



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 188 329**

② Número de solicitud: 200002257

⑤ Int. Cl. 7: **C08J 3/12**

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **15.09.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2003**

Fecha de la concesión: **28.10.2004**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2004**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2004**

⑰ Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Ezquerro Sanz, Tiberio;  
Denchev, Zlatan;  
Sics, Igors y  
Nogales Ruiz, Aurora**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de preparación mediante molido criogénico de mezclas de poliésteres aromáticos con control del grado de transesterificación.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de preparación mediante molido criogénico de mezclas de poliésteres aromáticos con control del grado de transesterificación.

Se presenta un procedimiento para la preparación de mezclas de polímeros de policondensación como: poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliimidaz, polietercetonas y polímeros similares que son capaces de desarrollar reacciones de intercambio tendentes a formar copolímeros mediante transesterificación, transamidación, intercambio ester-amida u otro tipo de reacción de intercambio. El procedimiento permite la obtención de mezclas con un grado controlado de transesterificación, o de la reacción de intercambio relacionada, y consiste en: 1) Premezcla de los granulados iniciales de los polímeros de interés. 2) Molido criogénico de la premezcla. 3) Termomoldeo a presión en un molde deseado del polvo obtenido por molido criogénico y ulterior enfriamiento rápido para obtener un material amorfo.

ES 2 188 329 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento de preparación mediante molido criogénico de mezclas de poliésteres aromáticos con control del grado de transesterificación.

5 **2. Sector de la técnica**

Materiales poliméricos para aplicaciones de envasado de líquidos carbonatados, contenedores de alimentos.

10 **3. Estado de la técnica**

Los polímeros obtenidos mediante el procedimiento de policondensación son ampliamente empleados para la fabricación de libras, laminas delgadas y materiales para empaquetado. En muchos casos, las propiedades de un solo polímero no son capaces de satisfacer los requerimientos, a menudo contrapuestos, de la industria. Una de las posibles estrategias para el diseño de nuevos materiales para demandas específicas consiste en combinar mediante mezcla las propiedades de varios polímeros. Un ejemplo es el polietilentereftalato (PET) que es uno de los polímeros mas utilizados por la industria para la fabricación de envases [J. M. Barrales-Rienda, Revista de Plásticos Modernos, vol. 75, n.510, 638-649 (1998)]. Sin embargo este polímero presenta una temperatura de reblandecimiento entre 70-75°C y sus propiedades de barrera frente al agua y al dióxido de carbono no son las óptimas para el envasado de alimentos en caliente ni para el de bebidas tipo carbonatadas [J. M. Barrales-Rienda, Revista de Plásticos Modernos, vol. 75, n.510, 638-649 (1998)]. Polietilennaftalendicarboxilato (PEN), por el contrario, es un polímero con una temperatura de reblandecimiento aproximadamente 50°C superior a la del PET y con mejores propiedades de barrera frente al oxígeno y al dióxido de carbono [J. M. Barrales-Rienda, Revista de Plásticos Modernos, vol. 75, n.510, 638-649 (1998); L.M. Sherman, Plastics Technology, May 1995]. Sin embargo, los niveles de producción comercial del PEN hacen de él un material relativamente caro limitando, por tanto, una amplia aplicación del mismo. Esta es la razón por la cual las mezclas de PET y PEN presentan interés pues debido a que, en principio, permiten modelar las propiedades de las mezcla entre los límites de sus dos componentes (L.M. Sherman, Plastics Technology, May 1995). Cuando se mezclan estos dos polímeros a alta temperatura por encima del punto de fusión, es conocido que tienen lugar que tienen lugar una serie de reacciones químicas, llamadas de transesterificación, que producen un intercambio entre los segmentos de ambos componentes dando lugar, con el tiempo, a la formación de un copolímero (L.M. Sherman, Plastics Technology, May 1995). Desde un punto de vista industrial, las mezclas de PET y PEN se suelen preparar por mezcla en el estado fundido (290-300°C). Debido al tiempo de mezcla y a la utilización de cizalla, normalmente mediante un mezclador de doble husillo, es inevitable que las reacciones de transesterificación ocurran y que el material resultante sea siempre un copolímero.

40 **4. Descripción de la invención**

**4.1 Breve descripción de la invención**

La presente invención describe un método nuevo para preparación de películas de PET y PEN, que puede ser extendido también a otro tipo de polímeros policondensados, con un grado pequeño de transesterificación. El procedimiento permite la obtención de mezclas con un grado controlado de transesterificación, o de la reacción de intercambio relacionada, y consiste en: 1) Premezcla de los granulados iniciales de los polímeros de interés. 2) Molido criogénico de la premezcla. 3) Termomoldeo a presión en un molde deseado del polvo obtenido por molido criogénico y ulterior enfriamiento rápido para obtener un material amorfo.

El método contiene los siguientes pasos:

1. Mezcla de los granulados de los homopolímeros iniciales (PET y PEN por ejemplo) en concentraciones deseadas.
2. Molido criogénico: Molido a temperatura de nitrógeno líquido ( $196^{\circ}\text{C} < T < -180^{\circ}\text{C}$ ) del material preparado en el punto 1 para obtener un polvo fino con tamaño de partícula de 30-100 micras de la mezcla.
3. Termomoldeo a presión a temperatura por encima de los puntos de fusión de los homopolímeros ( $290-300^{\circ}\text{C}$ ) del polvo producido en el apartado 2 en un molde con la forma deseada. En este apartado se puede controlar la presión, la temperatura y el tiempo de prensado.

#### 4.2 Descripción detallada de la invención

1. Se mezclan a temperatura ambiente cantidades deseadas de los dos componentes PET y PEN. Normalmente estos materiales son servidos comercialmente en forma de granulados de aproximadamente 0.5 mm.
2. La mezcla resultante se transfiere a un molino criogénico de alta velocidad de giro como por ejemplo un "Pulverisette 14 de la compañía Pritsch de Alemania. Este molino esta equipado con un filtro con poros de 40 micras y opera a temperatura de nitrógeno líquido (aproximadamente  $-196^{\circ}\text{C} < T < -180^{\circ}\text{C}$ ) con una velocidad de giro de 20000 revoluciones por minuto.
3. El polvo resultante del proceso de molido se recoge un contenedor especial y se somete a secado en vacío a  $60^{\circ}\text{C}$  para eliminar el agua de condensación tras lo cual se almacena en un contenedor estanco para evitar la absorción de humedad del ambiente.
4. El polvo así obtenido se somete a termomoldeo a una temperatura de entre  $280^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$  durante 1-60 minutos a posteriormente es enfriado hasta alcanzar la temperatura ambiente rápidamente en aproximadamente 25 segundos permitiendo el paso de agua de refrigeración por las láminas de la prensa.

#### 5. Ejemplo de realización de la invención

Mediante el proceso descrito se ha realizado la mezcla de PET y PEN de la siguiente forma:

1. 192 gramos de PET en forma de gránulos fueron mezclados con 242 gramos de PEN también en forma de gránulos siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior.
2. El polvo resultante se transfirió a un molde de forma cuadrada (60x60x2 mm) y se introdujo en una prensa de termoplásticos (Collins) previamente calentada a  $300^{\circ}\text{C}$  y especialmente dotada con un elemento de refrigeración. La presión nominal de trabajo se mantuvo en  $50\text{ kg/cm}^2$  durante un tiempo de 60 segundos. Posteriormente se desconectó el calentamiento de las placas y se permitió el paso del agua de refrigeración por las mismas. De esta forma se obtienen películas delgadas (con espesor controlado) flexibles y transparentes lo que indica que el material resultante es esencialmente amorfo.
3. De forma similar se procedió a la fabricación de otros dos especímenes manteniendo la presión y la temperatura durante un tiempo de 10 y 35 minutos respectivamente.

La Fig. 1 muestra el resultado de un experimento de calorimetría diferencial de barrido (DSC-Perkin-Elmer DSC7) para las tres muestras. La muestra denominada 1 muestra dos temperaturas de reblandecimiento,  $T_g$  (indicadas por flechas) correspondientes a las del PET y PEN. Adicionalmente muestra dos picos de cristalización,  $T_c$ , y dos de fusión,  $T_m$ , también correspondientes a los homopolímeros PET y PEN. Los valores exactos se presentan tabulados en la tabla 1. En dicha tabla se ha recogido los valores tabulados para los homopolímeros individuales. La diferencia entre las temperaturas características de esta mezcla (muestra 1) y la de los correspondientes homopolímeros es cercano al error experimental (menor que el 2%) lo que indica que el grado de transesterificación de esta muestra es muy prácticamente nulo. La curva continua de la muestra 2 exhibe solo una temperatura de reblandecimiento situada entre los valores de los dos homopolímeros. Un tratamiento térmico de esta muestra por 6 horas a  $185^{\circ}\text{C}$  produce la aparición de dos picos de fusión en el intervalo de temperaturas  $180\text{-}210^{\circ}\text{C}$  (muestra 2, curva punteada). Este resultado es una indicación clara de que esta muestra es un copolímero compuesto de segmentos relativamente largos de PET y PEN. Por último, la muestra 3 muestra solo una temperatura de reblandecimiento y no mostró indicios de cristalización tras someterla a tratamientos térmicos. Este hecho indica que la muestra consiste en un copolímero de PET y PEN con bloques muy pequeños de cada componente y por tanto incapaces de cristalizar.

# ES 2 188 329 B1

TABLA 1

Tiempo de prensado y designación de muestra	$T_g^{PET}$ , °C	$T_g^{PEN}$ , °C	$T_m^{PET}$ , °C	$T_m^{PEN}$
PET-original	74.7	-	242.3	-
PEN-original	-	121.2	-	265.3
PET/PEN mezclas equimolares				
1 min. 300°C, Muestra 1	73.3	18,6	243.4	265.2
15 min. 300°C, Muestra 2	91.6(91.7)		-(199.6)	
35 min./300°C, Muestra 3	90.0(89.9)		-	

Nota: El valor entre paréntesis de la Muestra 22 han sido obtenidos tras tratamiento térmico a T=185°C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación mediante molido criogénico de mezclas de poliésteres aromáticos con control del grado de transesterificación **caracterizado** por los siguientes pasos: 1) Premezcla de los  
5 granulados iniciales de los polímeros de interés. 2) Molido criogénico de la premezcla. 3) Termomoldeo a presión en un molde deseado del polvo obtenido por molido criogénico y ulterior enfriamiento rápido para obtener un material amorfo.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque los polímeros pueden ser: poliésteres,  
10 poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliimidas, polietercetonas y polímeros similares que son capaces de desarrollar reacciones de intercambio tendentes a formar copolímeros mediante transesterificación, transamidación, intercambio ester-amida u otro tipo de reacción de intercambio.

3. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por los siguientes pasos:

15 a) Mezcla de los granulados de los homopolímeros iniciales (PET y PEN) en concentraciones deseadas.

b) Molido criogénico: Molido a temperatura de nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C} < T < -180^{\circ}\text{C}$ ) del material  
20 preparado en el punto (a) para obtener un polvo fino con tamaño de partícula de 30-100 micras de la mezcla.

c) Termomoldeo a presión a temperatura por encima de los puntos de fusión de los homopolímeros  
( $290-300^{\circ}\text{C}$ ) del polvo producido en el apartado (b) en un molde con la forma deseada. En este  
25 apartado se puede controlar la presión, la temperatura y el tiempo de prensado.

30

35

40

45

50

55

60

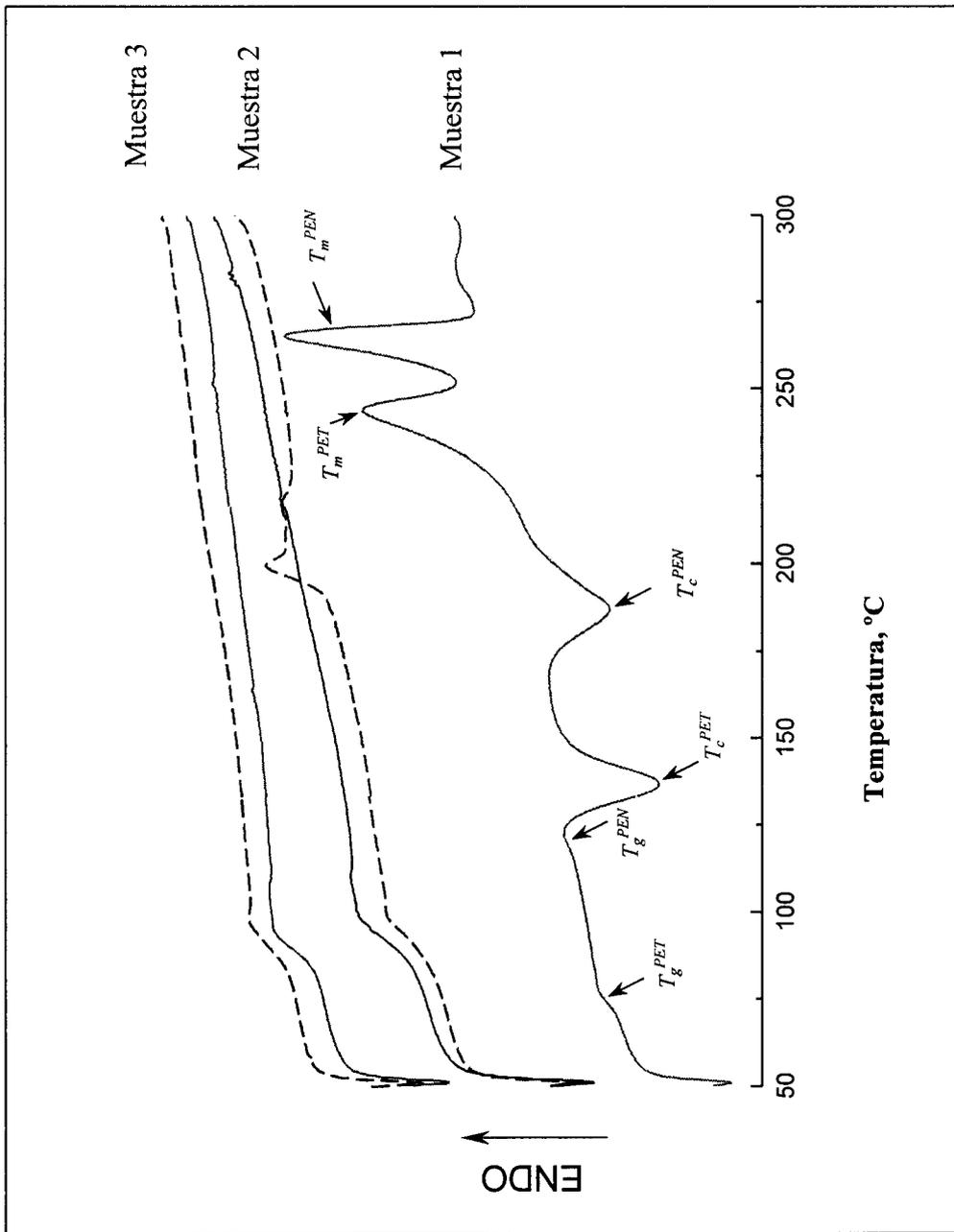


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 188 329

② Nº de solicitud: 200002257

③ Fecha de presentación de la solicitud: **15.09.2000**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C08J 3/12

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 5091508 A (KHANNA et al.) 25.02.1992, reivindicaciones.	1-3
Y	EP 317935 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) 31.05.1989, reivindicaciones 1-5,11.	1-3
A	GB 850590 A (HADOBAS, HOLCICK) 05.10.1960	1-3
A	US 5100605 A (BARTLET et al.) 31.03.1992	1,2

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

09.05.2003

Examinador

P. Fernández Fernández

Página

1/1