



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901535860
Data Deposito	27/06/2007
Data Pubblicazione	27/12/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	D		

Titolo

CONCENTRATO DI COMPOSTI POLIFUNZIONALI UTILIZZABILE PER LA PRODUZIONE DI
MATERIALE POLIESTERE ESPANSO.



MI2007 A00 128 S

La presente invenzione riguarda un concentrato masterbatch polimerico, utilizzabile per la produzione di materiale poliestere espanso, in grado di impartire al poliestere le proprietà reologiche adatte per la formazione di un materiale espanso dotato di pregiate proprietà direttamente in fase di formazione del materiale ed il processo di produzione del masterbatch.

La tecnologia normalmente impiegata per la produzione su larga scala di manufatti espansi in resina poliestere utilizza resine già aventi le caratteristiche idonee per essere espanse, e come tali vengono vendute ai produttori di manufatti espansi.

Sono noti nella letteratura brevettuale masterbatch polimerici utilizzabili per la produzione di materiale espanso in resina poliestere partendo da PET standard (utilizzato per la produzione di preforme per bottiglie) avente viscosità intrinseca di 0,7 - 0,8 dl/g che non hanno finora trovato impiego su scala industriale a causa di problematiche che non sono in grado di risolvere.

Un masterbatch di questo tipo è descritto in EP 0636158 ed è ottenuto disperdendo una dianidride, quale dianidride piromellitica (PMDA) in PET fuso in cui si verificano fenomeni di branching e di formazione di gel con conseguente instabilità del processo e disomogeneità del materiale espanso prodotto, oltre a sublimazione di PMDA.

La quantità di PMDA che può essere dispersa nel PET non supera il 12% in peso.

Un altro tipo di masterbatch è descritto in USP 5 801 206 ed è ottenuto disperdendo la PDMA in una poliolefina fusa operando a temperature relativamente elevate alle quali, ed in quelle successive di lavorazione della resina poliestere (280-290°C), si verificano fenomeni di degrado della poliolefina che rendono necessario l'uso di stabilizzanti della poliolefina.

In entrambi questi masterbatch, PMDA viene dispersa nel poliestere e nella poliolefina direttamente in fase di estrusione del masterbatch senza alcuna preventiva miscelazione dei componenti solidi.

Si è ora inaspettatamente trovato che è possibile ottenere masterbatch che permettono non solo di evitare gli inconvenienti sopra menzionati, ma anche di migliorare significativamente le loro prestazioni partendo da miscele di una resina poliestere aromatica, di una poliolefina e di un composto polifunzionale

in seguito precisato, in cui i componenti vengono sottoposti, prima della fase di estrusione, a macinazione ad ottenere dimensione media delle particelle inferiore a 800 μm , preferibilmente inferiore a 200 μm , e con più dell'80% delle particelle aventi dimensione inferiore a 200 μm , e successivamente intimamente miscelati ad ottenere una miscela omogenea che viene poi estrusa ad ottenere la forma granulometrica desiderata.

Per la macinazione qualunque tipo di mulino è utilizzabile. Preferibilmente si impiega un mulino a dischi tipo Retsch ZM200.

In questo mulino la macinazione avviene per impatto e taglio tra il rotore ed un setaccio. Il materiale in ingresso passa attraverso la framoggia ed entra nel rotore. L'accelerazione centrifuga lancia con energia il prodotto contro i denti del rotore che ruota ad alta velocità (6.000-18.000 giri/min.), frantumandolo. E' poi finemente macinato nel passaggio attraverso il setaccio. Questo processo in due step garantisce una macinazione rapida, ma blanda. Il materiale caricato rimane nella camera di macinazione per un tempo estremamente ridotto, che permette di non alterare le caratteristiche del prodotto. Il materiale macinato è poi raccolto in una cassetta o in un ciclone di raccolta.

La macinazione avviene di preferenza in ambiente criogenico per evitare innalzamenti della temperatura del materiale.

Per la dispersione uniforme dei componenti si impiega di preferenza un miscelatore per polveri Cavicchi mod. MM2/A. Questo miscelatore è di tipo a rotore ad alta velocità combinato con setti statici, che permettono, oltre al mescolamento dovuto alla rivoluzione del rotore, una ridivisione dei flussi incrociandone i tragitti ed aumentando la capacità di mescolamento dei vari componenti la miscela. I componenti la miscela, di cui agli esempi, sono stati prodotti utilizzando una velocità del rotore pari a 300 rpm. Un primo vantaggio dell'utilizzo della miscela secondo l'invenzione consiste nel fatto che la miscela grazie alla granulometria fine e alla dispersione omogenea dei componenti permette di operare a temperature di estrusione molto più basse di quelle finora utilizzate, in virtù del fatto che il trasferimento del calore in fase di estrusione dal cilindro dell'estrusore al materiale polimerico polverizzato avviene in maniera più veloce, alle quali è possibile disperdere uniformemente il poliestere ed il composto funzionale nella matrice poliolefina fusa senza che gli stessi vengano fusi. Oltre ad ottenere una distribuzione uniforme di PDMA ed evitare la sublimazione della stessa, si eliminano completamente i fenomeni di branching e di formazione di gel nonché si limita in maniera importante il degrado della

poliolefina che avvengono quando l'estrusione viene effettuata a temperature elevate.

Un altro vantaggio è costituito dal fatto che il composto polifunzionale è presente nel masterbatch sostanzialmente per il 100% in forma non reagita il che consente un efficace utilizzo del composto in fase di produzione del materiale espanso.

Infine la dispersione uniforme del composto polifunzionale permette di ottenere costanza di proprietà reologiche del poliestere in fase di espansione e quindi costanza delle proprietà del materiale espanso.

I composti polifunzionali utilizzati per la preparazione del masterbatch sono scelti tra le dianidridi di acidi tetra o policarbossilici aromatici e alifatici ed i composti poliepossidici. La dianidride dell'acido piromellitico è il composto preferito. Esempi di altre dianidridi utilizzabili sono le dianidridi degli acidi 2,2',4,4'-difeniltetracarbossilico, 3,3',4,4' benzofenone tetracarbossilico e ciclopentantetracarbossilico.

Poliepossidi rappresentativi sono il diglicidilftalato, il diglicidilietere del bisfenolo A (2,2-bis(4-idrossifenilpropano) e glicerolo di glicidilietere.

I composti polifunzionali vengono impegnati in quantità da 5 a 25% in peso, preferibilmente 10-20%. La poliolefina costituisce il 25-85% in peso della miscela e la resina poliestere il 10-50% in peso. Preferibilmente la poliolefina e la resina poliestere costituiscono ognuna il 40-45% in peso. Esempi di poliolefina sono LDPE, LLDPE, HDPE, polipropilene e suoi copolimeri. Il loro melt flow index (MFI) è in genere compreso tra 0,5 e 5,0, preferibilmente è di 1-2 (misurato secondo ASTM D 1238-56T).

L'estrusione della miscela ad ottenere il masterbatch in forma granulare o altra viene effettuata a temperatura inferiore a 220°C, preferibilmente compresa tra 160° e 200°C ed almeno di 60°C inferiore alla temperatura di fusione del poliestere e almeno di 100°C inferiore alla temperatura di fusione dell'anidride piromellitica. Il tempo di permanenza è in genere inferiore a 150 secondi, preferibilmente 60-120 secondi. La quantità di masterbatch utilizzabile per la produzione dei manufatti espansi è di 1-20% sul peso totale della miscela masterbatch-poliestere.

Le resine utilizzate sia in fase di preparazione del masterbatch che dei manufatti espansi sono ottenute per policondensazione di acidi aromatici bicarbossilici o loro derivati quali gli esteri metilici con dioli con 2-10 atomi di carbonio.

L'acido tereftalico e gli acidi naftalendicarbossilici sono gli acidi preferiti. I dioli preferiti sono

glicole etilenico, 1,4-dibutandiolo e cicloesandimetano. Il polietilentereftalato (PET) ed i suoi copolimeri contenenti fino a 20% in peso di unità derivanti da acido isoftalico o 2,6 naftalene dicarbossilico sono preferiti.

La viscosità intrinseca dei poliesteri cui viene aggiunto il masterbatch è in genere compresa tra 0,5 e 1,0 dl/g. Poliestere di riciclo proveniente dal ciclo del post-consumo può essere convenientemente utilizzato nella fase di preparazione dei manufatti espansi.

I gas utilizzati nella fase di espansione sono di tipo noto quali biossido di carbonio, azoto, fluorocloroidrocarburi. La quantità utilizzabile è di 1-20% in peso.

Nel masterbatch possono essere presenti additivi di vario tipo, quali stabilizzanti di poliolefine, talco, e nucleanti della classe del politetrafluoroetilene e dei perfluoropolieteri aventi superficie specifica di 2-20 m²/g. I quantitativi utilizzabili sono in genere compresi tra 0,1 e 5% in peso.

La viscosità intrinseca della resina poliestere viene misurata sciogliendo 0,5 g. di resina in 100 ml. di una miscela al 60/40 in peso di fenolo e tetracloroetano operando a 25% secondo ASTM D 4603-86.

Le misure di resistenza a compressione sono state eseguite secondo il metodo UNI 828, quelle allo sforzo di taglio e all'allungamento secondo ISO 1922.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo ma non limitativo dell'invenzione.

ESEMPI

Esempio 1 (preparazione masterbatch)

In un estrusore bivate coroiante vengono alimentati, previo essiccaamento a 175°C per 6 ore, 44,6 kg/h di PET POLYCLEAR 1101 prodotto dalla INVISTA GmbH avente viscosità intrinseca 0,8 dl/g. Ad esso vengono aggiunti 45 kg/h di LLDPE (MFI 1,22), 10 kg/h di di-anidride piromellitica (PDMA), 0,2% di Irganox 1010 e 0,2% di Polymist 5FA. Tutti i componenti vengono previamente macinati in un mulino a dischi tipo Retsch DM200 ad ottenere una polvere con dimensione media delle particelle di 200 µm e miscelati intimamente in un mixer prima di essere alimentati in estrusione. La procedura per la preparazione del masterbatch è la seguente:

caratteristica estrusore: diametro vite 40 mm rapporto lunghezza

vite/diametro vite: 24

portata oraria totale : 100 kg/h

temperatura di estrusione: zona 1: 180°C

zona 2: 180°C

zona 3: 190°C

zona 4: 190°C

zona 5: 190°C

zona 6: 190°C

filiera: 190°C

temperatura bagno ad acqua: 3°C

Si ottengono granuli (tramite taglio in testa o taglio a spaghetti) che sono poi disponibili all'uso.

Esempio 2

Si opera come nell'esempio 1 con la sola differenza che vengono impiegati 34,8 kg/h di PET e 20 kg/h di PMDA. Non viene utilizzato Polymist SFA.

Esempio 3

Si opera come nell'Esempio 2 con la differenza che vengono impiegati 45 kg/h di LDPE (MFI 1,1).

Esempio 4

Si opera come nell'esempio 1, con la differenza che vengono impiegati 45 kg/h di HDPE (MFI 1.0)

Esempio 5

Si opera come sull'esempio 1, con la differenza che vengono impiegati 45 kg/h di PP (MFI 1.0).

Esempio 6 (produzione espanso foglia):

Utilizzando un estrusore bi-vite si produce una foglia in PET espanso seguendo la seguente procedura. Si essicca PET grado bottiglia (POLYCLEAR 1101) a 175°C per 6 ore in un essiccatore ad aria (DEW point aria -40°C) e si alimenta lo stesso nell'estrusore insieme al masterbatch di cui all'esempio 1, preventivamente essiccato a 80°C per 8 ore in aria secca (Dew point -40°C). I due componenti vengono estrusi nelle seguenti condizioni:

- caratteristiche estrusore: diametro vite 60 mm;
rapporto lunghezza vite/diametro vite: 36
- portata oraria polimero: 80 kg/h
- gas utilizzato: azoto
- portata gas: 1% in peso rispetto alla miscela
- rapporto in peso tra i componenti: 96% PET 4% Masterbatch
- temperatura di estrusione:
 - zona 1 290°C
 - zona 2 285°C
 - zona 3 280°C
 - zona 4 280°C
 - zona 5 275°C
 - scambiatore 275°C
 - filiera: 290°C



Pressione in filiera: 80 bar

Diametro filiera: 60 mm

Diametro mandrino di raffreddamento: 380 mm

temperatura acqua di raffreddamento.

La foglia espansa così prodotta è stata analizzata per verificare la densità, la dimensione delle celle, lo spessore e la percentuale di cristallizzazione.

Esempio 7 (produzione espanso foglia):

Si opera come nell'esempio 6 con la sola differenza che il gas utilizzato per la produzione della foglia è CO₂ e la portata è di 1.2% in peso rispetto alla miscela.

Esempio 8 (produzione espanso foglia):

Si opera come nell'esempio 6 con la sola differenza che il gas utilizzato è il gas 1S2A (1,1 di difluoroetano), la portata è 1.6% in peso rispetto alla miscela e la pressione in filiera di 78 bar.

Esempio 9 (produzione espanso foglia):

Si opera come nell'esempio 8 con la sola differenza che si alimenta in estrusore un masterbatch ottenuto come nell'esempio 2.

Esempio 10 (produzione espanso foglia)

Si opera come nell'esempio 8 con la sola differenza che si alimenta in estrusore un masterbatch ottenuto come nell'esempio 3.

Esempio 11

Si opera come nell'esempio 8 con la sola differenza che si alimenta in estrusore un masterbatch ottenuto come nell'esempio 4.

Esempio 12

Si opera come nell'esempio 8 con la sola differenza che si alimenta in estrusore un masterbatch ottenuto come nell'esempio 5.

Esempio 13 (produzione espanso pannello):

Utilizzando un estrusore bivite si produce un pannello in PET espanso seguendo la seguente procedura. Si essicca PET grado bottiglia (POLYCLEAR 1101) a 175°C per 6 ore in un essiccatore ad aria (DEW point aria -40°C) e si alimenta lo stesso nell'estrusore insieme al masterbatch di cui all'esempio 1 preventivamente essiccato a 80°C per 8 ore in aria secca (Dew point -40°C). I due componenti vengono estrusi nelle seguenti condizioni:

- caratteristiche estrusore: diametro vite 60 mm

rapporto lunghezza vite/diametro vite: 36

- portata oraria polimero: 90 kg/h
- gas utilizzato: 152A
- portata gas: 1,9% in peso rispetto alla miscela
- rapporto in peso tra i componenti: 96% PET 4,2% Masterbatch
- temperatura di estrusione:
 - zona 1 290°C
 - zona 2 285°C
 - zona 3 280°C
 - zona 4 280°C
 - zona 5 275°C
 - scambiatore 275°C
 - filiera: 290°C
- Pressione in filiera: 72 bar
- Tipo filiera: filiera con apertura a due labbra
 - larghezza 200 mm
 - apertura 0,7 mm
- Calibratore a piastre mobili

- temperatura dell'acqua di raffreddamento:

Il pannello espanso così prodotto è stato analizzato per verificare la densità, la dimensione delle celle, lo spessore e la percentuale di cristallizzazione, la resistenza a compressione e il comportamento allo sforzo di taglio e allungamento.

I risultati sono riportati in tabella.

Esempio 14 (produzione espanso pannello)

Si opera come nell'esempio 13 con la sola differenza che si alimenta in estrusore un masterbatch di cui all'esempio 2, e la portata in peso tra i componenti è 98% PET, 2% Masterbatch; la pressione in filiera è di 68 bar.

Esempio 15 (produzione espanso pannello)

Si opera come nell'esempio 13 con la sola differenza che la pressione in filiera è di 91 bar e la filiera è di tipo multiforo (strand) con 45 fori per fila e con 4 file; il diametro dei fori è 2,2 mm.

Esempio 16 (produzione espanso pannello)

Si opera come nell'esempio 15 con la sola differenza che si alimenta in estrusore un masterbatch di cui all'esempio 5 e la pressione in filiera è di 88 bar.

Esempio 17 (estrazione senza gas)

Si opera come nell'esempio 8 ma senza inserire gas. Il materiale estruso viene pellettizzato per

produrre granuli

Sui granuli si misura IV, melt strength (in reometro Gottfert Rheotens operando a 290°C con velocità del pistone di 0,2 mm/sec e dimensione della testa 2 mm) ed il tempo (in secondi) necessario per coprire una distanza di 10 cm al polimero fuso a 290°C uscente dal capillare del reometro (hanging time).

La viscosità intrinseca risultante è pari a 0,801 dl/g, la melt strength pari a 76cN e hanging time 38 sec.

ESEMPIO 1 (di confronto)

Si opera come nell'esempio 8 ma con la sola differenza che viene alimentato in estrusore il PET utilizzato nell'esempio 17 ed i componenti del masterbatch impiegato nell'esempio 17, non previamente macinati e miscelati in turbomixer.

Sui granuli si misura IV, melt strength (in reometro Gottfert Rheotens operando a 290°C con velocità del pistone di 0,2 mm/sec e dimensione della testa 2 mm) ed il tempo (in secondi) necessario per coprire una distanza di 10 cm al polimero fuso a 290°C uscente dal capillare del reometro (hanging time).

La viscosità intrinseca risultante è pari a 0,711 dl/g, la melt strength pari a 46cN e hanging time 18 sec.

Tabella

Proprietà degli espansi di cui agli esempi 6-16

Esempi	Espanso foglia	Densità (g/cm ³)	Dimensione media celle (µm)	Spessore (mm)	Cristallizzazione %			
6		0.320	60	2.2	9			
7		0.180	72	2.3	10			
8		0.112	69	2.7	11			
9		0.121	119	2.3	9			
10		0.121	134	2.1	11			
11		0.111	145	2.0	12			
12		0.136	121	2.5	13			
Esempi	Espanso pannello	Densità (g/cm ³)	Dimensione media celle (µm)	Spessore (mm)	Cristallizzazione %	Compres-sione (MPa)	Taglio (MPa)	AB %
13		0.098	137	25	28	1.6	1.4	6.2
14		0.101	152	25	26	1.5	1.3	5

Esempi	Espanso foglia	Densità (g/cm ³)	Dimensione media		Spessore (mm)	Cristallizzazione %		
			celle (µm)					
15		0.092	121	27	27	1.2	1.2	4.9
16		0.099	133	26	28	1.29	1.3	5.4

Rivendicazioni

1. Masterbatch comprendente una resina poliestere aromatica, una poliolefina ed un composto polifunzionale scelto tra le dianidridi di acidi tetracarbossilici e i composti poliepossidici, in cui il poliestere ed il composto polifunzionale sono omogeneamente dispersi in una matrice poliolefinica in forma di particelle con dimensione media inferiore a 800 μm .

2. Un masterbatch secondo la rivendicazione 1 in cui più dell'80% delle particelle del poliestere e del composto polifunzionale hanno dimensioni inferiori a 200 μm .

3. Un masterbatch secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il poliestere aromatico è polietilentereftalato o sui copolimeri in cui fino al 20% delle unità ripetenti derivano da acido isoftalico, e la viscosità intrinseca del poliestere e dei copolimeri è 0,6-8 dl/g.

4. Un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui la poliolefina è presente in quantità di 25-85% in peso, il poliestere di 10-50% in peso ed il composto polifunzionale in quantità da 5 a 25% in peso.

5. Un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni da 1 a 4 in cui il composto polifunzionale è dianidride pirromellitica e la poliolefina ed il poliestere sono presenti ognuno in quantità di 40-45 % in peso.

6. Un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni da 1 a 4 in cui il composto poliepossidico è il diglicidil etero di 2,2-bis (4-idrossifenilpropano).

7. Un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui la poliolefina è LLDPE, LDPE, HDPE, polipropilene e copolimeri del propilene con proporzioni minori di etilene.

8. Un masterbatch secondo la rivendicazione 7 in cui le poliolefine hanno MFI da 0,5 a 20

9. Un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni 1-7 precedenti in cui è presente uno stabilizzante per poliolefine in concentrazione da 0,1% a 5% in peso.

10. Un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni 1-9 precedenti, in cui è presente un nucleante scelto tra politetrafluoroetilene e perfluorocloropolietilene aventi superficie specifica da 2 a 20 m^2/g , in quantità da 0,01 a 5% in peso.

11. Un procedimento per la preparazione del masterbatch secondo le rivendicazioni da 1 a 10 in cui i componenti del masterbatch vengono macinati ad ottenere dimensione media delle particelle inferiore a $800\ \mu\text{m}$ e la polvere dei componenti così ottenuta viene intimamente miscelata prima di essere alimentata in estrusore.

12. Un procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la miscela dei componenti del masterbatch viene estrusa a temperature inferiori a 220°C .

13. Un procedimento secondo la rivendicazione 11 o 12 precedenti, in cui l'estrusione viene effettuata a temperature tra 160 e 200°C .

14. Un procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni precedenti 12-13, in cui l'estrusione viene effettuata a temperature di almeno 60°C inferiori alla temperatura di fusione del poliestere.

15. Un processo per la preparazione di manufatti in poliestere espanso in cui il poliestere di partenza viene miscelato in estrusore con un masterbatch secondo ognuna delle rivendicazioni 1-10 precedenti, in quantità da 1 a 20% sul peso totale della miscela poliestere-masterbatch.

16. Un processo secondo la rivendicazione 15 in cui il poliestere utilizzato per la preparazione del materiale espanso è un poliestere di riciclo, proveniente dal circuito del post-consumo, avente I.V. da 0,5 a 1,0 dl/g.

17. Un processo secondo la rivendicazione 15 o 16 in cui il materiale espanso è sotto forma di lastra piana con spessore da 2 a 100 mm, avente densità tra 4 e $400\ \text{kg/m}^3$, ottenuta impiegando una testa piana o multifora.

18. Un processo secondo la rivendicazione 17 in cui le lastre piane hanno cristallinità maggiore del 20%.

19. Lastre piane secondo la rivendicazione 17 o 18 aventi densità maggiore di $100\ \text{kg/m}^3$ e resistenza a compressione maggiore di 0,4 MPa.

20. Lastre piane secondo ognuna delle rivendicazioni 17-19 aventi resistenza allo sforzo di taglio maggiore di 0,2 MPa e allungamento allo sforzo di taglio compreso tra 0,2 e 30%.