 1:1.

Comparación 4 - Influencia de otros aditivos potenciadores, por ejemplo PBO y PETA

En la cuarta comparación, la adición de aditivos mejoradores adicionales, es decir, PBO y PETA, se estudia en la Tabla 5 y la figura 4.1 - 4.2. En la tabla, se da a conocer el par máximo así como el par final. Además, se da la viscosidad compleja a 0.1, 1 y 100 Hz.

Tabla 5

Ejemplo	Par [N·m]		η^* [Pa·s]		
	Máx.	Final (20 min)	(0.1 Hz)	(1Hz)	(100 Hz)
Ref 2	0.55	0.31	1175	583	312
CE 7	0.82	0.41	1370	1154	483
CE 8	0.69	0.44	1239	1194	494
IE 5	1.01	0.66	3205	3135	789
IE 6	0.82	0.60	1846	1600	560
IE 7	0.91	0.59	1938	1427	509

De forma similar a cuando se combina con un fenol estéricamente impedido, PBO mejoró el rendimiento de PMDA en presencia de un antioxidante secundario. Dado que se ha concluido que el fenol estéricamente impedido interactúa con PMDA a través de otro mecanismo que los antioxidantes secundarios, esto no era de esperar. Se ha dado a conocer que PBO disminuye la resistencia en estado fundido de PMDA en ausencia de un fenol estéricamente impedido (véase el documento EP 2 163 577 B1). Además, PETA también actuó de manera sinérgica con PMDA. Cuando se combinaron PEPQ y PBO sin PMDA, no se observó ningún efecto, o se observó un efecto pequeño (datos no presentados).

Sin embargo, el efecto de combinar PMDA con PEPQ y PETA es prometedor, ya que, cuando se combinan, la viscosidad en estado fundido se mejora enormemente en comparación con la combinación con PBO. Por lo tanto, ni la sinergia de PMDA, PBO o PETA se ve afectada por la adición de PEPQ; más bien, pueden mejorarse aún más.

Comparación 5 - Rendimiento a dosis más bajas

En la quinta comparación, el rendimiento con dosis más bajas de PEPQ se compara en la Tabla 6 y la figura 5.1 - 5.2. En la tabla, se da a conocer el par máximo así como el par final. Además, se da la viscosidad compleja a 0.1, 1 y 100 Hz.

Tabla 6

Ejemplo	Par [N·m]		η^* [Pa·s]		
	Máx.	Final (20 min)	(0.1 Hz)	(1Hz)	(100 Hz)
Ref 2	0.55	0.31	1175	583	312
IE 7	0.91	0.59	1938	1427	509
ES 8	1.41	0.76	2000	1584	537

Al añadir PEPQ, la dosis de PMDA podría reducirse al tiempo que mantiene aún el efecto sinérgico de PEPQ.
Cabe señalar que a dosis más bajas, se observa la correspondiente dependencia de la relación PMDA:PEPQ.

5

REIVINDICACIONES

1. Mezcla madre para aumentar la resistencia en estado fundido del tereftalato de polietileno, en la que la mezcla madre comprende un polianhídrido, un antioxidante secundario, y por lo menos un portador termoplástico, siendo la relación en peso del polianhídrido y del antioxidante secundario de entre 5:1 y 1:5, en la que el antioxidante secundario es un estabilizador a base de fósforo, en la que el polianhídrido es un dianhídrido tetracarboxílico, y en la que la mezcla madre comprende entre 0.05 y 20% en peso del polianhídrido y entre 0.05 y 15% en peso del antioxidante secundario.
2. Mezcla madre según la reivindicación 1, en la que el estabilizador a base de fósforo se selecciona de entre el grupo que consiste en un fosfonito, por ejemplo 4,4'-bifenililén-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo) o 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenil)fluorofosfonito, un fosfito, por ejemplo (fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)), o difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenol)pentaeritritol, y un fosfonato; y/o
- en la que el dianhídrido tetracarboxílico es dianhídrido piromelítico o dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico; preferentemente, el polianhídrido es dianhídrido piromelítico.
3. Mezcla madre según la reivindicación 2, en la que el estabilizador a base de fósforo es un fosfonito, tal como 4,4'-bifenililén-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo).
4. Mezcla madre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el portador se selecciona de entre el grupo que consiste en poliolefinas, por ejemplo polietileno y/o polipropileno, copolímeros de etileno-acrilato, ceras termoplásticas, ceras de poliolefina, elastómeros de poliolefina, plastómeros de poliolefina, poliolefina injertada con anhídrido maleico, estirénicos, ionómeros de poliolefina, tales como ionómeros de etileno, poliésteres, tales como tereftalato de polietileno y/o tereftalato de polibutileno, copolímeros de poliésteres, tales como copoliésteres, elastómeros termoplásticos, tales como ésteres de poliéter, o polieteramidas, o una mezcla de dos o más de tales polímeros.
5. Mezcla madre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la mezcla madre comprende además:
 - un antioxidante fenólico estéricamente impedido, por ejemplo 4-((3,5-bis((4-hidroxi-3,5-diterc-butilfenil)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metil)-2,6-diterc-butil-fenol; y/o
 - una polioxazolina, por ejemplo 1,3-fenilén-bis-oxazolina, o 1,4-fenilén-bis-oxazolina; y/o
 - 5-(3-fenilprop-2-inoil)isobenzofuran-1,3-diona.
6. Artículo que comprende un tereftalato de polietileno, que se ha mezclado en estado fundido con la mezcla madre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; preferentemente, el artículo es una espuma, que opcionalmente forma parte de un rotor de aerogenerador, una botella, tal como una botella moldeada por soplado, una bandeja, tal como una bandeja de espuma para uso en la industria alimentaria, una película, una lámina, o una fibra.
7. Artículo según la reivindicación 6, en el que el artículo es una espuma, que opcionalmente forma parte de un rotor de aerogenerador.
8. Procedimiento para aumentar la resistencia en estado fundido de un tereftalato de polietileno, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de mezclar en estado fundido un polianhídrido y un antioxidante secundario con el tereftalato de polietileno, siendo la relación en peso del polianhídrido y el antioxidante secundario de entre 5:1 y 1:5; siendo el antioxidante secundario un estabilizador a base de fósforo, y siendo el polianhídrido un dianhídrido tetracarboxílico, mezclándose el polianhídrido con el tereftalato de polietileno en una cantidad de entre 0.05 y 0.5 % en peso con respecto al poliéster, y/o mezclándose el antioxidante secundario con el tereftalato de polietileno en una cantidad de entre 0.05 y 0.5 % en peso con respecto al poliéster termoplástico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el mezclamiento en estado fundido se lleva a cabo en una extrusora de tornillo.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que el polianhídrido se mezcla con el tereftalato de polietileno en una cantidad de entre 0.1 y 0.3 % en peso con respecto al poliéster, y/o el antioxidante secundario se mezcla con el poliéster en una cantidad de entre 0.1 y 0.3 % en peso con respecto al poliéster termoplástico.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10,
- en el que el estabilizador a base de fósforo se selecciona de entre el grupo que consiste en un fosfonito, por ejemplo 4,4'-bifenililén-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo), o 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-

butilfenil)fluorofosfonito, un fosfito, por ejemplo (fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)), o difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenol)pentaeritritol, o un fosfonato; preferentemente, el antioxidante secundario es un fosfonito, tal como 4,4'-bifenililen-difosfonito de tetraquis-(2,4-diterc-butilfenilo); y/o

5 en el que el dianhídrido tetracarboxílico es dianhídrido piromelítico o dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico; preferentemente, el polianhídrido es dianhídrido piromelítico.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que el polianhídrido y el antioxidante secundario que deben mezclarse con el tereftalato de polietileno se proporcionan como una mezcla madre según
10 una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

Fig 1.1

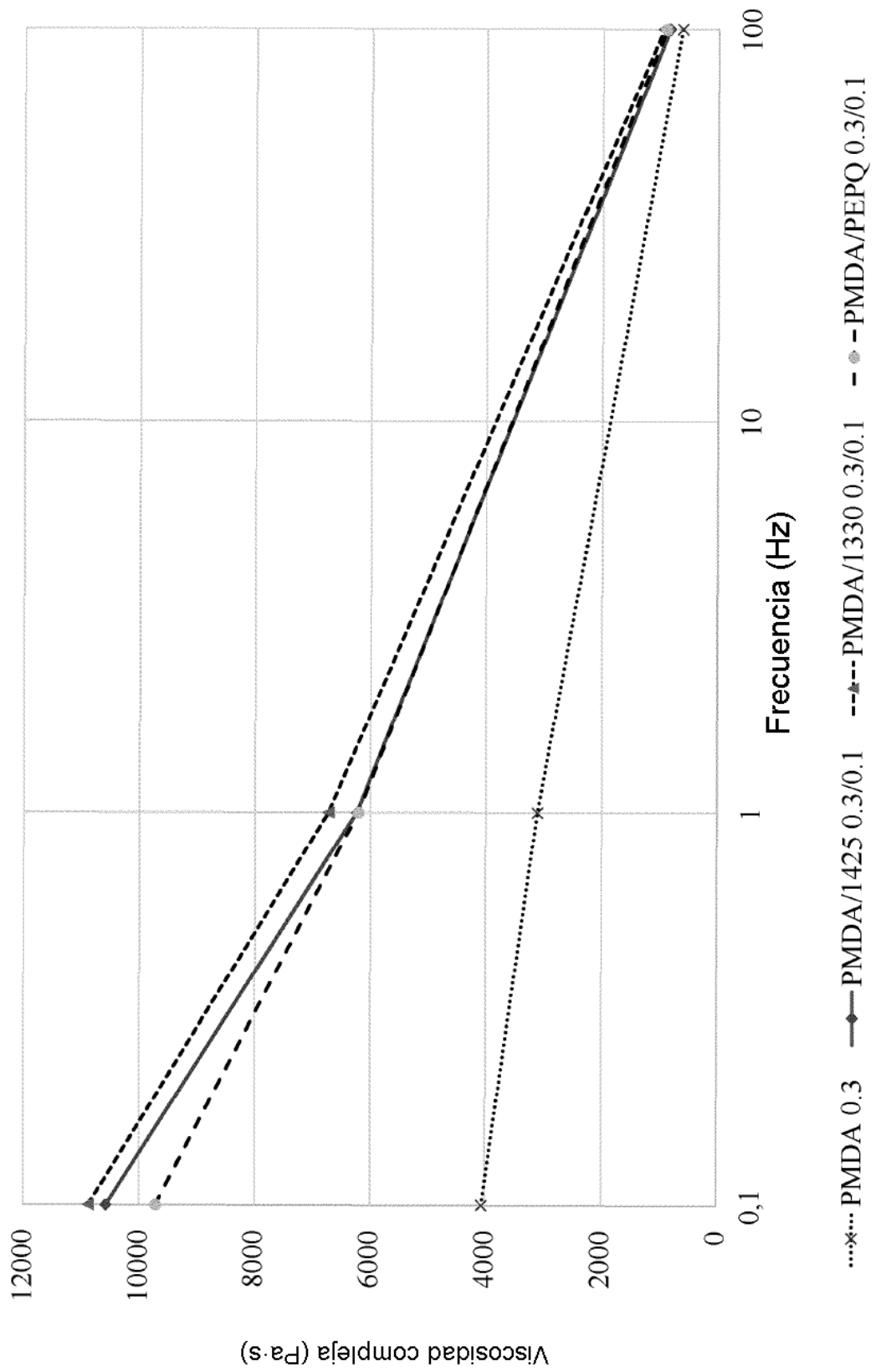


Fig 1.2

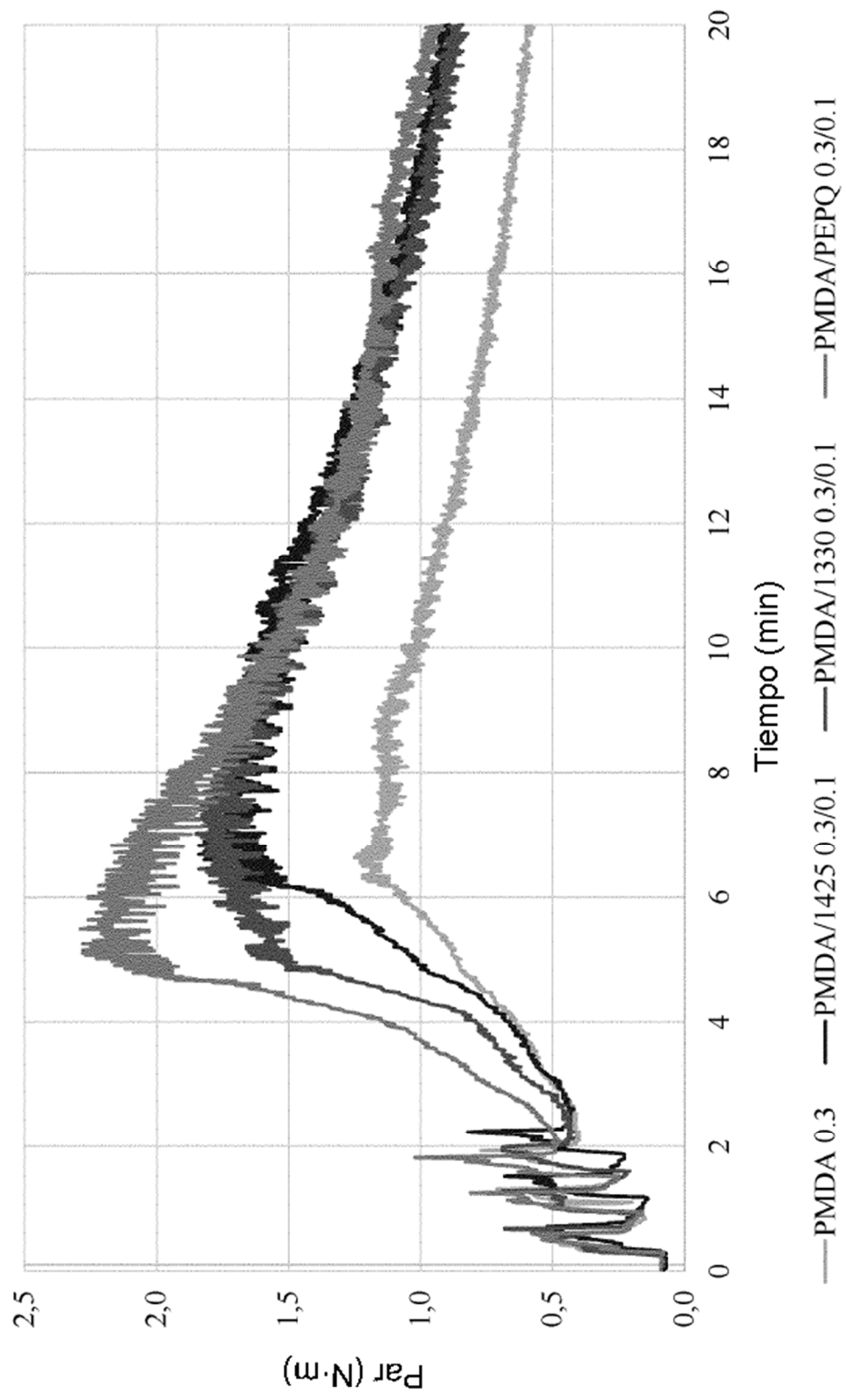


Fig 1.3

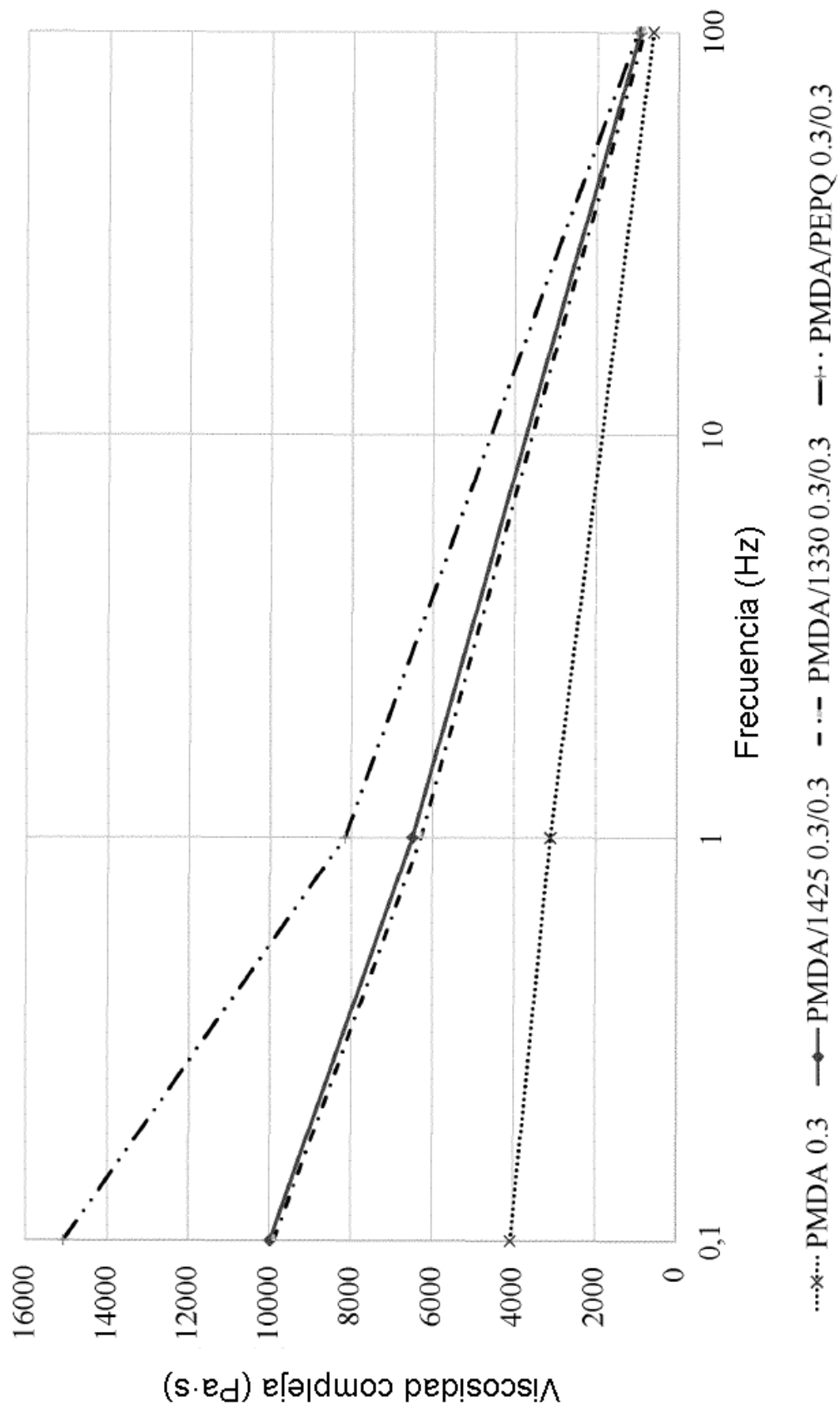


Fig 1.4

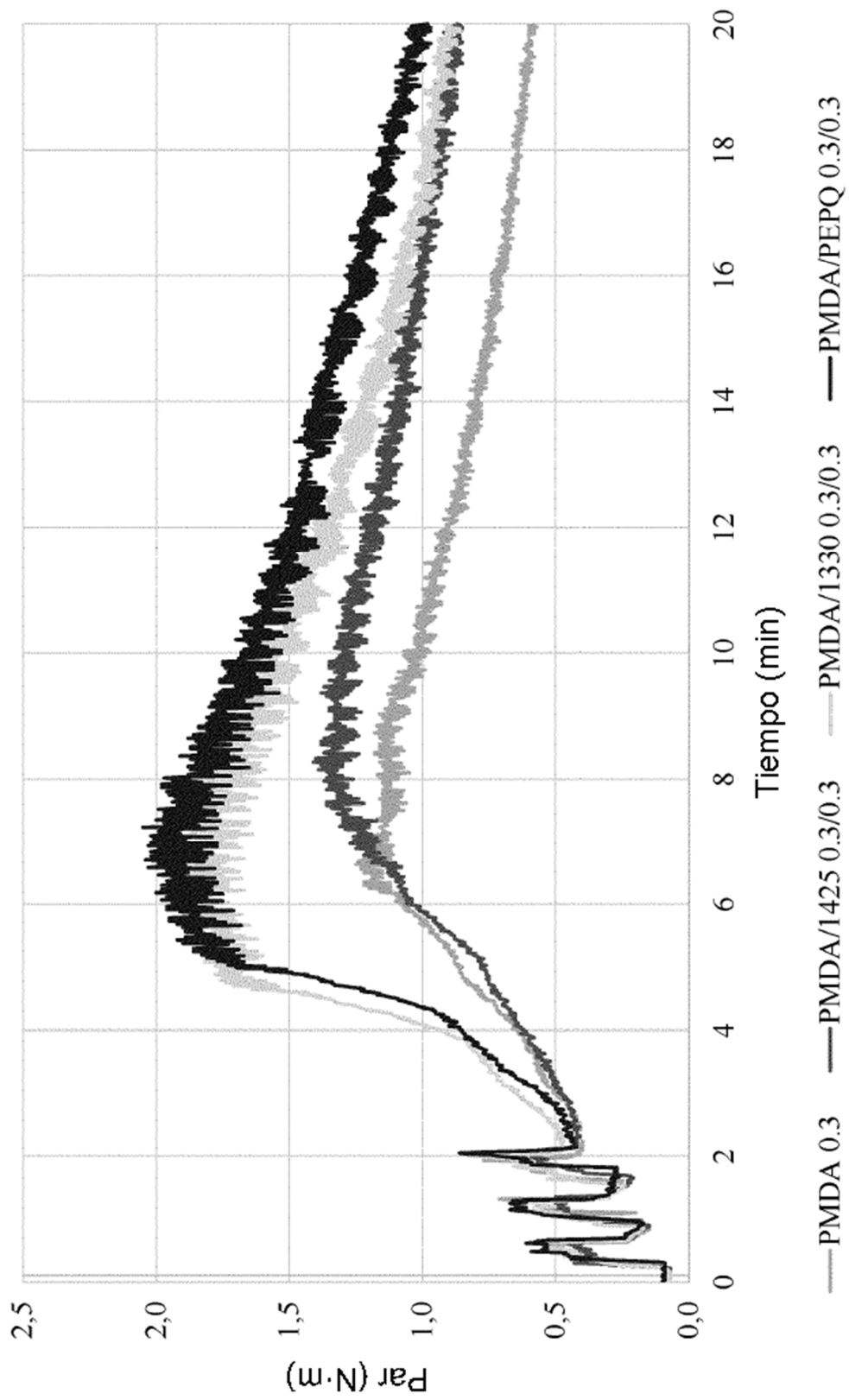


Fig 1.5

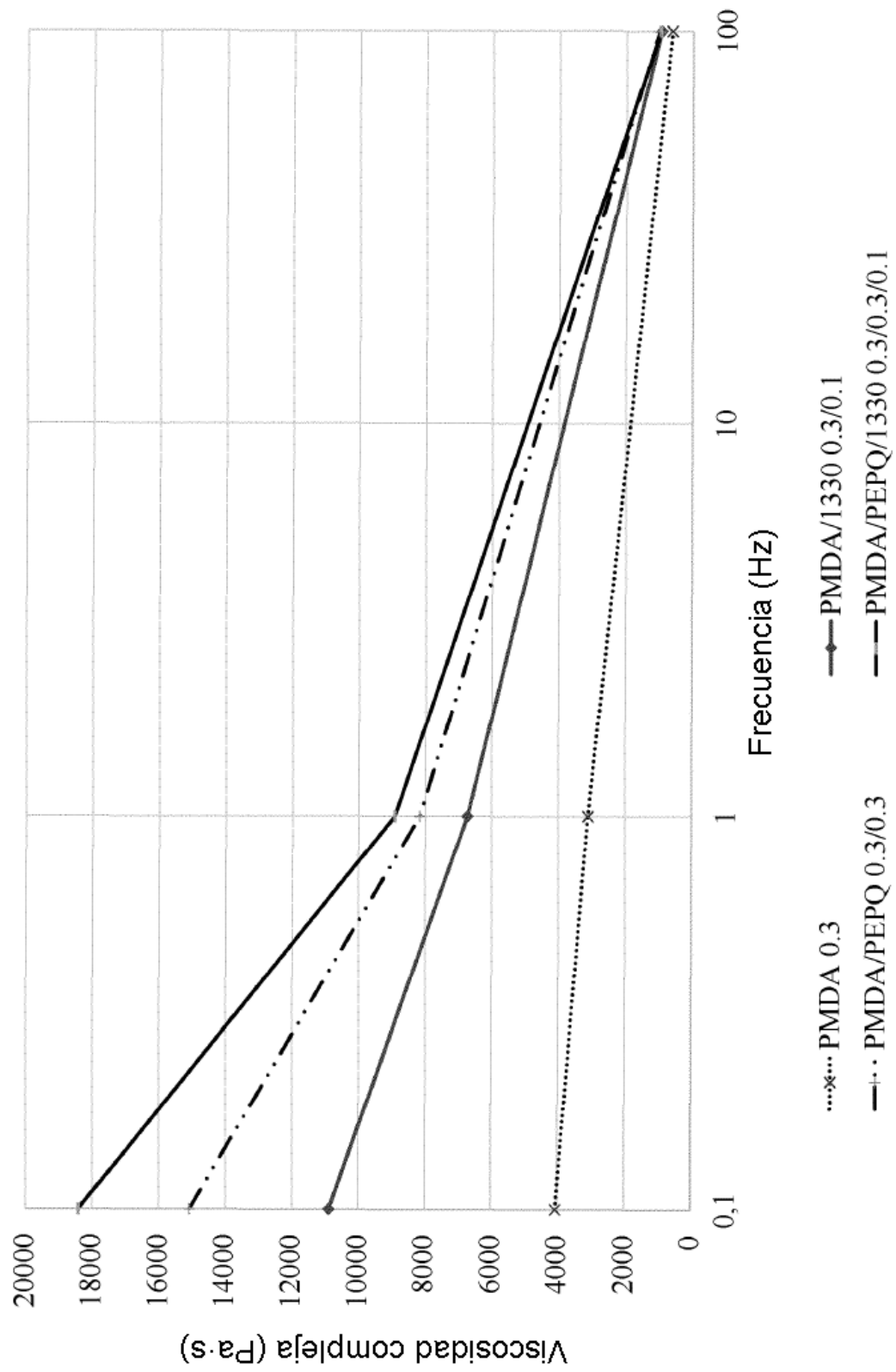


Fig 1.6

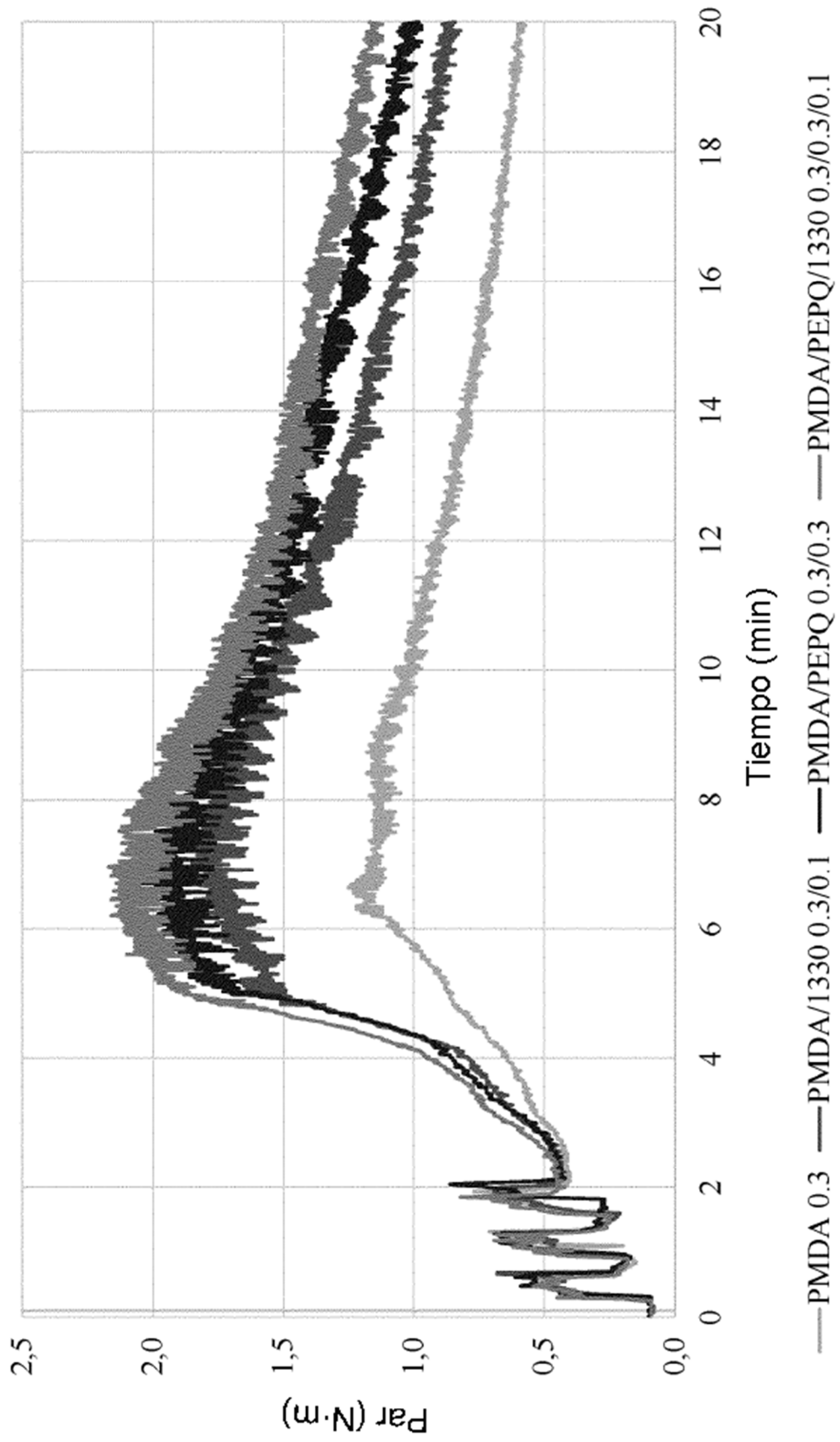


Fig 1.7

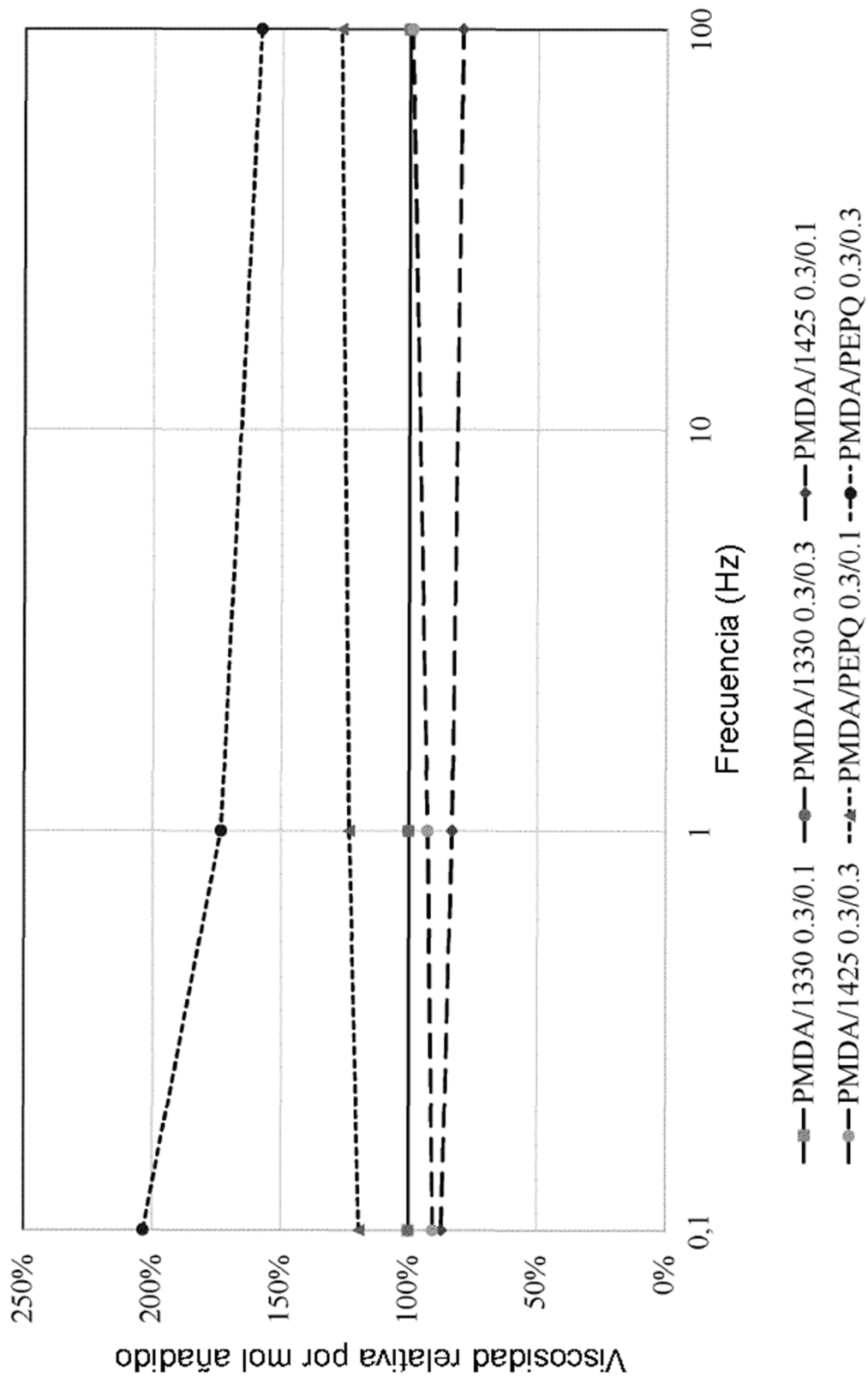


Fig 2.1

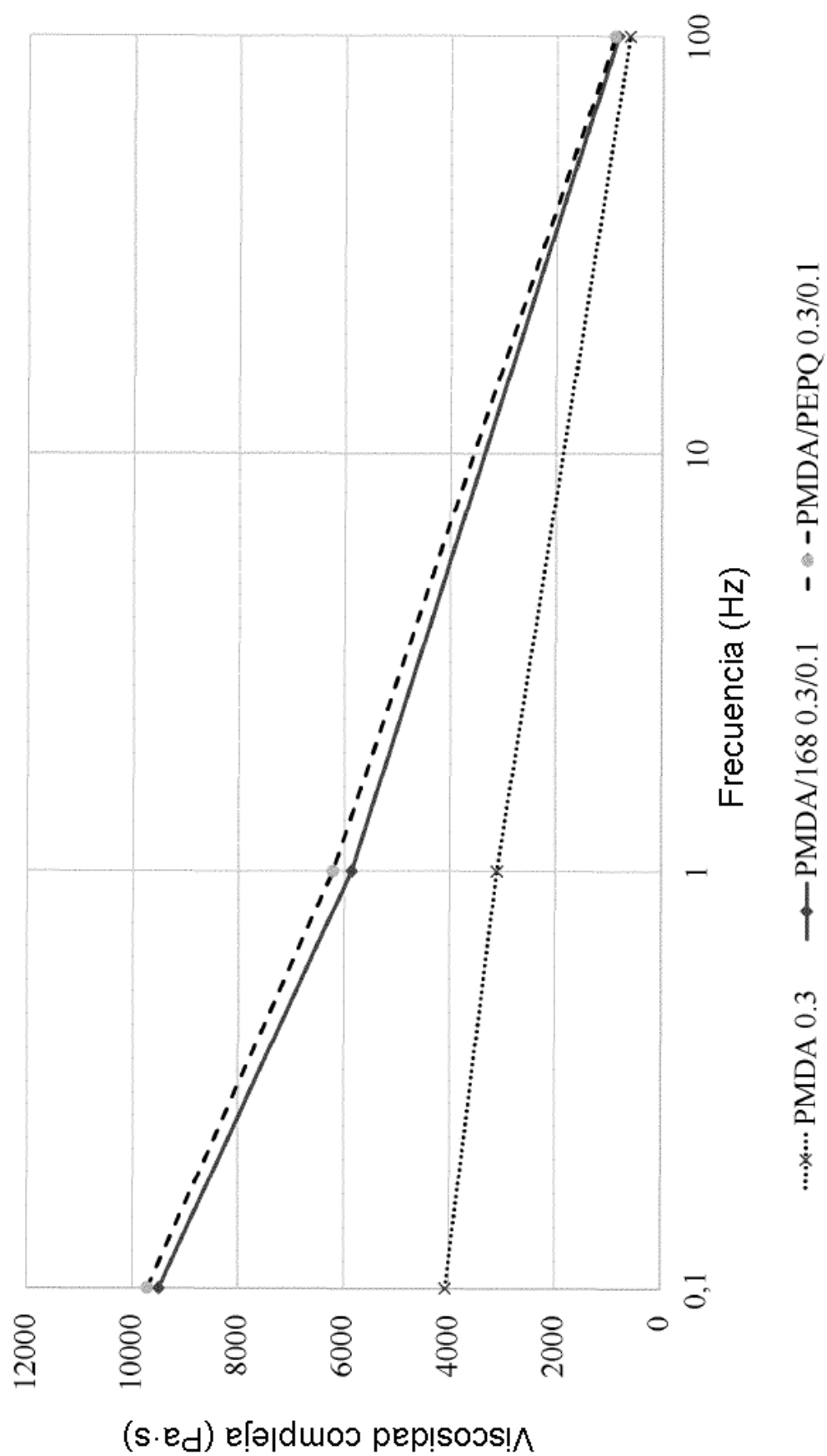


Fig 2.2

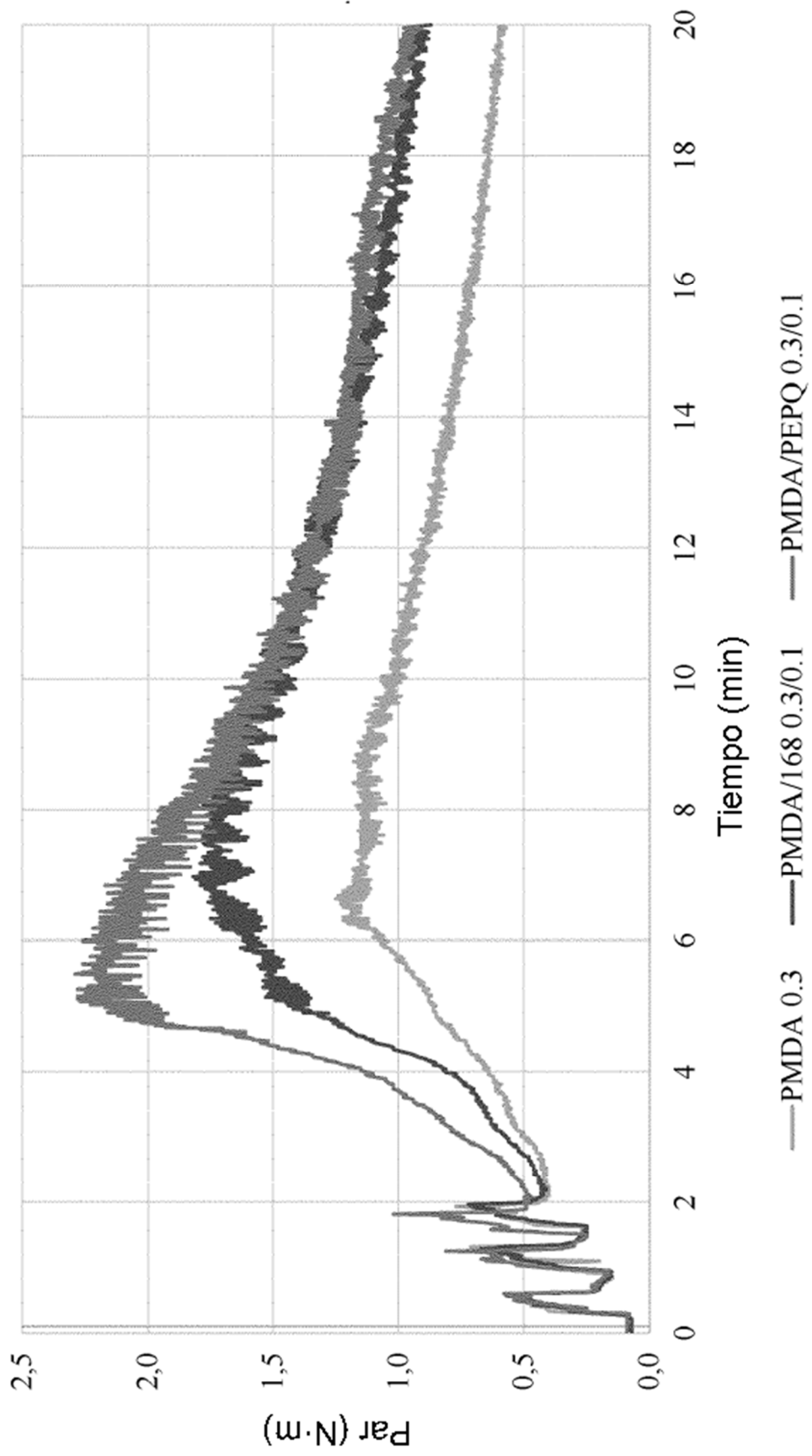
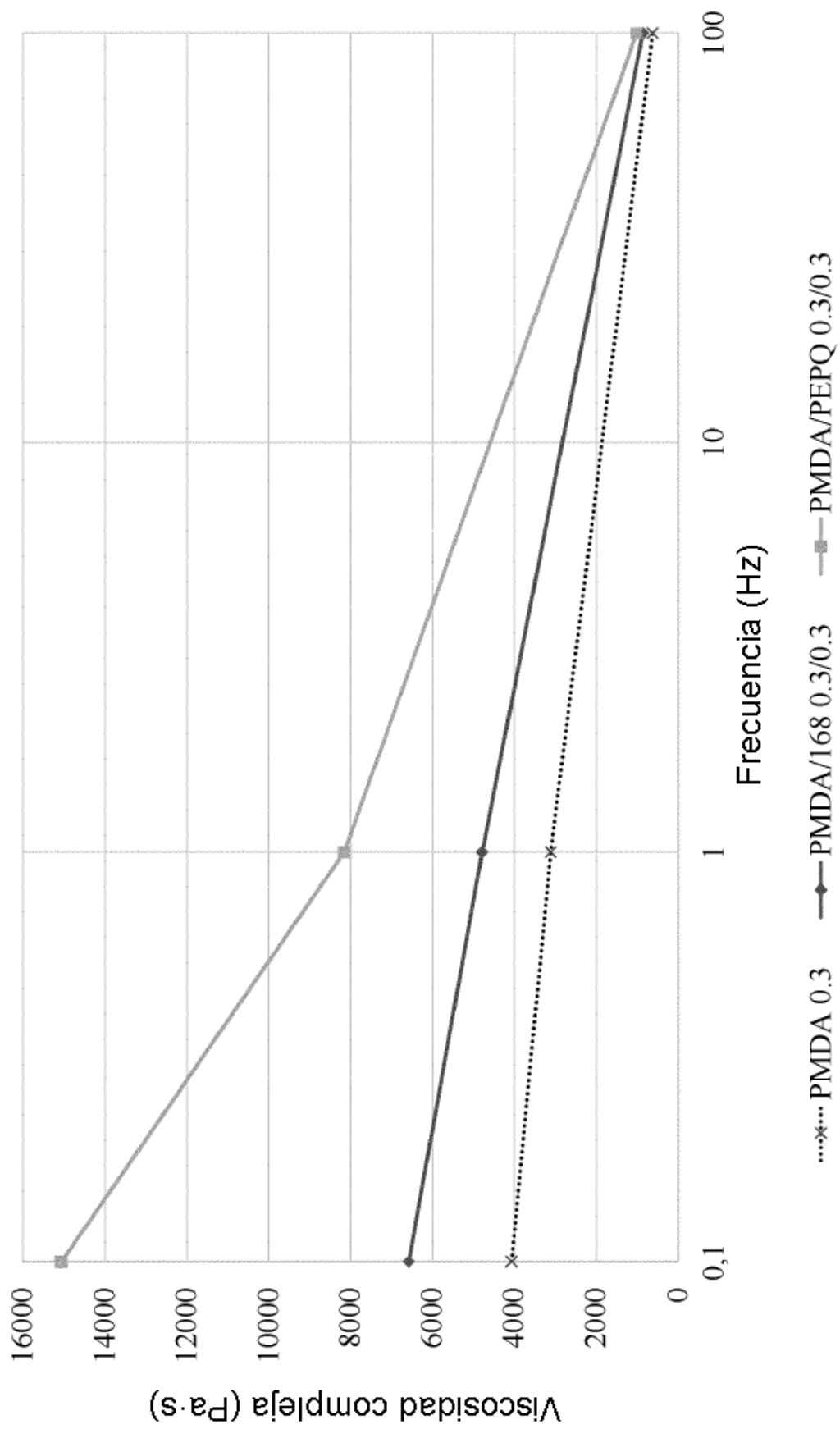


Fig 2.3



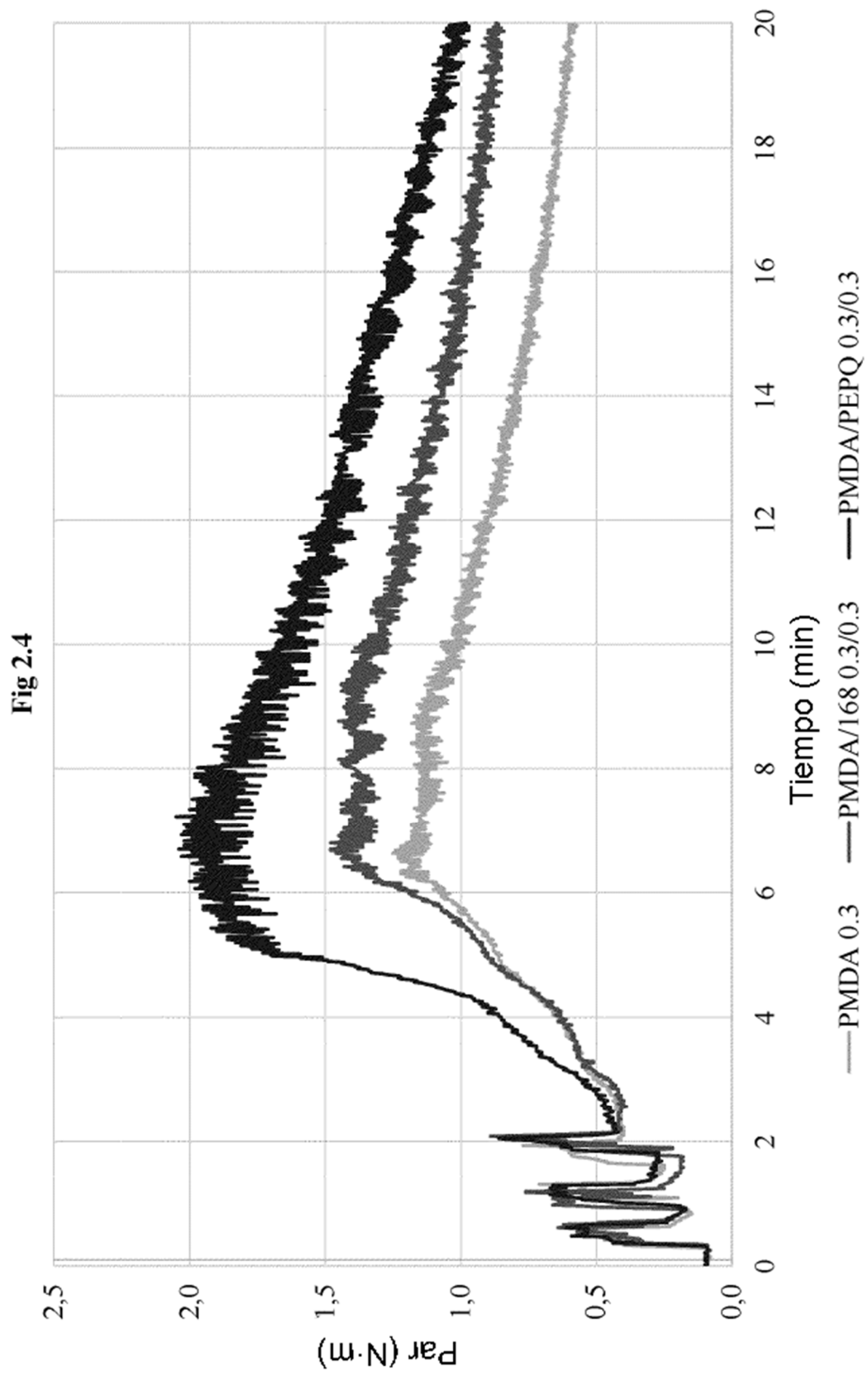
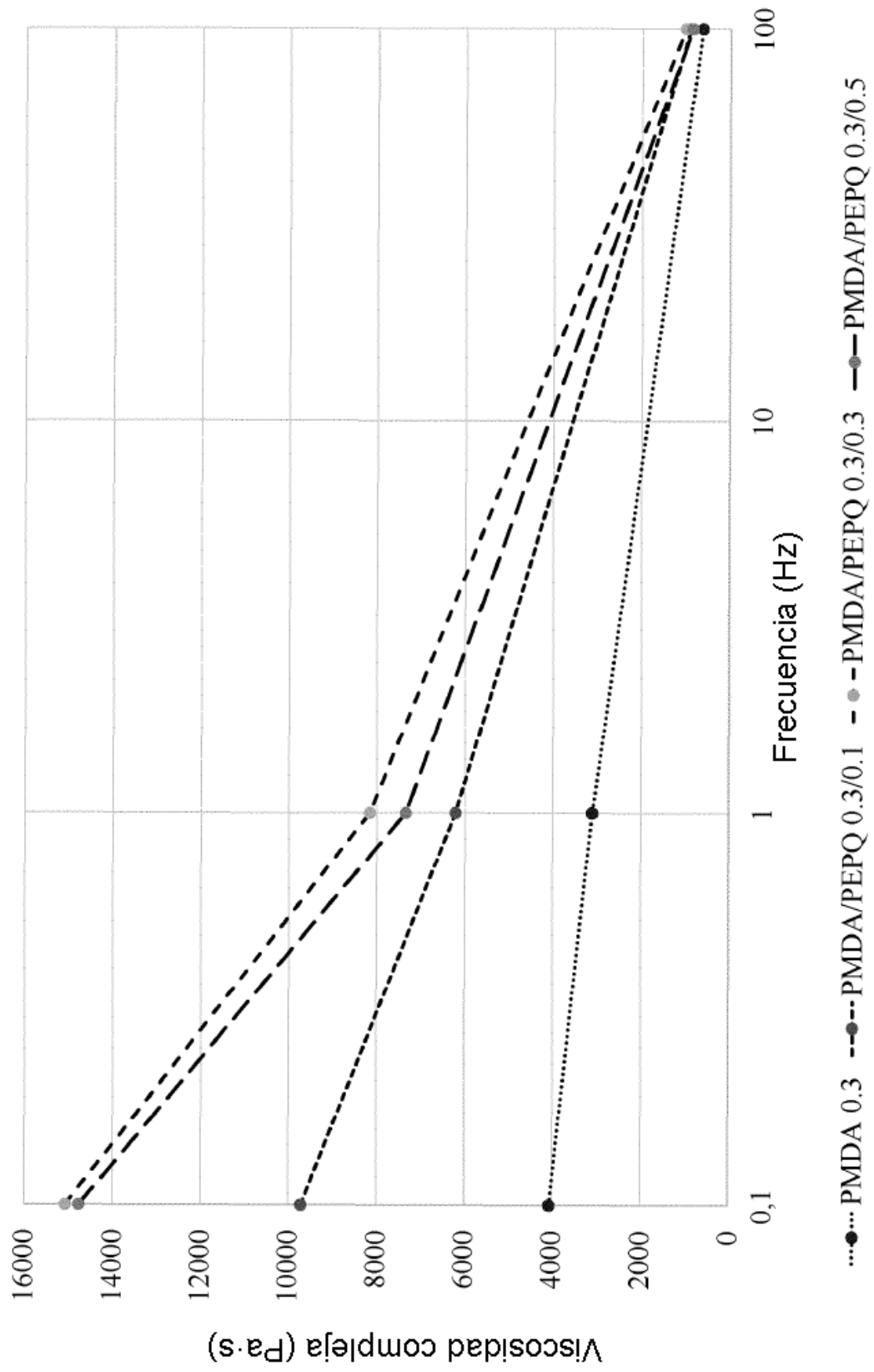
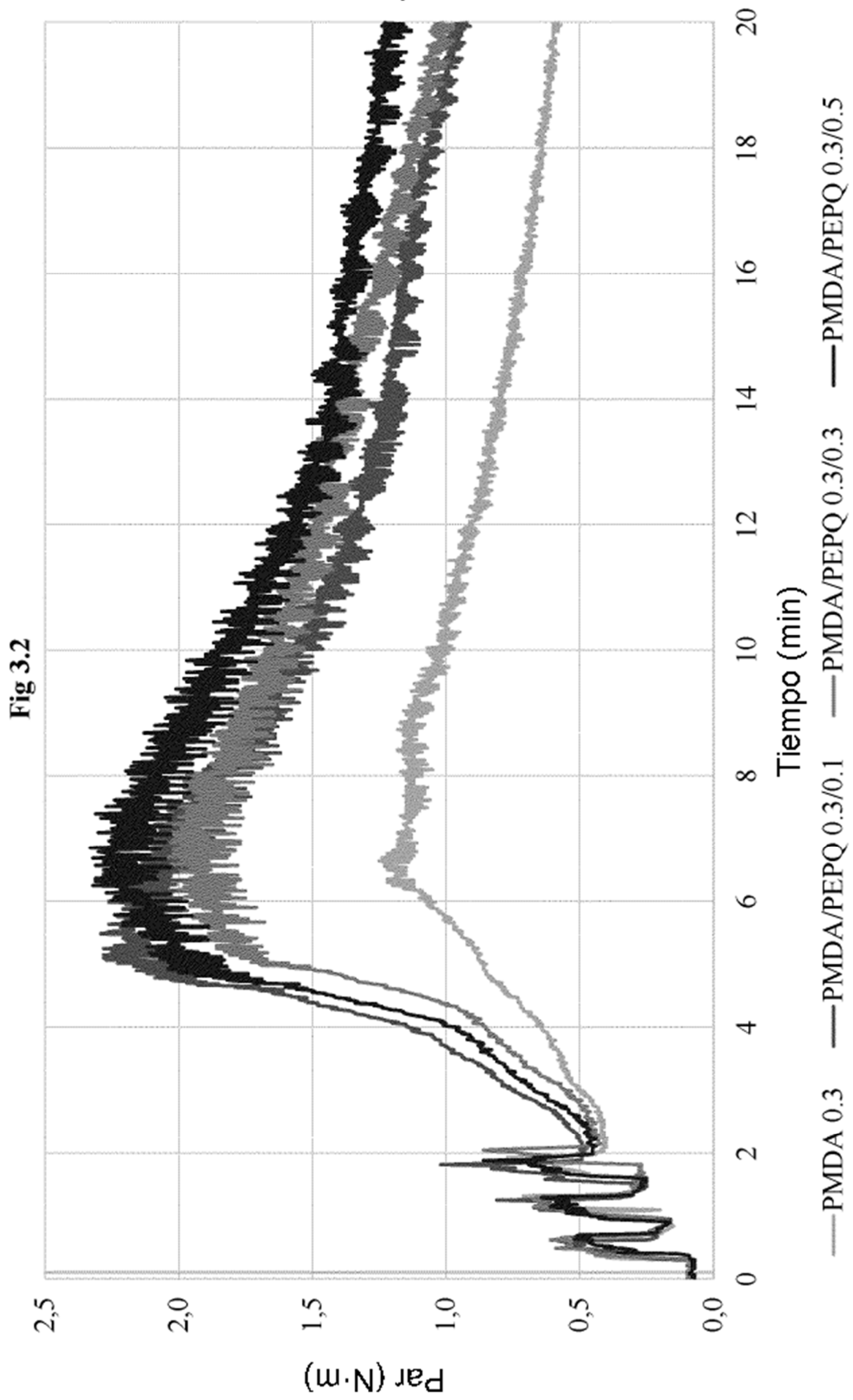


Fig. 3.1





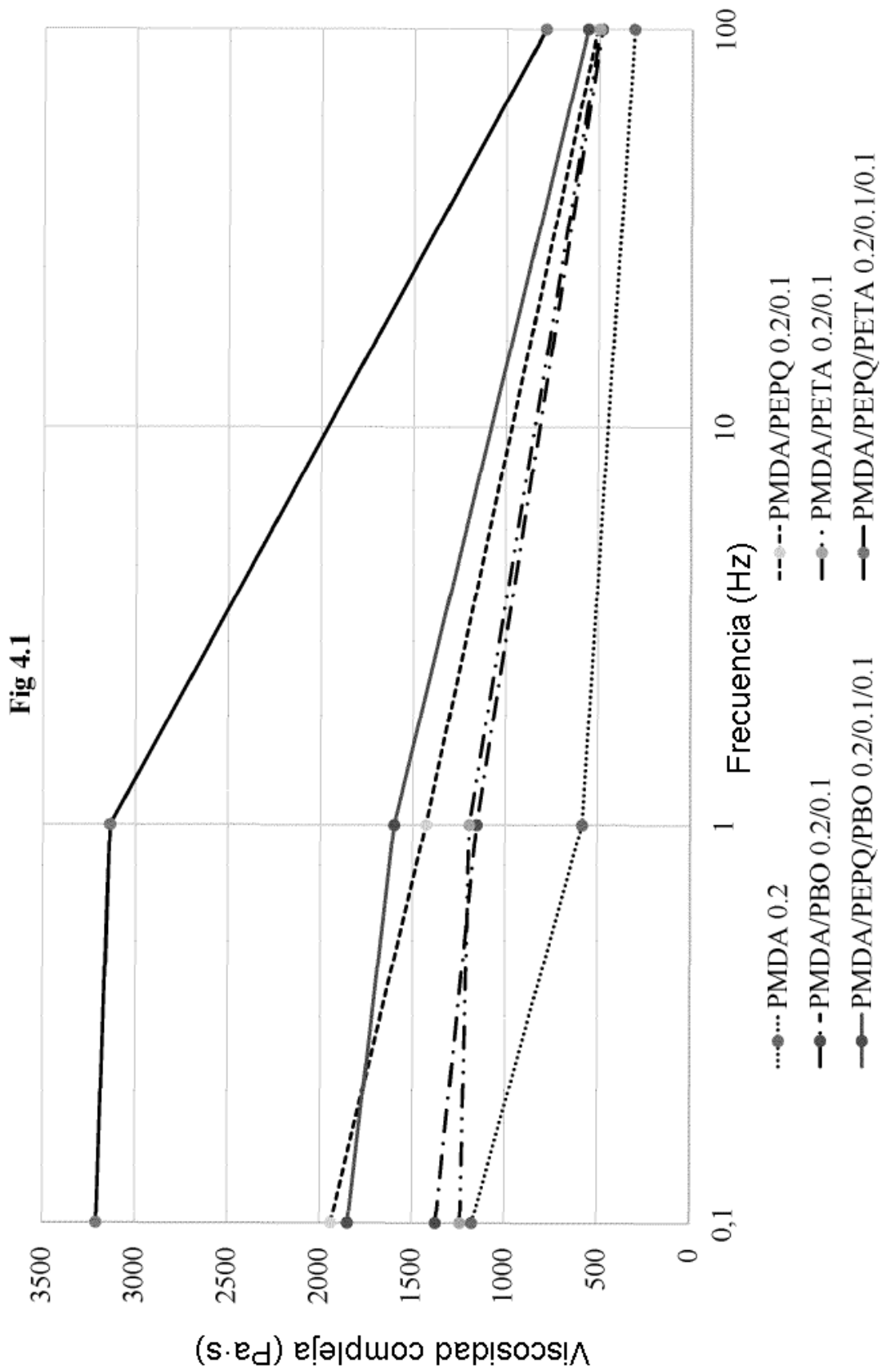


Fig 4.2

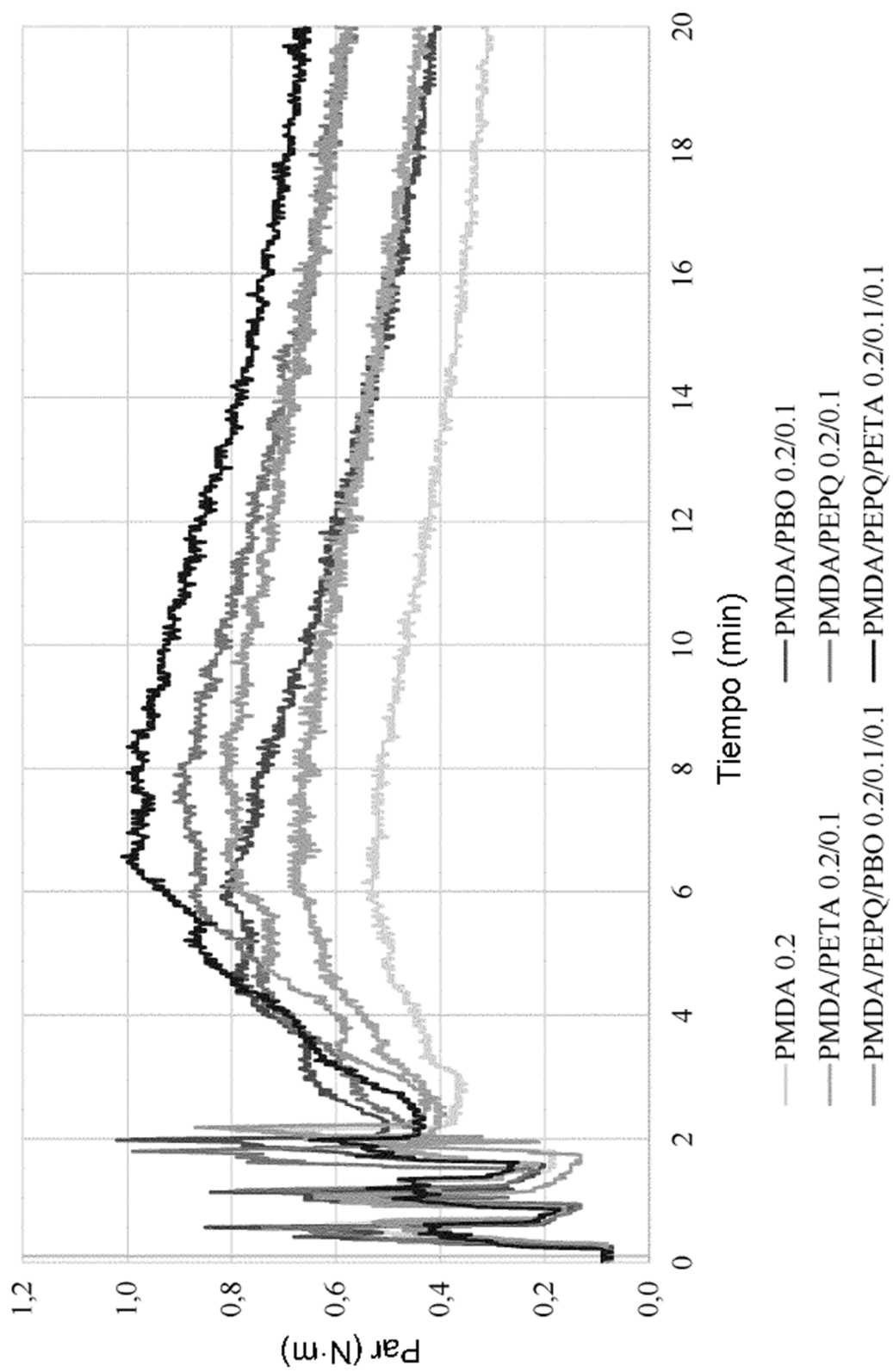


Fig 5.1

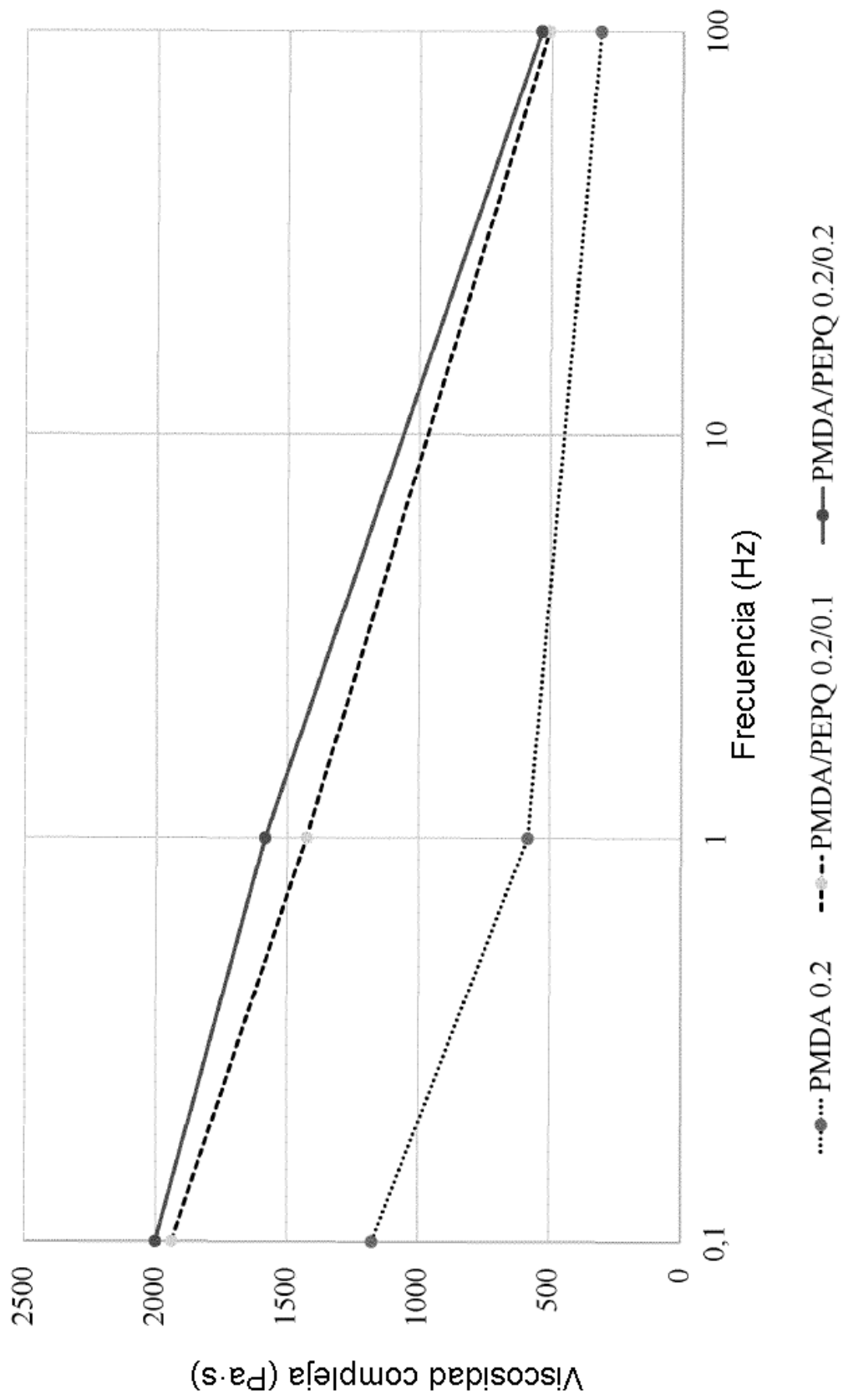


Fig 5.2

