



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1100075-9 A2**

(22) Data de Depósito: 12/01/2011
(43) Data da Publicação: 28/08/2012
(RPI 2173)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 5/053
C08K 5/092
C08J 3/22

(54) Título: LOTES MESTRES DE ALTA CONCENTRAÇÃO COMPREENDIDOS DE COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS PARA PROCESSO DE EXPANSÃO DE POLIÉSTER

(30) Prioridade Unionista: 12/01/2010 EP 10150497.5

(73) Titular(es): Armacell Enterprise Gmbh

(72) Inventor(es): Jie Li

(57) Resumo: LOTES MESTRES DE ALTA CONCENTRAÇÃO COMPREENDIDOS DE COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS PARA PROCESSO DE EXPANSÃO DE POLIÉSTER. A composição e a preparação de lotes mestres altamente concentrados multifuncionais para a produção de materiais expandidos de poliésteres aromáticos são reveladas na presente invenção. O lote mestre é composto de uma cera termoplástica tendo uma temperatura de amolecimento Vicat não superior a 100°C e uma porcentagem alta de um composto multifuncional, em que a preparação é caracterizada por: a) um processo de baixa temperatura com uma temperatura de lote mestre inferior a 100°C antes do resfriamento e b) resfriamento sem contato da mistura com água durante todo o processo. O lote mestre altamente concentrado pode ser aplicado na produção de materiais expandidos de poliéster.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **"LOTES MESTRES DE ALTA CONCENTRAÇÃO COMPREENDIDOS DE COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS PARA PROCESSO DE EXPANSÃO DE POLIÉSTER"**.

Antecedentes da Técnica

5

A formação de espuma de poliéster é mais uma nova tecnologia, que é hoje cada vez mais praticada usando uma extrusão reativa compreendendo a melhoria ou aumento do peso molecular e viscosidade extensional de resinas de poliéster aromáticas durante o processo de extrusão. Assim, somente um número limitado de técnica anterior pode ser encontrado. A técnica anterior limitada até hoje divulgou a aplicação de extensores de cadeia, tais como dianidridos tetracarboxílicos multifuncionais, para a melhoria de resinas de poliéster.

10

15

A invenção [1], por exemplo, divulgou dianidrido tetracarboxílico do tipo extensores de cadeia em combinação com um antioxidante compreendendo grupos finais fenólicos estericamente impedidos, adição de uma oxazolina na dita mistura e aplicação de tais composições.

20

Para reduzir ou eliminar os problemas de instabilidade da dita extrusão de espuma reativa, o uso de um concentrado (lote mestre) recomendado, por exemplo, por [1-5], obtido através de mistura do fundido do composto extensor de cadeia/ramificador multifuncional contendo dianidrido

tetracarboxílico e um polímero veicular, é mais preferido. O concentrado é então misturado em determinados níveis com o poliéster em uma extrusora (de preferência uma extrusora de fuso duplo) para ter uma resina de poliéster aromática espumada em um processo estável.

O ponto de fusão de alguns ingredientes extensores de cadeia aplicados é, porém, menor do que os materiais veiculares ou abaixo/dentro da faixa de temperatura do processo de preparação. Uma lista desses ingredientes utilizados nos exemplos de [1-5], é indicada na Tabela 1.

Tabela 1: Ponto de fusão dos ingredientes

Ingrediente	Ponto de fusão (°C)
PMDA	286,0 a 287,5
Irganox 1330/Ethanox 330	240,0 a 245,0
Irganox 1010	110,0 a 125,0
1,3-PBO	145,0 a 147,0

Devido ao fato de que os ingredientes já devem estar pelo menos parcialmente, fundidos no processo de preparação de concentrados, a produção de tais lotes mestres é difícil, senão impossível. A eficiência dos concentrados obtidos pode ser prejudicada por causa da reação química indesejada durante a produção dos ditos concentrados. Por outro lado, a escolha de materiais veiculares inadequados

pode levar a problemas ou até mesmo a interrupção de uma produção de extrusão de espuma reativa. O exemplo [2] revelou um concentrado composto por PET como material veicular e dianidrido piromelítico como o composto multifuncional, que é usado no processo de extrusão reativa de formação de espuma PET. O concentrado é obtido pela mistura de PMDA em PET fundido a temperaturas tão altas quanto 280 a 300 ° C, enquanto a ramificação molecular de PET e a formação do gel ocorrem durante este processo de mistura do material fundido. A alta temperatura de processamento necessária para a composição dos ingredientes pode resultar em sublimação do PMDA na cabeça da extrusora. Tais problemas causam um processo de formação de espuma instável e qualidade de espuma inconsistente.

A aplicação do PC como material veicular, como descrito em [4], leva semelhantemente aos problemas acima: ocorre uma ramificação molecular de policarbonato e formação gel. Uma sublimação do PMDA causada pela alta temperatura de processamento e, adicionalmente, por problemas de fixação do PC é inevitável na cabeça da extrusora. Foi constatado que um concentrado contendo PC como material de suporte não é capaz de fornecer um processo de espumação continuamente estável. Além disso, a

estrutura celular de produtos de espuma produzidos é na maior parte não-uniforme.

Outro tipo de lote mestre é obtido de acordo com [3], através da mistura do material fundido de 1 a cerca de 50% em peso de anidridos carboxílicos multifuncionais em 50 a 99% em peso de poliolefina fundida. O concentrado é posteriormente aplicado no processo de formação de espuma de poliéster a uma temperatura elevada (280 a 300 °C), em que a poliolefina tende a se degradar. No pior dos casos, a degradação de poliolefina causa um dramático decréscimo de resistência do material fundido e/ou diminuição da pressão na extrusora e no molde, de modo que o agente de sopro não possa permanecer no fundido de poliéster e não é possível a formação de espuma. Os relativamente baixos amolecimento e ponto de fusão da poliolefina (LDPE utilizado nos exemplos de [3], por exemplo, tem um ponto de fusão em torno de 110 °C) e a temperatura relativamente elevada de secagem do PET (normalmente a uma temperatura de 110 a 165 °C) pode não garantir um processo de espumação estável e contínuo:

- 1) Secagem deste lote mestre contendo alta porcentagem de poliolefina não é fácil devido à viscosidade e problemas de ponte causados pelo baixo ponto de amolecimento da poliolefina e
- 2) Um contato direto do PET seco com o dito concentrado antes da zona de fusão amaciar e até mesmo

fundir o concentrado, resultando no bloqueio do alimentador, tremonha ou até mesmo a zona de alimentação da extrusora, seguido por um processo instável ou até mesmo uma interrupção da produção de extrusão. Além disso, devido a uma fraca compatibilidade entre a poliolefina e o poliéster, um processo instável de formação de espuma e estrutura de células não-homogênea resulta de uma fraca dispersão do ingrediente e possíveis sítios de nucleação ativos dentro do fundido de poliéster.

Como descrito pela invenção [5], polietileno e PET são empregados como materiais veiculares que, na forma de pós, são misturados com extensores de cadeia, como PMDA, Irganox 1010 e Polymist F5A e granulados por extrusão em um ajuste de temperatura de 180 °C. As fitas fundidas são resfriadas em água antes de granular. Em caso de granulação sob a água, o ajuste de temperatura de um molde de fita deve ser muito superior a 180 °C para evitar o congelamento do molde. Além da tendência de degradação no processo de formação de espuma do poliéster, a uma temperatura elevada (280 a 300°C), granulados do lote mestre preparados de acordo com [5] têm contato com a água durante o processo de resfriamento, enquanto que o PMDA altamente higroscópico, pode absorver e reagir com água. Esta é uma desvantagem comum de [1-5] e reduz a eficácia do referido lote mestre

em aplicações posteriores. Além disso, não é vantajoso aplicar o processo de preparação descrito em [5] para concentrado de extensão de cadeia, contendo um estabilizador de processo Irganox 1010 a 180 °C, pois nesta
5 temperatura, Irganox 1010 pode já ter sido consumido no processo de preparação, possivelmente resultando em uma estabilização térmica insuficiente de polietileno ou poliéster durante o processo final de formação de espuma.

No caso de poliésteres de pós-consumo, que exigem a
10 adição de um concentrado extensor de cadeia em uma quantidade muito maior, a quantidade aumentada de polietileno na formulação tende a um maior potencial de degradação, diminuição da pressão e, portanto, instabilidade do processo durante o processo da espuma.

O superaquecimento local das misturas, o consumo de
15 ingredientes multifuncionais, absorção de água ou até mesmo uma reação dos aditivos higroscópicos com água, reação de extensão de cadeia em um processo de preparação, e uma degradação potencial de materiais veiculares em um processo
20 de expansão final são considerados problemas e desvantagens das invenções acima.

O objetivo da invenção atual é resolver/eliminar tais problemas através do desenvolvimento de um novo tipo de lote mestre em uma concentração muito elevada de compostos

multifuncionais atuando como extensores/ramificadores de cadeia, enquanto um processo de preparação a temperaturas estabelecidas inferiores a 100°C deve ser implementado em combinação com um resfriamento isento de água. O novo
5 concentrado deve ser capaz de realizar um processo estável de expansão consistindo de uma cadeia de processo desde a secagem até a extrusão e para permitir uma produção em massa de materiais expandidos de poliésteres com propriedades uniformes e consistentes.

10

Descrição da Invenção

15

20

Na invenção atual, verificou-se que é possível obter um lote mestre em uma concentração muito elevada (até 97% em peso) dos ingredientes o que, no entanto, surpreendentemente permite um processo de formação de
15 espuma estável, sem os problemas mencionados antes e pode ser usado para produzir materiais expandidos de poliésteres aromáticos e misturas de poliéster com células finas, homogêneas, consistentes e fechadas. O lote mestre altamente concentrado é preparado em um processo que
20 compreende misturar um composto extensor de cadeia multifuncional e uma cera termoplástica, compactar e granular a mistura na faixa de amolecimento da cera e resfriar os granulados dos altamente concentrados através

de uma linha de resfriamento vibratória sem qualquer contato direto com a água.

O altamente concentrado é composto de: 1) 2 a 20% em peso, de preferência 3 a 10% em peso de uma cera termoplástica com uma temperatura de amolecimento Vicat não superior a 100°C (A50 (50 °C/h 10N) de acordo com a norma ISO 306 e selecionado de um ou uma mistura de copolímeros de etileno-acrilato polar, copolímeros de etileno acetato de vinila ou poliolefinas e 2) até 97% em peso de um composto multifuncional compreendendo um dos ingredientes extensores de cadeia ou a mistura destes e 3) estabilizador térmico/antioxidativo, em que a cera e os aditivos, todos na forma de um pó com um tamanho de partícula inferior a 500 μm em média (de acordo com a DIN EN ISO 4610), de preferência abaixo de 200 μm são compactados para o lote mestre.

O processo de preparação do concentrado consiste basicamente de três etapas: 1) mistura dos aditivos e da cera, a uma velocidade de rotação superior a 200 rpm e, por pelo menos 5 minutos, por meio de um misturador de alta velocidade equipado com elementos de mistura estáticos, 2) compactação da mistura a uma temperatura de mistura inferior a 100 °C, compactando pós através de um molde com múltiplos orifícios por meio de uma prensa de trituração de

tacho como a de [6] para formar os pós nas fitas sem extremidades, que depois são cortadas com o comprimento de partícula desejado usando facas giratórias e 3) resfriamento dos péletes com a ajuda de uma linha de resfriamento vibratória equipada com câmaras múltiplas, que são temperados pela água de resfriamento, enquanto os péletes são transportados de uma câmara para outra através do movimento de vibração. Durante todo o processo de compactação e resfriamento, os grânulos do lote mestre altamente concentrado não têm contato direto com a água.

A prensa de trituração de tacho para comprimir materiais em pó e em massa para formar péletes como os que são revelados em [6] foi aplicada nesta invenção, esse tipo de prensa sendo amplamente utilizado na indústria química e farmacêutica. Tal prensa de trituração de tacho tem molde perfurado em que os pós a serem pressionados podem ser montados. Uma prensa com uma grande câmara de peletização evita o bloqueio e a formação de ponte dos pós. Além disso, é fornecida uma cabeça trituradora de tacho com normalmente 2 cilindros trituradores de tacho que podem ser conduzidos para girar com relação ao molde por meio de um motor. Os cilindros trituradores de tacho rolam no molde com múltiplos orifícios, mas a precisa velocidade de rotação sendo definida por meio de motores de tal forma que não

haja nenhum movimento de deslizamento entre os cilindros trituradores de tacho e o molde, mas um movimento de deslizamento avançado ou retardado desejado é conseguido. A prensa de trituração de tacho não é aquecida, a temperatura da mistura medida normalmente no molde com múltiplos orifícios é gerada pela compressão e atrito entre a mistura, cilindros e multiorifícios.

A homogeneidade dos ingredientes no interior dos grânulos de concentrado é determinada pelo processo de mistura altamente crucial, enquanto que a velocidade de rotação e o tempo de mistura são um dos importantes fatores de influência. A velocidade do rotor de mais de 200 rpm, de preferência maior do que 500 rpm, em média, é necessária por pelo menos 5 minutos de duração da mistura.

Após a mistura, a mistura de pó é alimentada na prensa de trituração de tacho por gravidade. A adesão dos ingredientes no concentrado compactado é fornecida por meio da seleção da quantidade de cera termoplástica, velocidade do cilindro, intervalo entre cilindros e molde com múltiplos orifícios e a configuração dos furos (diâmetro e altura). As condições de processo influenciam a adesão na forma de temperatura do produto compactado durante o processo de compactação-peletização: Uma maior temperatura do lote mestre compactado indica uma melhor adesão. Foi

constatado que um concentrado que seja fornecido com 2 a 20% em peso, de preferência 3 a 10 % em peso de cera e compactado-peletizado a uma temperatura de produto medida de 60 a 80°C permite que uma extrusão reativa estável produza um material de poliéster espumado com estrutura celular fina e uniforme. Foi verificado que, dependendo do tamanho de uma prensa de trituração de tacho, a aplicação de um molde com múltiplos orifícios com configuração furada, com diâmetro de cerca de 3 mm e comprimento de 10 a 20mm, uma intervalo de cilindros de 0,5 a 1,5 mm e uma velocidade de cilindro lenta de 0,5 a 0,8 m/s para um diâmetro de rolo de 130 mm pode atingir uma adesão dos ingredientes adequada.

Uma extrusão de espuma satisfatória e estável pode ser alcançada se o lote mestre altamente concentrado for alimentado na extrusora e transportado para a zona de alimentação na forma de grânulos. Uma distribuição eficaz da dispersão e uma posterior mistura distributiva do concentrado na resina, contribuindo para um processo de extrusão estável, é implementada pela trituração dos grânulos concentrados até pó já na zona de compressão de uma extrusora e distribuindo o pó através da hélice giratória. Uma fraca adesão dos ingredientes no concentrado leva a uma trituração muito precoce dos peletes

durante o processo de embalagem, transporte ou secagem. Uma adesão muito forte tende ao potencial que o concentrado ainda existe na forma de grânulos na zona de compressão da extrusora, resultando em uma homogeneidade insuficiente de ingredientes extensores de cadeia e, portanto, num processo de expansão instável.

Também foi descoberto que o tamanho da partícula afeta a estabilidade do processo da mesma forma: Um tamanho de partícula grande é desvantajoso devido a um efeito de mistura dispersivo fraco em uma extrusora de formação. O tamanho das partículas do concentrado de preferência varia abaixo de 3 milímetros, em especial, de preferência de 1 a 3 mm.

Devido à alta concentração de ingredientes no lote mestre, um alimentador preciso é necessário para dosar a pequena quantidade do dito lote mestre na extrusora. Outra modalidade da composição de lote mestre é adicionar de 10 a 85 por cento em peso, de preferência de 30 a 60 por cento em peso de uma resina termoplástica de temperatura elevada (HT) na forma de pó na formulação para uma mistura dispersiva melhorada dos aditivos no processo de expansão. O termoplástico de alta temperatura (HT) é selecionado a partir de uma das resinas termoplásticas ou suas misturas, tendo 1) um ponto de fusão não inferior a 200°C para o

polímero cristalino ou 2) uma temperatura de transição de vidro não inferior a 140°C para os polímeros amorfos. Além disso, os termoplásticos HT que são preferencialmente poliéster ou compatíveis com poliéster precisam ser completamente derretidos até 300°C. Os termoplásticos de alta temperatura preferenciais são poliésteres aromáticos, particularmente de preferência PET, PBT ou PEN tendo uma viscosidade intrínseca de 0,4 a 1,4 dL/g. A adição de uma resina termoplástica HT não prejudica o processo de secagem, alimentação ou expansão, mas é vantajoso para a distribuição de aditivos no poliéster fundido no processo final de expansão, uma vez que uma maior quantidade de lote mestre precisa ser alimentada no equipamento de processamento.

Além disso, o conteúdo da cera termoplástica pode ser aumentado em até 60% em peso ou até mais para uma melhor mistura dispersiva dos aditivos no processo de expansão. Neste caso, uma cera com uma temperatura de amolecimento maior (70°C a 110°C) é preferida para uma secagem ainda possível em uma temperatura acima de 65°C, por exemplo. A escolha do molde com múltiplos orifícios, o ajuste do intervalo dos cilindros e a velocidade do cilindro precisam ser ajustados devido ao maior conteúdo de cera. A adesão dos ingredientes no lote mestre é muito maior do que em um

alto concentrado com um teor muito mais baixo da cera. A maior adesão não piora a distribuição dos aditivos na resina de poliéster durante o processo de expansão final, porque a concentração dos ingredientes não é mais tão alta quanto o lote mestre com menor conteúdo de cera.

A vantagem extremamente óbvia de usar o procedimento acima para preparar o lote mestre altamente concentrado está ligada ao fato de que o concentrado é produzido em temperaturas muito baixas, em que nenhum ingrediente único é fundido ou consumido. A maioria dos aditivos, mesmo com um ponto de fusão muito baixo, pode ser preparado para um lote mestre sem sofrer perda de eficácia. Outra vantagem desse procedimento é baseada no processo de resfriamento em que os ingredientes higroscópicos como PMDA não têm contato com água. Este benefício melhora ainda mais a eficácia dos ingredientes extensores de cadeia, e a secagem do dito concentrado também é mais fácil: nenhuma nova secagem após o resfriamento é necessária.

O torque de uma mistura contendo poliéster e certa quantidade da formulação de lote mestre foi medido por 20 minutos através de um misturador Haake a uma velocidade de rotação da lâmina de 50 rpm e uma temperatura de ajuste de 280°C. A comparação da medição de torque com a mesma composição da mistura, antes e após o processo de

granulação compacto confirmou que não havia quase nenhuma mudança na eficácia do composto multifuncional após o processo de preparação.

5 Devido à pequena quantidade de polímero termoplástico agindo como cera, o ponto de fusão total ou temperatura de amolecimento do dito lote mestre altamente concentrado é alto o suficiente, de modo que sua pré-secagem pode ocorrer a 80°C e não se espera nenhum amolecimento ou formação de ponte em uma estação de alimentação ou dentro de uma
10 extrusora de formação de espuma. Uma possível degradação da cera termoplástica, que pode ocorrer no processo de formação de espuma de poliéster em altas temperaturas (280 a 300°C), não levaria à piora da força de fusão e uma diminuição de pressão dramática em uma linha de extrusão,
15 nem prejudicaria a formação de espuma, uma vez que uma pequena quantidade de cera é quase negligenciável na composição final de formação de espuma. Isso é particularmente benéfico no caso de reprocessamento de poliéster pós-consumo, o que exige a aplicação de
20 ingredientes extensores de cadeia em uma quantidade muito maior do que o processamento de uma resina virgem.

Além disso, o lote mestre altamente concentrado, particularmente utilizado em uma produção de expansão de massa, oferece benefícios comerciais de redução de custos

em logística, processo de preparação, transporte, procedimento de estocagem e secagem, etc. pela razão de que ele é aplicado para um processo de expansão em uma quantidade muito pequena.

5

O composto multifuncional usado na invenção atual é compreendido de um ou mais ingredientes extensores/ramificadores de cadeia preferivelmente selecionados de um grupo consistindo de dianidrido tetracarboxílico, poliepóxidos, oxazolinas, oxazinas, acil-
10 lactamas e antioxidante compreendendo grupos de extremidade fenólica estericamente impedidos ou suas misturas.

15

O mais importante composto extensor de cadeia multifuncional utilizado nesta invenção consiste de dianidrido tetra ou policarboxílico selecionado de um grupo
15 com pelo menos dois anidridos por molécula como dianidrido piromelítico, dianidrido benzofenona, dianidrido 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, dianidrido do ácido 3,3',4,4' bifeniltetracarboxílico, dianidrido bis(3,4-dicarboxifenil)éter, dianidrido bis(3,4-dicarboxifenil)tioéter,
20 dianidrido bisfenol A biséter, dianidrido 2,2-bis(3,4-dicarboxilfenil)hexafluoropropano, dianidrido do ácido 2,3,6,7-naftaleno-tetracarboxílico, dianidrido bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, dianidrido do ácido 1,2,5,6-naftaleno-tetracarboxílico, dianidrido do

ácido 2,2',3,3'-bifeniltetracarboxílico, dianidrido de hidroquinona biséster, dianidrido bis(3,4-dicarboxifenil)sulfóxido, dianidrido do ácido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico e misturas dos mesmos.

5 Dianidridos tetracarboxílicos preferidos são aqueles contendo anéis aromáticos.

Dianidridos tetracarboxílicos particularmente preferidos são dianidrido piromelítico, dianidrido do ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico e suas misturas.

10 O dianidrido tetracarboxílico mais preferido é o dianidrido piromelítico (PMDA). Outros compostos multifuncionais importantes são os poliepóxidos tendo pelo menos dois grupos epóxi por molécula. Poliepóxidos típicos

15 são compostos diepóxi, éter etilenoglicol diglicidílico, éter de polietileno glicol diglicidílico, éter de propileno glicol diglicidílico, éter de polipropileno glicol diglicidílico, éter de politetrametileno glicol diglicidílico, éter de glicerol diglicidílico, ftalato diglicidílico, tereftalato diglicidílico, diepóxido

20 dicitlopentadieno, 3,4-epóxi-6-metilcicloexil-3,4-epóxi-6-metilcicloexanocarboxilato, 3,4-epoxicicloexil-3,4-epoxicicloexanocarboxilato e diepóxido vinilcicloexano, etc.

Na invenção [1], verificou-se que o antioxidante compreendendo grupos finais fenólicos estericamente impedidos em combinação com um dianidrido tetracarboxílico leva a um aumento significativo de peso molecular de poliéster durante o aquecimento e processo de mistura, uma vez que tal mistura também aumentou a viscosidade extensional do poliéster consideravelmente. Portanto, um antioxidante primário, tal como um antioxidante fenólico estericamente impedido: 4-((3,5-bis((4-hidróxi-3,5-diterc-butil-fenil)metil)-2,4,6-trimetil-fenil)metil)-2,6-diterc-butil-fenol, um éster do ácido hidroxifenilalquilfosfônico estericamente impedido ou meio éster é também aplicado em combinação com dianidridos tetacarboxílicos na presente invenção.

Além dos antioxidantes acima mencionados, antioxidantes fenólicos estericamente impedidos particularmente adequados selecionados do grupo dos chamados antioxidantes primários incluem, por exemplo: pentaeritritol tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato), tiodietileno bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato], octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, N,N'-hexano-1,6-diilbis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)),

1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona.

Antioxidante fenólico estericamente impedido particularmente preferido é selecionado a partir dos grupos de propionato e hidroxibenzila como: 4-((3,5-bis((4-hidróxi-3,5-diterc-butil-fenil)metil)-2,4,6-trimetil-fenil)metil)-2,6-diterc-butil-fenol ou bis(monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxilbenzil)fosfonato) de cálcio.

Além disso, uma oxazolina para melhorar ainda mais a capacidade de formação de espuma dos poliésteres também pode ser composta na receita do composto multifuncional compreendendo uma mistura de antioxidantes fenólicos estericamente impedidos e dianidrido tetracarboxílico. Misturas de oxazolinas diferentes podem ser aplicadas nas receitas de concentrado. Oxazolina preferida é a monooxazolina, por exemplo, 2-, 3- ou 4-oxazolina, bem como bisoxazolina. Bisoxazolina particularmente preferida é 1,3-fenil bisoxazolina e 1,4-fenil bisoxazolina. Trioxazolina pode ser alternativamente integrada na receita dos ditos concentrados.

A cera termoplástica utilizada no lote mestre altamente concentrado consiste de 2 a 20% em peso, de preferência 3 a 10% em peso de um polímero termoplástico na forma de pó selecionado dos copolímeros de etileno-acrilato

polares, copolímeros de etileno acetato de vinila ou poliolefinas.

5 Copolímeros de etileno-acrilato preferidos são selecionados a partir de acrilato de etileno butila (*ethylene butyl acrylate* - EBA), acrilato de etileno etila (*ethylene ethyl acrylate* - EEA), acrilato de etileno metila (*ethylene methyl acrylate* - EMA), terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico (*ethylene/acrylic Ester/maleic anhydride terpolymer* - EEAMA) ou uma mistura
10 destes. Um copolímero de etileno-acrilato que compreende o conteúdo de acrilato de 3 a 50% em peso e que tem um índice de fluidez do material fundido de 0,1 a 200 g/10min a 190°C/2.16 Kg (de acordo com a norma ISO 1133) é reivindicado como uma cera na presente invenção.

15 Um copolímero de etileno acetato de vinila é preferivelmente selecionado do copolímero de acetato que compreende acetato de vinila de 3 a 50% em peso e tendo um índice de fluidez do material fundido de 0,1 a 200 g/10min a 190°C/2,16 Kg (de acordo com a norma ISO 1133).

20 Poliolefinas preferidas são preferivelmente selecionadas a partir de polietileno de baixa densidade (*low density polyethylene* - LDPE) com um índice de fluidez do material fundido variando de 0,1 a 200 g/10min a 190°C/2,16 Kg (de acordo com a norma ISO 1133).

Em um processo de expansão, como os processos de extrusão reativos para produzir espumas celulares de baixa densidade, uma quantidade de concentrado que não contém resina termoplástica HT de 0,1 a 3%, preferivelmente entre 0,2 e 1% em peso da mistura compreendendo o concentrado e a resina de poliéster é aplicada, em que uma linha de extrusão é preferida, que consiste basicamente de uma extrusora, molde, equipamento de dosagem, injetor de gás, trocador de calor, misturador estático e molde. A linha de extrusão é acompanhada por equipamento à jusante como um extrator, cilindros transportadores com refrigeração a ar, unidade de corte, resfriamento e trituração e empacotamento adicional, etc. Todos os tipos de extrusoras de espuma podem ser utilizados para a extrusão da espuma reativa na invenção atual: extrusora de hélice única ou co-contragiratória de hélice dupla, linha de extrusão em tandem consistindo de uma extrusora principal (extrusora de hélice única ou dupla) e uma extrusora secundária/de hélice única de resfriamento.

No caso da formulação contendo um polímero termoplástico HT, o lote mestre em uma quantidade de 0,2 a 10% em peso, de preferência de 0,4 a 5 % em peso é adicionado na mistura da resina de poliéster no processo final.

Os agentes de sopro necessários para a expansão são geralmente selecionados de dióxido de carbono, nitrogênio, álcoois, cetonas, hidrocarbonetos, fluoridocarbonetos ou uma mistura dos mesmos.

5

O concentrado pode conter adicionalmente outros aditivos, tais como estabilizantes de processo/térmicos, fluorpolímeros, agentes de nucleação, estabilizadores de UV e retardadores de chama, etc. nas receitas. Retardadores de chama representativos são, por exemplo, compostos que liberam água ou halogenados, formadores de carvão (como contendo fósforo), compostos de liberação de água e formadores de carvão (como borato de zinco). Tipos nucleados comumente usados são talco, TiO_2 , MgO , $BaSO_4$, SiO_2 , Al_2O_3 , CDO, ZnO , terra de enchimento de mica, terra diatomácea ou semelhantes.

10

15

20

A aplicação dos ditos lotes mestres altamente concentrados pode ser observada em todos os processos de expansão de polímeros termoplásticos (por exemplo, moldagem por sopro, processo em lote, moldagem por injeção ou extrusão de chapas para termoformação), mas concentra-se principalmente na extrusão de espuma reativa para processar uma vasta gama de poliésteres aromáticos. O processo para a formação de poliésteres aromáticos é geralmente extrusão de espuma, em que os moldes de perfil, anulares, com múltiplos

orifícios e planos podem ser aplicados para formar um extrudado em uma forma requerida final.

5 Poliésteres aromáticos preferidos para a produção de produtos espumados celulares finais incluem os derivados de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido cicloexanodicarboxílico e similares ou os ésteres alquílicos. Particularmente preferido é o PET à base de DMT ou PTA com I.V. = cerca de 0,4 a 1,4 dL/g (de acordo com a norma ASTM 4603), incluindo 10 homo- e copolímero. Alternativamente, misturas de poliéster compostas de poliéster/poliiolefina (por exemplo, PET/LLDPE, PET/LDPE ou PET/PP), poliéster/poliéster (PET/PBT, PET/PEN, PET/PC), copolímero de poliéster/estireno (PET/SAN, PET/SEBS), poliéster/termoplásticos de temperatura elevada, 15 etc. podem ser processados com a ajuda dos altamente concentrados inventados.

Uma processamento de expansão de resinas de poliéster virgens ou materiais de poliéster pós-consumo em forma de grânulos, aglomerados, pós ou flocos também é possível 20 através da aplicação de qualquer um dos referidos lotes mestres altamente concentrados.

Exemplos da Invenção

Esta invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos dados para efeito ilustrativo e não deve ser considerada

como uma limitação da invenção ou do modo no qual ela possa ser praticada.

Exemplo 1

5 7 partes em peso de pó LDPE com tamanho de partícula =
200 a 250 μm em média e MFI = 7,5 g/10 min. a 190°C/2,16
Kg, 2 partes em peso de Irganox B 561 e 91 partes em peso
de PMDA foram misturados a 550 l/min por 5 minutos em um
misturador de alta velocidade. A mistura foi alimentada em
10 uma prensa de trituração de tacho de Kahl 14-175 e o
compacto foi granulado em grânulos, enquanto a prensa e os
parâmetros de processo foram:

Molde com múltiplos orifícios: diâmetro externo = 175
mm e área perfurada = 106 cm^2

15 Intervalo entre os cilindros e a placa de molde: 0,5
mm

Dimensão de ambos os cilindros: Diâmetro/largura =
130/29 mm

Velocidade de rotação de cada cilindro: 0,5 a 0,8 m/s

Temperatura de mistura: 55 a 70°C

20 Rendimento: 8 a 12 Kg/h.

Temperatura do resfriador: 25°C

Tempo de resfriamento: 1 a 5 min.

Os granulados com um tamanho de partícula inferior a 3
mm ainda tinham uma temperatura de 55 a 75°C antes de serem

transportados para a linha de refrigeração vibratória e foram resfriados para embalagem. Após o resfriamento, a mistura granulada foi embalada e vedada em uma bolsa revestida com alumínio.

5

Exemplo 2

O procedimento do Exemplo 1 foi repetido com a diferença de que 20 partes em peso de Irganox 1330 foram adicionadas, 73 ao invés de 91 partes em peso de PMDA e 5 partes em peso de EVA com um tamanho de partícula médio de 10 190 a 230 μm e MFI = 4g/10 min a 190°C/2,16 Kg em vez de 7 partes de peso de LDPE foram utilizados para o processo de preparação.

Exemplo 3

O procedimento do Exemplo 2 foi repetido com a 15 diferença de que 50 partes em peso de copolímero PET (I.V. = 0,76 dL/g e pelo menos 80% em peso de partículas inferiores a 200 μm) foram adicionadas, 23 ao invés de 73 partes em peso de PMDA e 5 partes em peso de EMA com um tamanho de partícula médio de 200 a 300 μm e MFI = 8g/10 20 min a 190°C/2,16 Kg em vez de EVA foram utilizados para o processo de preparação.

Exemplo 4

O procedimento do Exemplo 2 foi repetido com a diferença de que 10 partes em peso de 1,3-PBO foram adicionadas, 63 ao invés de 73 partes em peso de PMDA e 5 partes em peso de EAA com um tamanho de partícula médio de 400 μm e MFI = 7g/10 min a 190°C/2,16 Kg em vez de EVA foram utilizados para o processo de preparação.

Exemplo 5

Uma extrusora de hélice dupla co-giratória com diâmetro de hélice de ϕ 75mm e L/D = 32, seguido por um misturador estático e um molde de fita, foram aplicados. A ferramenta de formação foi um molde de fita consistindo de 74 orifícios distribuídos na área de saída de 67,5 x 35,5 mm. O extrudado de espuma foi submetido a uma calibração após deixar o molde da fita para ser moldado em uma placa retangular.

O copolímero PET (I.V. = 0.78 dL/g) foi seco a 165°C por 8h e o lote mestre de alta concentração do Exemplo 1 a 80°C por 8h. A resina PET, juntamente com 0,28 % em peso do lote mestre altamente concentrado e efetivamente 0,3 % em peso de um agente de nucleação, cada um em peso da produção total foi continuamente extrudado e espumado em uma produção de 40 Kg/h. A resina PET e os concentrados foram alimentados separadamente na extrusora de hélices gêmeas por unidades de dosagem individuais, enquanto uma unidade

de dosagem altamente precisa foi aplicada para alimentar o lote mestre multifuncional na extrusora. A mistura foi extrudada e uma livre expansão ocorreu com a ajuda de ciclopentano atuando como agente de sopro. Os parâmetros do processo estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do processo

Característica	Parâmetro
Temperatura da zona de alimentação (°C)	120 a 170
Temperatura da zona de fusão (°C)	280 a 285
Temperatura da zona de medição (°C)	275 a 285
Temperatura do misturador estático (°C)	265 a 280
Temperatura do molde (°C)	280 a 290
Produção do material fundido (Kg/h)	40
Injeção de gás (g/min)	17,5

O processo de extrusão foi estável e uma espuma PET produzida com uma estrutura celular fina e uniforme foi obtida com uma densidade de espuma de cerca de 100 Kg/m³.

A extrusão da espuma do Exemplo 6 foi repetida com a diferença de que o concentrado do Exemplo 2 em uma quantidade de 0,38% em vez do Exemplo 1 foi usado em peso da produção total. O processo de extrusão foi estável e uma
5 espuma PET extrudada com uma estrutura celular fina e uniforme foi obtida com uma densidade de espuma de cerca de 100 kg/m³.

Exemplo 7

A extrusão da espuma do Exemplo 6 foi repetida com a
10 diferença de que o concentrado do Exemplo 3 em uma quantidade de 1,1% em vez do Exemplo 1 foi usado em peso da produção total. O processo de extrusão foi estável e uma espuma PET extrudada com uma estrutura celular fina e uniforme foi obtida a uma densidade de espuma de cerca de
15 100 Kg/m³.

Exemplo 8

A extrusão da espuma do Exemplo 6 foi repetida com a diferença de que o concentrado do Exemplo 4 em uma quantidade de 0,40% em vez do Exemplo 1 foi usado em peso
20 da produção total. O processo de extrusão foi estável e uma espuma PET extrudada com uma estrutura celular fina e uniforme foi obtida a uma densidade de espuma de cerca de 100 Kg/m³.

Literatura

1. Li, J., et al., EP08016250 (2008)
2. Rotter, G.E., et al., US 5,288,764 (1993)
3. Kemani, K.C., et al., WO9509884 (1994)
4. Al Ghatta, H., et al., EP0801108 (1997)
5. Tabacchiera, A., EP 2009 043 A1 (2008)
6. N/A, DE 3806945 A1 (1989).

REIVINDICAÇÕES

1. Lote mestre de alta concentração **caracterizado pelo** fato de compreender 2 a 20% em peso de uma cera termoplástica tendo uma temperatura de amolecimento Vicat não superior a 100°C (A50 (50°C/h 10N), de acordo com ISO a norma 306) e um composto multifuncional selecionado de um dentre uma mistura de dianidrido tetracarboxílico, poliepóxido, oxazolinas, oxazinas, acil-lactamas e antioxidantes fenólicos estericamente impedidos, em que o lote mestre pode ser obtido por um processo que se caracteriza por a) um processo de baixa temperatura levando a uma temperatura do lote mestre inferior aos pontos de fusão do dito composto multifuncional antes do resfriamento e b) resfriamento sem contato da mistura com água durante todo o processo.

2. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de compreender ainda resinas termoplásticas de alta temperatura, preferivelmente em uma quantidade de 10 a 85 por cento em peso, particularmente preferivelmente 30 a 60 por cento do peso do lote mestre, e selecionadas a partir de uma das resinas termoplásticas ou suas misturas tendo 1) um ponto de fusão não inferior a 200°C por polímero cristalino ou 2) uma temperatura de

transição vítrea não inferior a 140°C para os polímeros amorfos.

3. Lote mestre, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** fato de compreender uma cera termoplástica preferivelmente selecionada de uma ou uma mistura de polímeros acrílicos, polímeros de acetato de vinila e poliolefinas.

4. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato de que os polímeros acrílicos são preferivelmente um copolímero de etileno-acrilato selecionado a partir de acrilato de etileno butila (EBA), acrilato de etileno etila (EEA), acrilato de etileno metil (EMA), terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico (EEAMA) ou uma mistura destes.

5. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato de que o copolímero de etileno-acrilato contém 3 a 50 por cento de conteúdo de acrilato, em peso do copolímero de etileno-acrilato e tem um índice de fluidez de material fundido de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 Kg.

6. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato de que os polímeros de acetato de vinila são preferivelmente um copolímero de acetato de etileno de vinila tendo de 3 a 50 por cento de teor de

acetato de vinila em peso do copolímero de etileno acetato de vinila e um índice de fluidez do material fundido de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 Kg.

7. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 3,
5 **caracterizado pelo** fato de que as poliolefinas são preferencialmente um polietileno que tem um índice de fluidez de material fundido de 0,1 a 200 g/10 min a 190°C/2,16 Kg.

8. Lote mestre, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** fato de compreender o composto multifuncional de preferência selecionado a partir de um dianidrido tetracarboxílico com 2 ou mais grupos de anidrido ácidos por molécula.

9. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 8,
15 **caracterizado pelo** fato de que o dianidrido tetracarboxílico é mais preferivelmente um dianidrido piromelítico (PMDA), em uma quantidade de 5 a 98 por cento, preferivelmente de 15 a 95 por cento em peso do lote mestre.

20 10. Lote mestre, de acordo com as reivindicações 8 e 9, **caracterizado pelo** fato de compreender ainda de 2 a 40 por cento em peso, de preferência 5 a 35 por cento em peso de um antioxidante fenólico estericamente impedido.

11. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de compreender de 2 a 40 por cento em peso, de preferência de 5 a 35 por cento em peso de uma oxazolina.

5 12. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que o antioxidante fenólico estericamente impedido é bis(monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxilbenzil)fosfonato) de cálcio ou 4-((3,5-bis((4-hidróxi-3,5-diterc-butil-fenil)metil)-2,4,6-trimetil-
10 fenil)metil)-2,6-diterc-butil-fenol.

13. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pelo** fato de que a oxazolina é uma monooxazolina ou bisoxazolina ou trioxazolina ou uma mistura destes, a bisoxazolina particularmente preferida
15 sendo selecionada de

- a. 1,3-fenil bisoxazolina (1,3-PBO) e
- b. 1,4-fenil bisoxazolina (1,4-PBO).

14. Lote mestre, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pelo** fato de que as resinas termoplásticas de
20 temperatura elevada são preferencialmente poliésteres ou compatíveis com poliésteres, em particular, de preferência selecionadas a partir de PET, PBT ou PEN tendo uma viscosidade intrínseca de 0,4 a 1,4 dL/g.

15. Lote mestre, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo** fato de compreender ainda um estabilizador térmico e/ou de processo selecionado a partir de um antioxidante secundário (preventivo) ou de uma mistura dos antioxidantes secundários e fenóis estericamente impedidos.

16. Processo para a preparação do lote mestre, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, **caracterizado pelo** fato de que a cera termoplástica e o composto multifuncional, todos na forma de pó, são homogeneamente misturados em um misturador e compactados-peletizados em grânulos usando uma prensa de trituração de tacho, enquanto a mistura compactada tem uma temperatura de 40 a 110°C antes do resfriamento.

17. Processo para a preparação do lote mestre, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo** fato de que a mistura fora da prensa de trituração de tacho é continuamente resfriada em uma linha de resfriador vibratório temperada a uma temperatura de ou abaixo de 30°C, enquanto que a mistura granulada não tem contato direto com a água.

18. Processo de expansão para a produção de um material **caracterizado pelo** fato de compreender poliésteres aromáticos, pela aplicação de qualquer uma das

reivindicações 1 a 15 em uma quantidade de 0,1 a 10%, de preferência entre 0,2 e 4% em peso da mistura, em que as resinas de poliéster a serem processadas são selecionadas a partir de um grupo composto de resina virgem, de pós-
5 consumo, reciclada ou uma mistura destas, sob a forma de grânulos, aglomerados, pós ou flocos.

19. Material expandido, de preferência um material celular espumado, **caracterizado pelo** fato de ser obtido pelo processo da reivindicação 18.

10 20. Artigos **caracterizados pelo** fato de conter o material expandido tal como definido na reivindicação 19.

Resumo da Patente de Invenção para: **"LOTES MESTRES DE ALTA
CONCENTRAÇÃO COMPREENDIDOS DE COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS
PARA PROCESSO DE EXPANSÃO DE POLIÉSTER"**.

5 A composição e a preparação de lotes mestres altamente
concentrados multifuncionais para a produção de materiais
expandidos de poliésteres aromáticos são reveladas na
presente invenção. O lote mestre é composto de uma cera
termoplástica tendo uma temperatura de amolecimento Vicat
10 não superior a 100°C e uma porcentagem alta de um composto
multifuncional, em que a preparação é caracterizada por: a)
um processo de baixa temperatura com uma temperatura de
lote mestre inferior a 100°C antes do resfriamento e b)
resfriamento sem contato da mistura com água durante todo o
15 processo. O lote mestre altamente concentrado pode ser
aplicado na produção de materiais expandidos de poliéster.