



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 783**

51 Int. Cl.:
B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07730265 .1**

96 Fecha de presentación : **20.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2032332**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **Condiciones de estirado/soplado en el moldeo por inyección y estirado-soplado de una etapa.**

30 Prioridad: **21.06.2006 EP 06115771**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.04.2011

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **Duranel, Laurent;
Humbeeck, Emmanuel y
Radermacher, Fabienne**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 783 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

La presente invención se refiere a las condiciones óptimas de estirado/soplado a usar en la preparación de productos de polipropileno mediante moldeo por inyección y estirado-soplado de una etapa (ISBM).

5 El documento EP-A-151741 de Mitsui desvela la fabricación de productos en una única etapa mediante ISBM. Estos productos se preparan a partir de copolímeros aleatorios de propileno-etileno que tienen un índice de flujo en masa fundida de 4 a 50 dg/min y que contienen un agente de nucleación. La temperatura de moldeo por inyección es de 200 a 260°C y todos los ejemplos se han llevado a cabo con una temperatura de moldeo por inyección de 220°C.

10 El documento WO95/11791 de Bekum se refiere a un procedimiento de dos etapas para preparar productos mediante ISBM. La resina preferida es un copolímero de etileno-propileno que contiene más que 50% en peso de propileno y que tiene un índice de flujo en masa fundida de 10 a 20 dg/min. La velocidad de llenado de la cavidad de inyección es de 3 a 5 gramos por segundo y la temperatura de inyección es de alrededor de 210°C.

15 El documento WO05/074428 de Milliken desvela un procedimiento de dos etapas para preparar productos mediante ISBM. La resina es una composición de polipropileno que tiene un índice de flujo en masa fundida de 6 a 50 dg/min, preferentemente de 13 a 35 dg/min preparada por cualquier procedimiento conocido en la técnica. La velocidad de llenado del molde es mayor que 5 gramos por segundo y los productos preconformados presentan paredes laterales con un espesor máximo menor que 3,5 mm. La temperatura de inyección citada en los ejemplos es de 230 y 240°C.

20 El documento WO99/41293 de BASF desvela la utilización de homo- o copolímeros de propileno producidos con metaloceno mediante ISBM. El intervalo de índices de flujo en masa fundida se define ampliamente de 0,1 a 1000 dg/min y la temperatura de inyección es de 200 a 280°C. El índice de poli-dispersidad del polipropileno preparado con metaloceno es muy estrecho.

25 El documento EP-A-0 309 138 desvela un recipiente de polipropileno de copolímero aleatorio que comprende una resina de copolímero aleatorio de etileno-propileno con orientación biaxial, que tiene un contenido de etileno entre 0,5% y 8% en peso, basado en el peso de la resina y un índice de flujo en masa fundida mayor que 50 g/10 min. Dicho recipiente de polipropileno de copolímero aleatorio se produce mediante moldeo por estirado-soplado de una preforma moldeada por inyección con el fin de orientar biaxialmente dicha resina en el interior de la forma del recipiente.

30 El documento EP-A-0 764 514 desvela un procedimiento de moldeo por estirado-soplado para la preparación de recipientes de polipropileno en el que se emplea, como material de polipropileno, un copolímero que contiene del 4 al 12% en peso de una o más α -olefinas C₄-C₈. Preferentemente, el material de polipropileno es un copolímero cristalino de propileno/1-buteno.

35 El documento EP-A-0 251 340 desvela un procedimiento para producir un recipiente moldeado por inyección y estirado-soplado, en el que se somete a pre-soplado un parison moldeado por inyección en un molde de ajuste de la temperatura de estirado y pre-soplado, cuya temperatura ha sido ajustada dentro del intervalo de (T_c - 30°C) a (T_c + 20°C), en la que T_c es la temperatura de cristalización de la resina de polipropileno y posteriormente se somete la preforma resultante a moldeo por estirado-soplado. Preferentemente, la resina de polipropileno empleada en este procedimiento es un copolímero aleatorio de propileno y una alfa-olefina.

Ninguna de estas resinas da lugar a productos con un equilibrio ideal de propiedades.

Un objetivo de la presente invención es fabricar productos de polipropileno de buena calidad por medio de moldeo por inyección y estirado-soplado de una etapa.

40 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar condiciones óptimas de estirado/soplado para fabricar productos de polipropileno mediante moldeo por inyección y estirado-soplado con excelentes propiedades ópticas tras la bi-orientación.

La presente invención también tiene por objetivo fabricar productos que tengan una buena distribución de espesor.

Otro objetivo de la presente invención es fabricar productos con buenas propiedades de apilamiento.

45 Otro objetivo de la presente invención es fabricar productos que presenten un excelente ensayo de caída, especialmente a baja temperatura.

La presente invención satisface, al menos parcialmente, cualquiera de estos objetivos.

Por consiguiente, la presente invención describe un procedimiento para preparar recipientes por medio de moldeo por inyección y estirado-soplado de una etapa, con una resina que comprende:

50 - un copolímero aleatorio de propileno y etileno (RCP) que tiene un índice de flujo en masa fundida de 1,5 a 35 dg/min y un contenido de etileno menor que 6% en peso, con respecto al peso de RCP; y

- de manera opcional, un agente de nucleación o de clarificación;

en el que la temperatura de inyección de la preforma T_{inj} es de 200 a 270°C y en el que la temperatura de soplado y estirado T_{sb} se encuentra limitada a un intervalo estrecho ΔT de como máximo 15°C, expresándose dicha temperatura de estirado/soplado T_{sb} en términos de temperatura de inyección de la preforma T_{inj} como $T_{sb} = 105 + 0,27 \times (T_{inj} - 200)$.

- 5 El índice de flujo en masa fundida M12 se mide siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ISO 1133, con una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 230°C.

Preferentemente, la temperatura de inyección de la preforma es de al menos 210°C y como máximo 270°C.

- 10 La temperatura de estirado/soplado se encuentra limitada a un intervalo muy estrecho ΔT menor que 15°C, siendo dicho intervalo función de la temperatura de inyección de la preforma T_{inj} . Dentro del intervalo de temperatura de inyección de la preforma de 200 a 270°C empleada en la presente invención, la relación entre la temperatura de estirado/soplado T_{sb} y la temperatura de inyección de la preforma T_{inj} puede expresarse según

$$T_{sb} = 105 + 0,27 \times (T_{inj} - 200)$$

- 15 Por ejemplo, para resinas que tienen un índice de flujo en masa fundida de alrededor de 10 dg/min y para una temperatura de inyección de la preforma de 210°C, la temperatura preferida de estirado/soplado varía entre 100 y 115°C y para una temperatura de inyección de la preforma de 260°C, la temperatura preferida de estirado/soplado varía entre 117 y 125°C.

Las mejores propiedades mecánicas se obtienen en el intervalo de temperatura de estirado/soplado entre 100 y 115°C, para resinas que tienen un índice de flujo en masa fundida en el centro del intervalo, de alrededor de 10 dg/min.

- 20 Si el índice de flujo en masa fundida disminuye, por consiguiente aumenta la temperatura de inyección de la preforma. La temperatura de estirado/soplado también aumenta, pero el intervalo de temperaturas permitidas sigue siendo menor que 15°C.

- 25 Preferentemente, la resina de polipropileno empleada en la presente invención se prepara con un sistema de catalizador Ziegler-Natta (ZN). De manera inherente, los sistemas de catalizador ZN producen polímeros con un índice amplio de poli-dispersidad. El índice de poli-dispersidad se define como la relación M_w/M_n entre el peso que expresa el peso molecular medio M_w y el número que expresa el peso molecular medio M_n . Para garantizar la claridad, se repite que los catalizadores de metaloceno y los de sitio único no son catalizadores ZN.

La resina es un copolímero aleatorio de propileno. El co-monómero preferido es etileno y la cantidad de etileno presente en la resina es preferentemente de como máximo 4,5% en peso. El mínimo preferido es de 1% en peso.

- 30 De manera adicional, la resina puede contener hasta 5000 ppm de agentes de nucleación y de clarificación utilizados normalmente en el campo. Preferentemente, si está presente, el agente de nucleación se utiliza en una cantidad de 200 a 2500 ppm. Los agentes de nucleación o de clarificación que se pueden emplear en la presente invención se pueden escoger entre sorbitoles, sales de sodio, benzoato de litio, benzoato de sodio, talco, sales de aluminio o sus combinaciones.

- 35 También se pueden añadir otros aditivos típicamente empleados en el campo tales como por ejemplo anti-oxidantes o anti-estáticos.

La temperatura de fusión y la naturaliza de las materias primas son los parámetros que más influyen en las propiedades de los productos preparados por medio de ISBM de una etapa.

- 40 Preferentemente, se aumenta la temperatura de inyección para resinas con bajo valor de índice de flujo en masa fundida, con el fin de evitar una tensión excesiva. El hecho de aumentar la temperatura de inyección permite aumentar la velocidad de inyección sin aumentar la tensión. A una temperatura dada, la velocidad de cizalladura se puede expresar según

$$\text{Velocidad de cizalladura} = (32 \times \text{velocidad de inyección}) / (3,14159 \times \text{diámetro de abertura}^3)$$

La relación entre la temperatura de fusión y la velocidad de cizalladura no se conoce de forma exacta, pero de manera general se acepta que cuanto mayor es la temperatura menor es la velocidad de cizalladura.

- 45 A una temperatura de inyección especificada, la relación entre la velocidad de llenado del molde y el diámetro de la abertura es de como máximo 10 cc/s/mm, preferentemente como máximo de 6 cc/s/mm. Preferentemente, es de al menos 3 cc/s/mm. Típicamente los diámetros de abertura utilizados en el campo son de 2 a 4 mm, preferentemente la presente invención emplea diámetros de abertura de 2,8 a 4 mm.

- 50 El moldeo por inyección y estirado-soplado puede llevarse a cabo bien mediante un procedimiento de dos etapas ejecutado en dos máquinas por separado (ciclo frío) o bien mediante un procedimiento de etapa única ejecutado en una única máquina (ciclo caliente). En la presente invención, se emplea un procedimiento de etapa única: todas las etapas

se llevan a cabo en la misma máquina.

El moldeo por inyección y estirado-soplado comprende las etapas de:

- proporcionar una preforma mediante moldeo por inyección a un molde multi-cavidad;
- 5 - de manera opcional, recalentar ligeramente la preforma en el interior de un horno radiante reflectivo o frente a una fuente de calor apropiada, tal como una cuchilla de aire, siguiendo un perfil de temperatura predeterminado para la preforma;
- de manera opcional, hacer pasar la preforma caliente a través de una zona de equilibrio para permitir que el calor se disperse de manera uniforme a través de la pared de la preforma;
- 10 - de manera opcional, someter a la preforma a una etapa de pre-soplado;
- estirar axialmente la preforma con una varilla de centrado;
- orientar radialmente la preforma estirada mediante aire a alta presión.

En este procedimiento, la etapa de estirado es crítica: requiere un calentamiento homogéneo de la preforma y de este modo una optimización de la preforma.

15 Generalmente, la presión de pre-soplado es de 4 a 10 bares, preferentemente de 6 a 8 bares. A continuación, típicamente el estirado se lleva a cabo a un presión de soplado de 5 a 40 bares, preferentemente de 8 a 30 bares, de acuerdo con el espesor de pared de la preforma. La velocidad de la varilla de estirado es de 1000 a 2000 mm/s, preferentemente de 1400 a 1800 mm/s y del modo más preferido de alrededor de 1600 mm/s. El diámetro de la varilla de estirado depende del tamaño de la preforma. Los mejores resultados para la distribución de material del producto
20 acabado se obtienen cuando el diámetro de varilla es de alrededor de 2/3 del de la preforma. Por ejemplo, para un diámetro de la preforma de 25 mm, el diámetro preferido de varilla es de alrededor de 16 mm.

Los productos preparados con las preformas que se obtienen por medio del procedimiento de la presente invención presentan propiedades ópticas remarquables: presentan una excelente transparencia a lo largo de la totalidad de su cuerpo o al menos a lo largo de la mayor parte de éste. Además, presentan una buena distribución del espesor de pared, excelente ensayo de caída y muy buenas propiedades de apilamiento y carga máxima. También presentan un
25 número de propiedades deseables tales como por ejemplo baja permeabilidad al vapor de agua, buena exprimibilidad y excelente resistencia térmica, permitiendo por ejemplo el llenado en caliente, el calentamiento en micro-ondas o la esterilización.

Los siguientes ejemplos ilustran las propiedades de los recipientes ISBM, sin pretender que por ello quede limitado el alcance de la invención.

30 Ejemplos

Se sometió a ensayo un copolímero aleatorio de propileno preparado con un sistema de catalizador Ziegler-Natta. Presentó las siguientes propiedades:

C2 = 2,8% en peso

MI2 = 10 dg/min

35 Tm = 146°C

Tc comienzo = 132,3°C

Tc pico = 117,3°C

donde Tm y Tc representan las temperaturas de fusión y cristalización, respectivamente.

40 Se utilizó una primera resina sin agentes de nucleación o clarificación (S03), una segunda resina con 2000 ppm de dibenciliden sorbitol (DBS) como agente de clarificación (S01) y una tercera resina con 250 ppm de Na11 como agente de nucleación (S02).

Se prepararon jarras de café de 800 ml: su peso fue de 33 g. Los parámetros de proceso fueron los siguientes:

Parámetros de inyección.

Tamaño de la abertura = 4 mm

45 Tiempo de inyección = 2,15 s

Velocidad de inyección = 15,4 g/s

Temperatura del molde = 15°C

Parámetros de estirado/soplado.

Temperatura del molde = 15°C

- 5 Retardo del pre-soplado = 0,2 s (tiempo 0 representa el momento en el que la varilla penetra en la preforma)
- Presión de pre-soplado = 8 bares
- Corriente de aire del pre-soplado = máxima abertura
- Duración del pre-soplado = 0,4 s
- Comienzo del soplado = 0,6 s (retardo del pre-soplado + duración de pre-soplado)
- 10 Presión de soplado = 38 bares
- Duración del soplado = 3,4 s
- Tiempo de descompresión = 0,6 s (duración posterior al soplado, antes de la apertura del molde, por razones de seguridad).

Lista de figuras

- 15 La Figura 1 representa la turbidez expresada en % como función de la temperatura de estirado/soplado expresada en °C para las tres resinas S01 a S03.

La Figura 2 representa la carga superior expresada en Newtons 72 horas después de la etapa de soplado, como función de la temperatura de estirado/soplado expresada en °C para las tres resinas S01 a S03.

- 20 La Figura 3 representa los resultados del ensayo de caída en metros, como función de la temperatura de estirado/soplado expresada en °C para las tres resinas S01 a S03 y a la temperatura de caída de 5°C.

Se midió la turbidez a la mitad de altura de las jarras, en mitad de la zona de etiquetado, a un altura de aproximadamente 56 mm, y en cuatro puntos alrededor del diámetro, respectivamente a 45, 135, 225 y 315°C, siguiendo el procedimiento de ISO 14782. La Figura 1 muestra los valores de turbidez y son valores medios de estas cuatro medidas. Tal y como se esperaba, las resinas que contienen agente de nucleación presentan una turbidez mucho menor que las resinas que no presentan aditivo. También puede observarse que al aumentar la temperatura de estirado/soplado se produce un efecto negativo sobre la turbidez.

- 25 Los ensayos de carga superior se llevaron a cabo en un AC-002 de Top Wave International Inc., con las siguientes condiciones:

Programa "Heatset", Modo B

- 30 Distancia = 10 mm

Velocidad = 5 mm/s

Las medidas de carga superior se llevaron a cabo en jarras vacías, 72 horas después del soplado.

Los resultados son presentados en la Figura 2.

- 35 Transcurridas 72 horas, las jarras preparadas con resina 01 que contenían aditivo de DBS presentaron resultados de carga superior ligeramente mejores que las jarras preparadas con las resina S03 sin aditivo y con la resina S02 con aditivo de Na11. Las diferencias fueron especialmente apreciables a baja temperatura de estirado/soplado. Las jarras preparadas con resina S03 sin aditivo fueron las menos resistentes en cuanto a carga superior.

- 40 La influencia de la temperatura de estirado/soplado sobre la carga superior resultó muy marcada para las resinas S01 y S02 que contenían aditivo: cuanto mayor es la temperatura de estirado/soplado, menor es la carga superior. Se observaron diferencias de hasta 20%.

Se midió la resistencia al impacto tras caída de jarras llenas de agua. Antes del ensayo, se acondicionaron las jarras durante 24 horas a la temperatura de ensayo. Se dejaron caer verticalmente sobre una placa de metal con una pendiente de 15°C. Los resultados se muestran en la Figura 3.

- 45 Los resultados del ensayo de caída estuvieron influenciados por la presencia o no de aditivos, especialmente a baja temperatura de estirado/soplado: la resistencia del ensayo de caída de las resinas nucleadas fue mayor que la de

las resinas no nucleadas.

Se observó una gran influencia de la temperatura de estirado/soplado sobre la resistencia en el ensayo de caída, para las tres resinas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar recipientes por medio de moldeo por inyección y estirado-soplado de una etapa, con una resina que comprende:
- 5
- un copolímero aleatorio de propileno y etileno (RCP) que presenta un índice de flujo en masa fundida de 1,5 a 3,5 dg/min y un contenido de etileno menor que 6%, con respecto al peso de RCP; y
 - de manera opcional un agente de nucleación y/o de clarificación
- en el que la temperatura de inyección de la preforma T_{inj} es de 200 a 270°C y
- 10
- en el que la temperatura de estirado y de soplado T_{sb} se encuentra limitada dentro de un intervalo muy estrecho ΔT de como máximo 15°C, expresándose dicha temperatura de estirado/soplado en términos de la temperatura de inyección de la preforma T_{inj} como $T_{sb} = 105 + 0,27 \times (T_{inj} - 200)$.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el contenido de etileno es de como máximo 4,5% en peso.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el índice de flujo en masa fundida es de como máximo 15 dg/min.
- 15
4. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 3, en el que la temperatura de inyección de la preforma es de alrededor de 210°C y la temperatura de estirado/soplado es de 100 a 115°C.
5. El procedimiento de moldeo por inyección y estirado-soplado de una etapa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
- 20
- proporcionar una preforma mediante moldeo por inyección a un molde con cavidad múltiple;
 - de manera opcional, recalentar ligeramente la preforma en el interior de un horno de calor radiante reflectivo o frente a una fuente de calor apropiada, siguiendo un perfil de temperatura predeterminado que se adapte a la preforma;
 - de manera opcional, hacer pasar la preforma caliente a través de una zona de equilibrio para permitir que el calor se disperse de manera uniforme a través de la pared de la preforma;
 - de manera opcional, someter la preforma a una etapa de pre-soplado;
- 25
- estirar axialmente la preforma mediante una varilla de centrado;
 - orientar radialmente la preforma estirada mediante aire a alta presión.

FIGURA 1

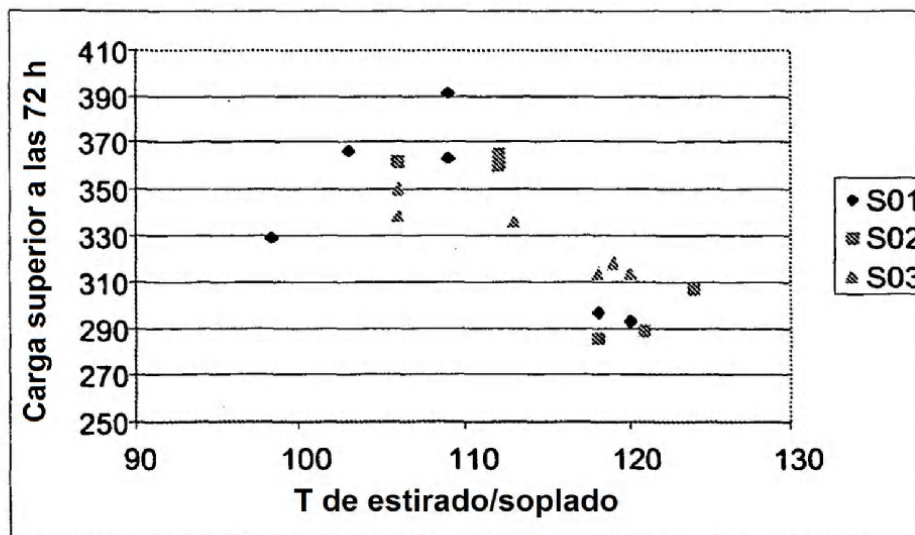
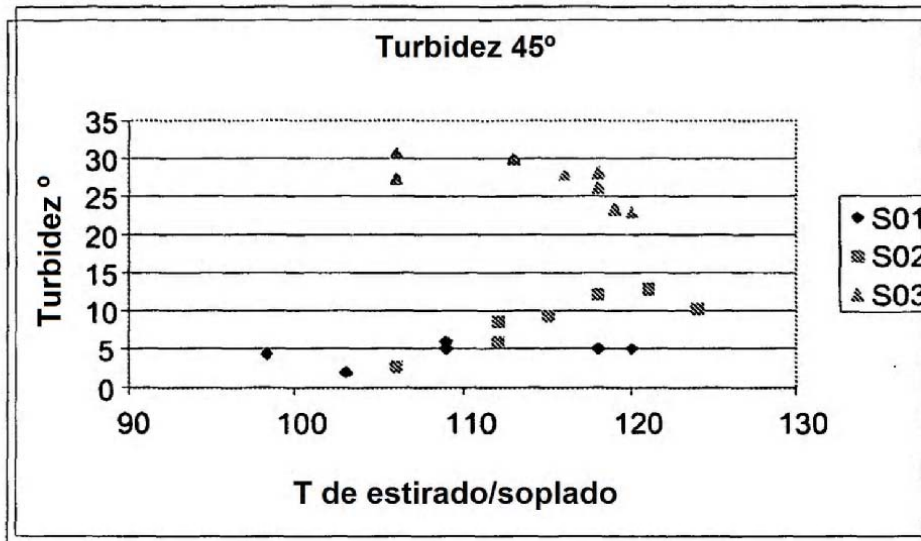


FIGURA 2

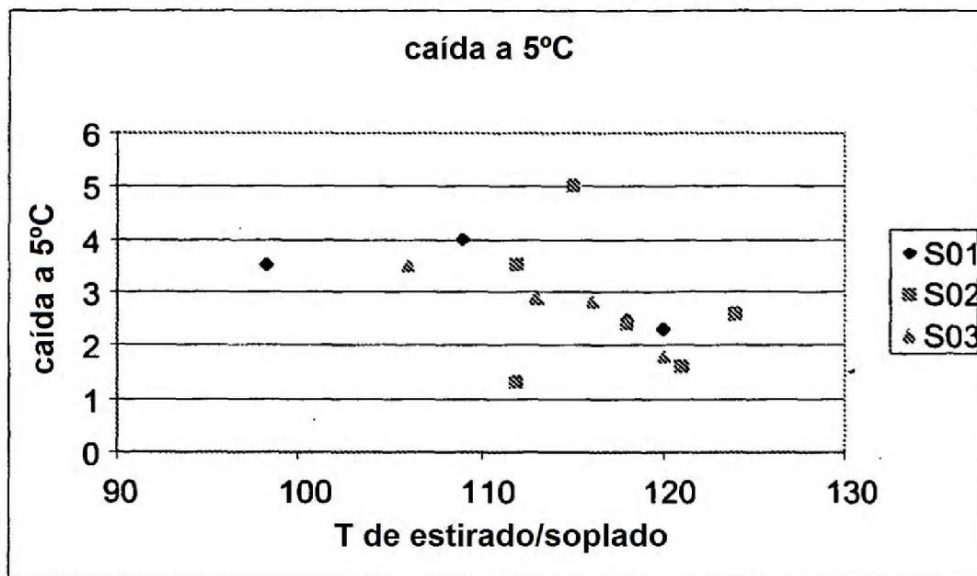


FIGURA 3