

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 311**

51 Int. Cl.:  
**B29C 43/00** (2006.01)  
**D04H 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02803855 .2**  
96 Fecha de presentación: **08.10.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1458538**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE UNA LÁMINA DE POLIPROPILENO.**

30 Prioridad:  
**27.11.2001 GB 0128405**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.02.2012**

73 Titular/es:  
**PROPEX OPERATING COMPANY, LLC**  
**6025 LEE HIGHWAY, SUITE 306**  
**CHATTANOOGA, TN 37421, US**

72 Inventor/es:  
**Ward, Ian Macmillan y**  
**Hine, Peter John**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

**ES 2 373 311 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**

Proceso para la fabricación de una lámina de polipropileno

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para hacer un artículo monolítico como se define en el preámbulo de la reivindicación adjunta 1.

10 En los últimos años, se han hecho desarrollos en procesos para la compactación de fibras de poliolefinas para hacer láminas de gran rigidez y resistencia. Los procesos de compactación en dos pasos para fibras hiladas fundidas que emplean presiones de compactación altas se conocen bien. Se divulga un ejemplo en el documento GB 2253420A, en el que un conjunto de fibras de un polímero orientado se compacta por calor en un proceso en dos pasos para formar una lámina que tiene buenas propiedades mecánicas. El proceso implica un paso inicial en el que las fibras se llevan y se mantienen a la temperatura de compactación mientras se someten a una presión suficiente para mantener las fibras en contacto, y después de ello se compactan a una presión alta (40-50 MPa) durante unos segundos (la presión de compactación). En este proceso una proporción de las superficies de las fibras, en general del 5 al 10 por ciento en peso, se funden y posteriormente se recristalizan al enfriarse. Esta fase recristalizada une las fibras entre sí, lo que produce buenas propiedades mecánicas de la lámina final.

20 En el documento GB 2253420A se menciona que el proceso se puede aplicar a muchos tipos de polímeros orientados incluyendo poliéster y PEEK (poliéter éter cetona) pero que los polímeros preferidos son poliolefinas orientadas. El polietileno es la única poliolefina mencionada, y se usa en todos los ejemplos.

25 En el documento WO 98/15397, se divulga una mejora del proceso anterior en el que un conjunto de fibras de poliolefina formadas por fusión se mantiene en contacto íntimo a una temperatura elevada suficiente para fundir una proporción de las fibras, mientras que se somete a una presión de compactación de no más de 10 MPa. Este proceso de un solo paso a baja presión también produce productos que tienen propiedades mecánicas excelentes. Si se desea, las fibras también se pueden haber sometido a un proceso de entrecruzamiento anterior, preferiblemente un proceso de entrecruzamiento por irradiación que comprende irradiar las fibras con una radiación ionizante en un medio inerte que contiene compuestos alquino o dieno, y después un paso de recocido que comprende el recocido del polímero irradiado a una temperatura elevada, en un medio inerte que contiene compuestos alquino o dieno.

35 En el documento GB 2253420A se indica que "los materiales compactados por calor preferiblemente se enfrían a temperatura ambiente en condiciones controladas. El enfriamiento rápido es menos preferido. La técnica más conveniente es dejar reposar los compactos al aire hasta que se han enfriado a temperatura ambiente". Los ejemplos del documento GB 2253420A no mencionan la velocidad de enfriamiento.

40 En los ejemplos del documento WO 98/15397 se aplicaron la temperatura y presión de compactación y el ensamblaje se enfrió a la presión de compactación hasta 100°C pasando una mezcla de aire y agua a través de los rodillos calentadores. En este punto el ensamblaje se retiró de la prensa y se enfrió a temperatura ambiente al aire sin presión aplicada. No se menciona la velocidad de enfriamiento.

45 En *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1998, vol. 27, No. 4, páginas 167-171, específicamente en relación a polietileno se indicaba que "la velocidad de enfriamiento final no afecta significativamente a la estructura o propiedades de la lámina compactada final: se ha medido que muestras extinguidas tienen propiedades casi idénticas a muestras enfriadas lentamente".

50 Se ha descubierto que de forma diferente a polietileno, en el caso de polipropileno la velocidad de enfriamiento puede tener un efecto significativo sobre las propiedades finales de la lámina compactada. Se ha descubierto que el recocido después de la compactación también puede tener un efecto significativo. Se ha mostrado que tales medidas producen la mejora de ciertas propiedades, incluyendo rigidez y tensión de fluencia, con mantenimiento de una ductilidad aceptable y propiedades relacionadas. De forma sorprendente, se ha encontrado que este conjunto prometedor de propiedades se alcanzan solo en ciertos materiales de polipropileno.

55 Según esto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un artículo monolítico a partir de una red de fibras de homopolímero o copolímero de polipropileno orientado como se define en la parte de caracterización de la reivindicación adjunta 1. Las formas de realización preferidas se definen en las subreivindicaciones.

60 Las fibras se pueden hacer mediante cualquier proceso adecuado, por ejemplo formación en solución o gel o por fusión, preferiblemente mediante formación por fusión.

65 El término "fibras de homopolímero o copolímero de polipropileno orientado" se usa en el presente documento para significar todos los elementos elongados que comprenden polipropileno. Pueden estar en forma de hebras o de filamentos. Pueden estar en forma de bandas, tiras o cintas, formadas, por ejemplo, cortando inicialmente en tiras películas formadas por fusión. Cualquiera que sea su forma, las fibras se pueden echar sobre una red no tejida para

el proceso de la invención. De forma alternativa, se pueden formar en hilos que comprenden múltiples fibras, o usar en la forma de un hilo monofilamento. Las fibras habitualmente se forman en una tela mediante tejido o tricotado. Opcionalmente las fibras se pueden haber sometido a un proceso de entrecruzamiento, como se describe en el documento WO 98/15397. Las telas tejidas pueden comprender solo fibras en forma de hebras o filamentos, o pueden comprender una mezcla de fibras en forma de hebras o filamentos y fibras en forma de cintas. Las más preferidas son telas que están tejidas a partir de cintas planas ya que estas tienen las mejores propiedades mecánicas.

“Una velocidad de enfriamiento retrasada” en esta especificación significa enfriamiento en condiciones tales que se pierde calor de la red compactada a una velocidad de no más de 10°C/min.

Los siguientes párrafos definen o describen adicionalmente la variante de tratamiento con calor de someter la red compactada a una velocidad retrasada de enfriamiento a una temperatura más baja de o por debajo de la temperatura a la que se completa la recristalización de la matriz.

El paso de enfriamiento retrasado preferiblemente tiene lugar inmediatamente después de la compactación. Más preferiblemente, tiene lugar inmediatamente después de la compactación sin haber retirado la red compactada del aparato de compactación.

En este tratamiento con calor la velocidad media de enfriamiento desde la temperatura de compactación hasta dicha temperatura más baja no es mayor de 10°C/min, preferiblemente no mayor de 5°C/min, más preferiblemente no mayor de 3°C/min. Mientras que las definiciones anteriores son de velocidad media de enfriamiento, preferiblemente la velocidad de enfriamiento se retrasa para la pauta de enfriamiento entera, hasta dicha temperatura más baja.

Preferiblemente, dicha temperatura más baja está por debajo de la temperatura a la que se completa la recristalización de la matriz. De forma adecuada, es de hasta 5°C menos. Preferiblemente es de hasta 10°C menos.

Preferiblemente dicha temperatura más baja está en el intervalo de 100-110°C. Los más preferiblemente la temperatura más baja es 100°C.

Los siguientes párrafos definen o describen adicionalmente el paso de tratamiento con calor de recocido de la red compactada a una temperatura de recocido elevada.

Preferiblemente, el recocido tiene lugar a 15°C de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo, más preferiblemente a 10°C de esta temperatura, aún más preferiblemente a 5°C de esta temperatura, y lo más preferiblemente a 3°C de esta temperatura.

En principio podría ser posible recocer la red compactada a una temperatura de o por encima de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo, debido a la estabilización proporcionada por la fase orientada, que se funde a una temperatura mayor. Preferiblemente, sin embargo, la temperatura de recocido está por debajo de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo.

Lo más preferido, por tanto, es una temperatura de recocido que sea a 3°C de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo, pero por debajo de esa temperatura. Se ha determinado que tal temperatura de recocido da resultados excelentes.

Preferiblemente el paso de recocido se realiza durante al menos 3 minutos, y lo más preferiblemente durante al menos 5 minutos.

Se puede realizar el paso de recocido inmediatamente después de la compactación. De forma alternativa es posible espaciar temporalmente el paso de compactación y el paso de recocido según la presente invención. Es decir, no se excluye un proceso en el que la compactación tiene lugar y la red compactada se enfría mediante una pauta no necesariamente según el paso de tratamiento con calor, sino que se calienta posteriormente para que tal paso de tratamiento por calor (ii) se lleve después a cabo.

Una forma de realización de la presente invención emplea solo un paso de enfriamiento retrasado. El enfriamiento retrasado se lleva a cabo de forma adecuada inmediatamente después de la compactación, sin que la red compactada se haya enfriado primero. Por tanto, se deja que la temperatura de la red compactada caiga desde la temperatura de compactación hasta la temperatura más baja.

Una forma de realización de la presente invención emplea solo un paso de recocido.

En una forma de realización de la presente invención se emplean tanto un paso de enfriamiento retrasado como un paso de recocido. Por ejemplo, un paso de recocido puede estar seguido directamente por un paso de enfriamiento retrasado, siendo el punto inicial del paso de enfriamiento retrasado la temperatura de recocido más que una temperatura de compactación, y con la temperatura de recocido y dicha temperatura más baja proporcionando los

puntos extremos de temperatura entre los cuales se puede determinar la velocidad de enfriamiento media. En otro ejemplo la compactación está seguida por un paso de enfriamiento retrasado, seguido por recalentamiento posterior para realizar un paso de recocido.

5 Se prefiere que el proceso de compactación por calor de la invención use una presión de compactación que no supere 10 MPa. También se prefiere que se use una única presión durante todo el proceso de compactación por calor. Las presiones más preferidas están entre 1 y 7 MPa, particularmente entre 2 y 5 MPa. Se prefiere que la presión de compactación por calor se mantenga durante el enfriamiento.

10 La temperatura mínima a la que las fibras se deben poner en contacto es preferiblemente a la que el extremo frontal del endotermo, medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de las fibras de polímero constreñidas extrapolada a cero corta el eje de la temperatura. Preferiblemente, la temperatura a la que las fibras se compactan no es mayor que la temperatura pico constreñida de fusión a la presión de compactación ambiental – es decir, la temperatura a la que el endotermo alcanza su punto más alto. La proporción de las fibras que se funde durante el proceso de compactación por calor en general es entre el 10 y el 50 por ciento en peso.

15 Preferiblemente, las fibras usadas en la presente invención tienen un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) en el intervalo de 250.000 a 450.000, más preferiblemente de 330.000 a 400.000, determinado mediante el método descrito posteriormente en el presente documento. El polímero es preferiblemente un homopolímero de polipropileno, pero puede ser un copolímero que comprende polipropileno. En general se puede usar cualquier polímero que contenga polipropileno tal como los descritos en el documento WO 98/15397.

20 Preferiblemente las fibras no se han sometido a un proceso de entrecruzamiento anterior, por ejemplo del tipo descrito en el documento WO 98/15397.

25 La compactación del polipropileno se puede llevar a cabo en un autoclave, o en una prensa de banda u otro aparato en el que se alimenta el ensamblaje a través de una zona de compactación donde se somete a la temperatura y presión elevadas requeridas. Por tanto, el proceso se puede operar como un proceso continuo o semicontinuo. El enfriamiento se realiza preferiblemente mientras que la red compactada se controla contra cambio dimensional, por ejemplo, al ser mantenido bajo tensión, que se puede aplicar de forma uniaxial o biaxial, o al estar aún a la presión de compactación. La restricción puede ayudar al mantenimiento de buenas propiedades en la fase orientada.

30 El artículo monolítico se puede considerar como un compuesto de polipropileno hecho de una fase de matriz de polipropileno que se produjo durante el proceso, y una fase de fibra de polipropileno, una proporción de la cual puede mostrar fusión selectiva de superficie, que surge del proceso. Las propiedades de cada una son de significancia en alcanzar un artículo monolítico de las propiedades requeridas, y se pueden definir y estudiar por separado.

35 Preferiblemente el módulo de Young de la fase matriz es al menos 0,9 GPa, más preferiblemente al menos 1,2 GPa, más preferiblemente 1,5 GPa y lo más preferiblemente al menos 1,7 GPa.

Preferiblemente la tensión a rotura de la fase matriz es al menos 20 MPa, más preferiblemente al menos 25 MPa.

40 Preferiblemente la deformación a rotura de la fase matriz es al menos del 5%.

45 Preferiblemente el módulo de Young en la dirección longitudinal (que se puede llamar de forma alternativa la dirección de estiramiento o axial) de la fase fibra es al menos 4 GPa, más preferiblemente al menos 6 GPa.

50 Preferiblemente la tensión a rotura en la dirección longitudinal de la fase fibra es al menos 250 MPa, más preferiblemente al menos 350 MPa y lo más preferiblemente al menos 400 MPa.

Preferiblemente la deformación a rotura en la dirección longitudinal de la fase fibra es al menos del 5%, más preferiblemente al menos del 8% y lo más preferiblemente al menos del 12%.

## 55 **Conjunto de ejemplos A**

Se estableció el efecto de la velocidad de enfriamiento examinando el enfriamiento de una tela fundida por completo, para simular la fase matriz fundida en una lámina compactada por calor. Se ha determinado que las propiedades de una lámina compactada por calor son una combinación de las propiedades de las fibras orientadas originales (la fase de refuerzo) y la parte de las fibras que están fundidas (la fase matriz). Por tanto, examinando las propiedades de una tela fundida que se ha enfriado a diferentes velocidades, es posible simular el efecto de enfriar una lámina compactada por calor a diferentes velocidades.

60 Las telas usadas se hicieron a partir de un número de diferentes homopolímeros de polipropileno formados por fusión detallados en la tabla 1 a continuación. El tipo de refuerzo indica el tipo de fibra a partir de la cual se teje la tela.

TABLA 1

Polímero No.	1	2	3	4
Tipo de refuerzo	Haces multifilamento	Cinta fibrilada	Cinta plana	Cinta plana
Módulo de Young E (GPa)	9,5	10,9	6,2	6,8
Tensión a rotura $\sigma_F$ (MPa)	453	350	370	422
Deformación a rotura $\epsilon_F$ (%)	12	6	16	16
Densidad $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	907	912	932	910
$M_n$	38.500	55.800	56.100	78.100
$M_w$	191.000	290.000	325.000	360.000

$M_w$  y  $M_n$  se midieron por Rapra Technology Limited, de Shropshire, UK. Los detalles de las pruebas son como sigue:

5

Instrumento Waters 150CV  
 Columnas Pligel 2 x lecho-B mezcla, 30 cm 10 micrómetros  
 Solvente 1,2-diclorobenceno con antioxidante  
 Velocidad de flujo 1,0 ml/min (nominal)  
 Temperatura 140°C (nominal)  
 Detector índice de refracción y presión diferencial  
 Sistema GPC calibrado con poliestireno

10

15

20

Las telas tejidas hechas de cada uno de los polímeros anteriores se fundieron por completo calentando dos capas de tela en una prensa de calor a 200°C. La presión aplicada fue 2,8 MPa, aunque puesto que las muestras estaban fundidas por completo esto no fue crítico. El enfriamiento se alcanzó por retirada de la muestra e inmersión en agua (extinción) o en la prensa de calor pasando un refrigerante a través de los rodillos calentados, después de desconectar el calor. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento requerida se usó como refrigerante agua al 100% o aire que contenía gotitas de agua. En este ejemplo enfriamiento rápido en la prensa significa una velocidad de enfriamiento de 20-30°C/min. La velocidad de enfriamiento lenta, 1-2°C/min, se alcanzó simplemente desconectando el calor y dejando el ensamblaje enfriarse al aire de forma natural.

#### Propiedades mecánicas

25

30

Se midió el comportamiento de esfuerzo/deformación de las películas enfriadas anteriores usando una máquina de ensayo de tracción servo-mecánica RDP Howden. Los ensayos de tracción sobre las láminas compactadas y las películas fundidas se llevaron a cabo según ASTM D638 usando una muestra en forma de pesa. Se usó una velocidad de deformación normal de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para todas las pruebas. Se midió la deformación de la muestra durante las pruebas usando un extensómetro video de Messphysik. Se probaron cinco muestras para cada material a una temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  y una humedad relativa del  $35 \pm 5\%$ .

35

En la figura 1 se muestran curvas de esfuerzo-deformación típicas, para cada una de las cuatro pruebas de polímeros. Los resultados muestran que para los cuatro polímeros, las muestras extinguidas eran dúctiles y se estiraban de una manera estable con la formación de una región cuello estable. La deformación para estas muestras se midió a partir de la velocidad de la cruceta, más que directamente sobre la muestra, ya que si el cuello se forma en el exterior de la región medida, la deformación en la región de medida realmente disminuye. Sin embargo, los valores del módulo de Young y esfuerzo de fluencia eran relativamente bajos. Los trazos de los enfriados deprisa y extinguidos se han desplazado un tramo corto a lo largo del eje x simplemente para mostrar cada trazo claramente.

40

45

Para la muestra hecha usando la pauta de enfriamiento rápido en la prensa, se vieron diferencias de comportamiento. El polímero de menor peso molecular (polímero 1, gráfico 1) mostró una región lineal inicial, con una pendiente aumentada comparada con la muestra extinguida, un punto de fluencia, de nuevo mayor que el de la muestra extinguida, después ruptura. Esta forma de comportamiento esfuerzo-deformación con frecuencia se denomina estrangulamiento. Dos muestras de peso molecular intermedio (polímeros 2 y 3, gráficos 2 y 3) mostraron la formación de un cuello pero el estiramiento no se estabilizó y la ruptura se produjo a una deformación de ~25% (0,25). Solo el polímero 4 con el peso molecular mayor (gráfico 4) mostró estiramiento estable después de la aplicación de esta velocidad de enfriamiento.

50

55

Todas las muestras hechas mediante enfriamiento lento mostraron estrangulamiento o comportamiento frágil. Las deformaciones a rotura de las fibras originales estaban en su mayoría entre el 10 y el 20% (0,1 y 0,2): por tanto, si la matriz se rompe por debajo de este valor entonces un compuesto compactado por calor vería la fractura de la matriz prematura antes de que la fase de refuerzo pueda alcanzar la capacidad de llevar carga completa, lo que produce una delaminación prematura. Se ve que a la menor velocidad de enfriamiento, ninguno de los polímeros alcanzó esta deformación a rotura deseada. En particular, el polímero 1 de bajo peso molecular mostró rotura por fragilización a un esfuerzo bajo. Se puede ver que el comportamiento de tipo dúctil se hizo más pronunciado según aumenta el  $M_w$ ; la mayor deformación a rotura la mostró el polímero 4. En la mayoría de los casos la pendiente inicial

de las muestras enfriadas despacio era mayor que la de cualquiera de las otras dos velocidades de enfriamiento, lo que indica que el enfriamiento lento dio el mayor módulo de Young. El esfuerzo a rotura para las muestras enfriadas despacio de los polímeros 1 y 2 era menor que para las muestras enfriadas deprisa, pero el esfuerzo a rotura para las muestras enfriadas despacio de los polímeros 3 y 4 era aproximadamente igual al de las muestras enfriadas deprisa.

#### Densidad

Se midieron las densidades de los materiales originales orientados y de las láminas compactadas usando una columna de densidad. La columna se hizo a partir de una mezcla de éter diglicídico e isopropanol para dar un intervalo de densidad de  $\sim 890$  a  $\sim 930$   $\text{kg/m}^3$ . Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2

Polímero	Material y pauta de enfriamiento	Densidad ( $\text{kg/m}^3$ )
1	Fibras originales	907
	Película fundida - extinción	911
	Película fundida - enfriamiento lento	915
2	Fibras originales (tela D)	912
	Película fundida - extinción	920
	Película fundida - enfriamiento lento	924
3	Fibras originales (tela E)	910
	Película fundida - extinción	920
	Película fundida - enfriamiento lento	925

#### Módulo

Se determinó el módulo de Young en la región lineal inicial de la curva de esfuerzo-deformación según las directrices de ASTM D638. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

TABLA 3

Polímero	Módulo de Young E (GPa)		
	Extinción	Enfriamiento rápido	Enfriamiento lento
1	$1,04 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,05$	$2,08 \pm 0,13$
2	$1,00 \pm 0,03$	$1,58 \pm 0,06$	$1,71 \pm 0,11$
3	$1,00 \pm 0,09$	$1,24 \pm 0,09$	$1,33 \pm 0,01$
4	$0,95 \pm 0,06$	$1,22 \pm 0,10$	$1,37 \pm 0,08$

Las tablas 2 y 3 muestran la densidad y el módulo de Young de las diversas películas fundidas. Ambas propiedades se pueden usar como una medida de la cristalinidad de las películas, ya que se pueden atribuir aumentos en cualquier parámetro con un aumento en la cristalinidad. Según aumenta la velocidad de enfriamiento, la densidad del módulo de Young para cada tipo de polímero disminuye, lo que sugiere la disminución esperada en la cristalinidad (y mejora asociada en ductilidad).

Está claro a partir de los resultados en el conjunto de ejemplos A que la velocidad de enfriamiento del proceso de compactación por calor es un parámetro de proceso clave, ya que tiene un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas de la fase matriz, probablemente debido a cambios en la cristalinidad. Los resultados anteriores muestran que el enfriamiento lento puede producir un módulo de Young y propiedades de deformación a rotura buenos, pero ductilidad comprometida; pero que para polímeros de mayor  $M_w$  se puede alcanzar un nivel útil de ductilidad, especialmente para usos en los que los valores de rigidez y deformación a rotura son de principal importancia. En general, las muestras enfriadas despacio parecen mostrar valores de rigidez mayores que la muestras enfriadas deprisa, pero pueden ser frágiles si el polipropileno es de bajo peso molecular. Sin embargo, las muestras pueden mostrar ductilidad razonable si el polipropileno es de mayor peso molecular.

#### Conjunto de ejemplos B

En estos ejemplos se prepararon artículos monolíticos parcialmente fundidos. Se usó el polímero 4 del conjunto de ejemplos A, con 4 capas de tela tejida en el ensamblaje de compactación. Se emplearon las condiciones de compactación de 5 minutos a  $193^\circ\text{C}$  y una presión de compactación de 4,8 GPa. Se realizó el enfriamiento lento ( $20$ - $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ) o enfriamiento rápido ( $1$ - $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) como se describe en el conjunto de ejemplos A.

La figura 2 muestra los gráficos de temperatura/tiempo para las dos muestras. Se ve que la muestra enfriada deprisa experimenta un enfriamiento muy rápido hasta  $150^\circ\text{C}$ . La muestra enfriada despacio necesita aproximadamente 25 minutos para bajar desde  $193^\circ\text{C}$  hasta  $150^\circ\text{C}$ , y aproximadamente 80 minutos para bajar desde  $193^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$ .

Puntos de fusión

5 Se midió el comportamiento de fusión de las láminas compactadas por calor hechas usando las dos velocidades de enfriamiento usando calorimetría diferencial de barrido. Se determinaron de esta manera los puntos de fusión pico de la fase matriz y la fase orientada. Los resultados se dan en la tabla 4, a continuación

TABLA 4

Enfriamiento	Punto de fusión pico de la fase matriz (°C)	Punto de fusión pico de la fase orientada (°C)
Enfriada deprisa	162	177
Enfriada despacio	168	179

10 Se ve que con el producto enfriado más despacio el punto de fusión pico de la matriz aumenta sustancialmente mientras que el de la fase orientada aumenta solo un poco. Puesto que el fin es mejorar la microestructura de la fase matriz, preferiblemente para que sea más altamente cristalina y para tener un tamaño de cristal medio mayor sin afectar sustancialmente a la fase orientada, este es un resultado prometedor.

15 Pruebas de esfuerzo-deformación

La tabla 5 a continuación, muestra los resultados medios de las pruebas mecánicas de las dos muestras.

TABLA 5

20

Enfriamiento	Módulo (GPa)	Resistencia (MPa)	Deformación a rotura
Enfriada deprisa	3,0 ± 0,1	130 ± 10	13 ± 2
Enfriada despacio	3,3 ± 0,1	141 ± 6	11 ± 1

Se ve que las propiedades mecánicas de la muestra enfriada despacio eran buenas, al mostrar módulo y resistencia mejorados sin pérdida significativa de ductilidad.

25 Fuerza de adherencia

También se hicieron experimentos para evaluar la fuerza de adherencia de las muestras enfriadas despacio y deprisa, y los resultados medios se muestran en la tabla 6, a continuación.

30

TABLA 6

Compactación	Enfriamiento	Fuerza de adherencia N/10 mm
4,2 MPa/193°C	Enfriada deprisa	7,5 ± 3,5
	Enfriada despacio	7,7 ± 1,9

Las fuerzas de adherencia medidas eran todas bastante altas, con el valor de la enfriada despacio manteniéndose bien en comparación con el valor enfriado deprisa.

35

**Conjunto de ejemplos C**

Fuerza de adherencia

40

A continuación, se hicieron muestras de un material compuesto compactado por calor a partir del polímero 1 como se describe en el conjunto de ejemplos B anteriormente, es decir, solo parcialmente fundidas y se sometieron a la prueba de fuerza de adherencia. Los resultados medios se muestran en la tabla 7, a continuación.

TABLA 7

45

Compactación	Enfriamiento	Fuerza de adherencia N/10 mm
4,2 MPa/193°C	Enfriada deprisa	3,0 ± 1,6
	Enfriada despacio	1,8 ± 0,6

Ambos valores son bajos pero se muestra que el enfriamiento lento tiene desventajas, un descubrimiento no aplicable al polímero 4, que tiene un peso molecular mucho mayor.

**Conjunto de ejemplos D**

Los resultados indican que el enfriamiento lento puede producir rigidez alta y esfuerzo de fluencia alto. Sin embargo, con polipropileno de bajo  $M_w$  la compensación de pérdida en ductilidad es severa; tales materiales son frágiles después de la compactación y tienen una deformación a rotura baja. Sin embargo, con polipropileno de alto  $M_w$  la ductilidad, y propiedades asociadas tales como fuerza de adherencia, pueden ser aceptables. Por tanto, el uso de un polipropileno de mayor  $M_w$  con enfriamiento lento después de la compactación ofrece el prospecto de un artículo con una mezcla atractiva de propiedades.

Basado en que se podría alcanzar una mezcla similar de propiedades manteniendo el artículo compactado a una temperatura elevada durante un tiempo de permanencia, se llevaron a cabo experimentos de recocido.

Los primeros experimentos de recocido se llevaron a cabo en el polímero 4 fundido por completo, para hacer un artículo con, en efecto, material matriz al 100%, ya que esta es la fase que más probablemente se vea afectada, y cualquier efecto debe ser fácil de interpretar. Las pautas de recocido estudiadas fueron 150°C durante cinco minutos y 160°C durante 5 minutos.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) produjo los resultados en la tabla 8, a continuación, que indican que el recocido puede afectar sustancialmente la cristalinidad (indicada por la entalpía) y el tamaño de cristal (indicado por el punto de fusión pico), y que la temperatura más alta tiene un efecto más pronunciado.

TABLA 8

	Entalpía J/g / %	Punto de fusión pico °C
Como se hizo	63,4 / 31	164
150°C/5 minutos	70,1 / 34	163
160°C/5 minutos	85,3 / 41	169

Los artículos se sometieron a ensayos de tracción a 20°C y en un intervalo de temperaturas elevadas y los resultados se presentan en las figuras 3 y 4.

A partir de los trazos en la figura 3 se determinó que el módulo de cada artículo era como sigue:

Enfriada deprisa (sin recocido)	1,37 GPa
Enfriada despacio (sin recocido)	1,85 GPa
Recocido, 160°C/5 minutos	1,9 GPa
Recocido, 150°C/5 minutos	2,2 GPa

El cambio en la morfología cristalina se refleja en un aumento en el módulo, y también en el esfuerzo de fluencia, aunque el material recocido a 160°C aún se mantuvo pseudodúctil. Por último, el barrido de temperatura por DTMA mostrado en la figura 4 (barrido desde 20 a 160°C en aumentos de 5°C, probado a una frecuencia de 1 Hz usando una deformación dinámica del 0,05%) muestra que la muestra recocida a 160°C tiene rendimiento a temperatura más alta significativamente mejor. En la figura 3 se muestran comparaciones con las muestras enfriada despacio y enfriada deprisa del conjunto de ejemplos A. En la figura 4 se muestra una comparación con un artículo "original", estando enfriado este a 20-30°C/min después de la compactación.

**Conjunto de ejemplos E**

En estas pruebas, se usaron capas tejidas de polímero 4 para la fabricación de artículos compactados por calor parcialmente fundidos que tienen una fase de fibra orientada y una fase matriz. Las condiciones fueron 193°C durante 5 minutos, a una presión de compactación de 4,2 MPa. El recocido fue como se describe en el conjunto de ejemplos D.

Se llevaron a cabo pruebas de barrido de temperatura por DTMA como se describe en el conjunto de ejemplos D. Los resultados se muestran en la figura 5. El trazo marcado "original" se refiere a una muestra enfriada a 20-30°C/min después de la compactación.

La relevancia de los resultados de la figura 5 es que la rigidez como función de la temperatura a la que se llevaron a cabo las pruebas es una indicación la fluencia esperada o rendimiento a alta temperatura. Es probable que dependa de la fase matriz, entre la fase orientada. Se ve que hay una mejora en el rendimiento en la muestra recocida a temperaturas por encima de 40°C, relativo a la muestra enfriada deprisa.

**Conclusiones globales**

5 El uso de enfriamiento lento y/o recocido, aplicado a artículos compactados hechos según la presente invención, que comprenden polipropileno de  $M_w$  de al menos 250.000, ofrece ventajas en términos de rigidez alta, límite elástico alto, tensión a rotura alta, buen mantenimiento de la rigidez a temperaturas elevadas y sorprendentemente buenas propiedades de tipo dúctil tales como fuerza de adherencia y deformación a rotura. El buen balance de propiedades es sorprendente con respecto a la fragilidad y/o bajo límite elástico de los artículos correspondientes hechos usando polipropileno de  $M_w$  de menos de 250.000.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para la producción de un artículo monolítico a partir de una red de fibras de homopolímero o copolímero de polipropileno orientadas que tiene un peso molecular medio en peso de al menos 250.000; el proceso comprende los pasos de someter la red a temperatura elevada y presión suficiente para fundir una proporción del polímero y compactarlo, produciendo de esta manera una fase orientada y una fase matriz, y realizar un tratamiento con calor
- 10 caracterizado porque
- el tratamiento por calor es someter la red compactada a una velocidad media de enfriado de no más de 10°C/min, hasta una temperatura menor de o por debajo de la temperatura a la que se completa la recristalización de la matriz.
- 15 2. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque la velocidad de enfriamiento media desde la temperatura de compactación hasta dicha temperatura más baja no es mayor de 5°C/min.
3. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque para el paso de tratamiento con calor la velocidad media de enfriamiento desde la temperatura de compactación hasta dicha temperatura más baja no es mayor de 3°C/min.
- 20 4. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque dicha temperatura más baja está en el intervalo de 100-110°C.
- 25 5. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el tratamiento con calor se lleva a cabo en la red controlada contra el cambio dimensional.
6. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 5 caracterizado porque el tratamiento con calor se realiza con la red compactada bajo tensión.
- 30 7. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 5 caracterizado porque el tratamiento con calor se realiza con la red compactada mantenida en el aparato de compactación.
8. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la presión de compactación no supera 10 MPa.
- 35 9. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el peso molecular medio en peso de las fibras está en el intervalo de 250.000 a 400.000.
- 40 10. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 9 caracterizado porque el peso molecular medio en peso de las fibras está en el intervalo de 300.000 a 400.000.
11. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque las fibras son fibras formadas por fusión.
- 45 12. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 en donde la red compactada se recuece a una temperatura a 15°C de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo y por debajo de esa temperatura.
- 50 13. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12 caracterizado porque para el paso de recocido la red compactada está dentro del intervalo de temperatura definido durante al menos 3 minutos.
14. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12 caracterizado porque la temperatura de recocido está por debajo de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo, y hasta 10°C por debajo de esa temperatura.
- 55 15. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12 caracterizado porque la temperatura de recocido está por debajo de la temperatura a la que la fase matriz se funde por completo, y es hasta 5°C por debajo de esa temperatura.
- 60 16. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 12 caracterizado porque la red compactada está en el intervalo de temperatura definido durante al menos 5 minutos.
17. Un proceso como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el proceso se lleva a cabo en un aparato en el que se alimenta el ensamblaje a través de una zona de compactación donde se somete a la presión y temperatura elevada requeridas.
- 65 18. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 17 en donde el aparato en una prensa de banda.

Fig.1.

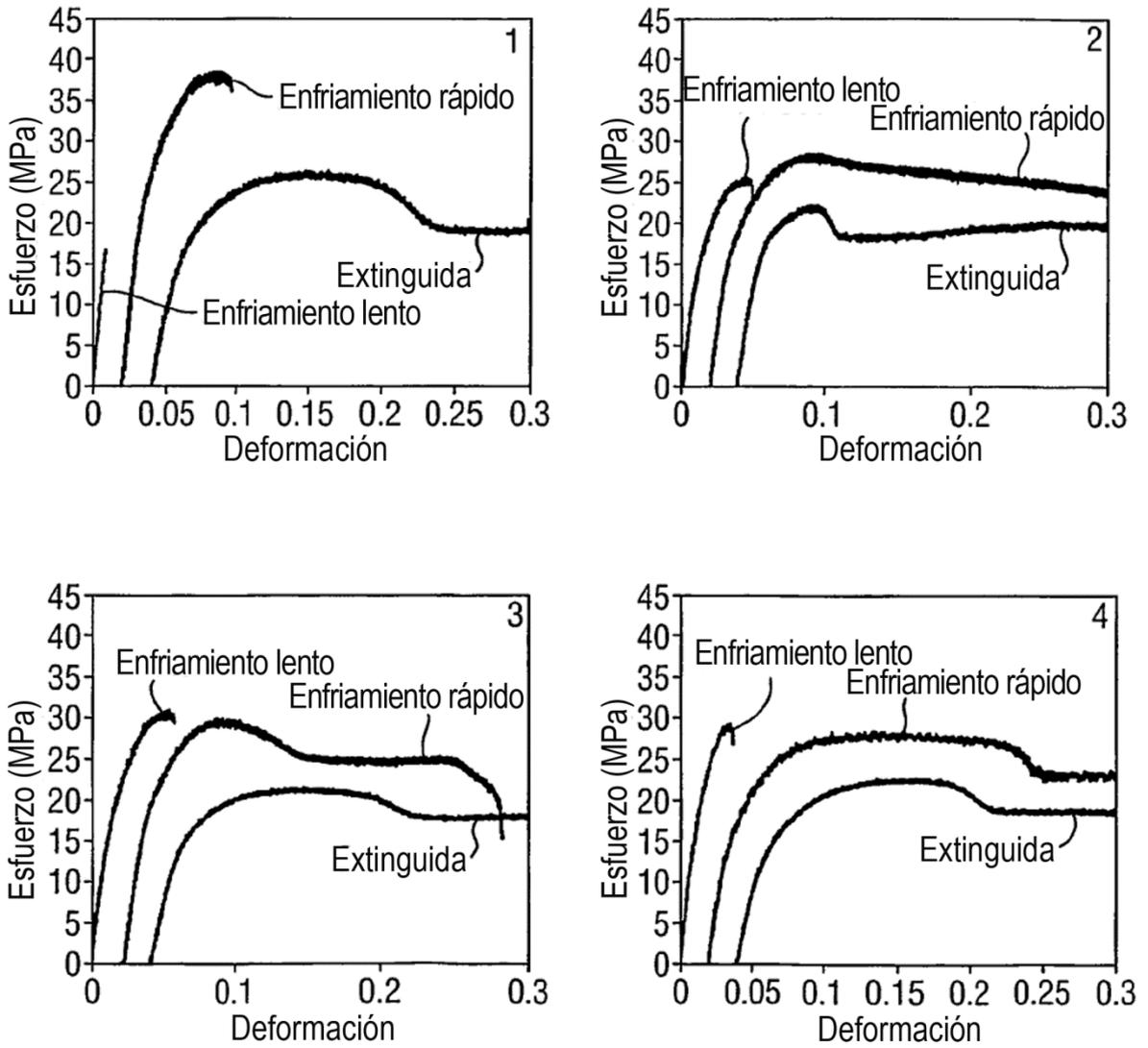


Fig.2.

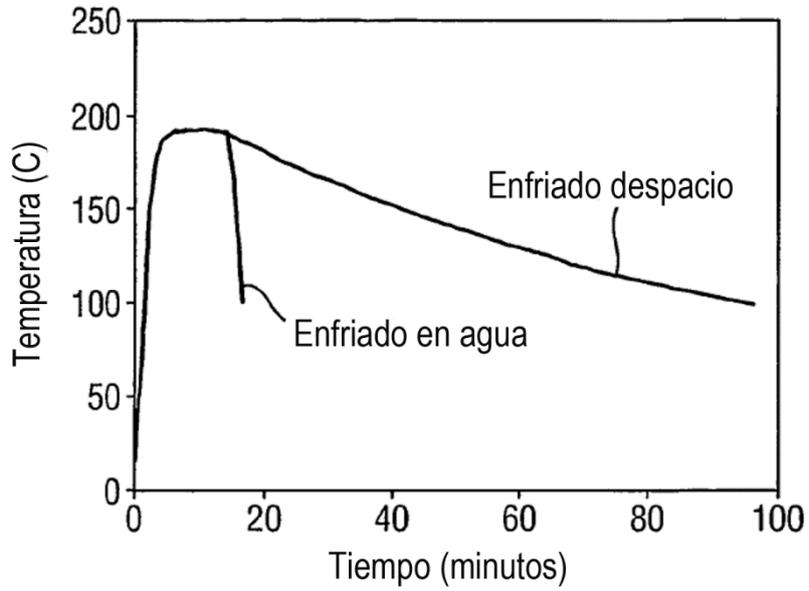


Fig.3.

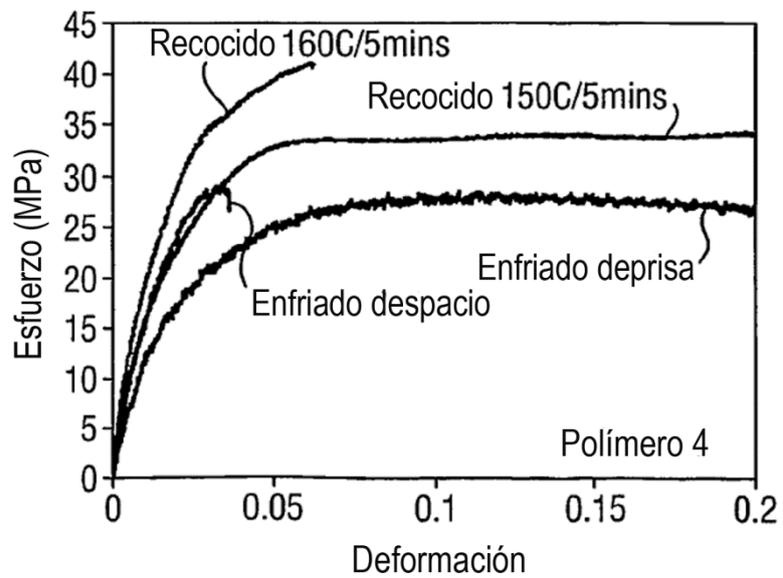


Fig.4.

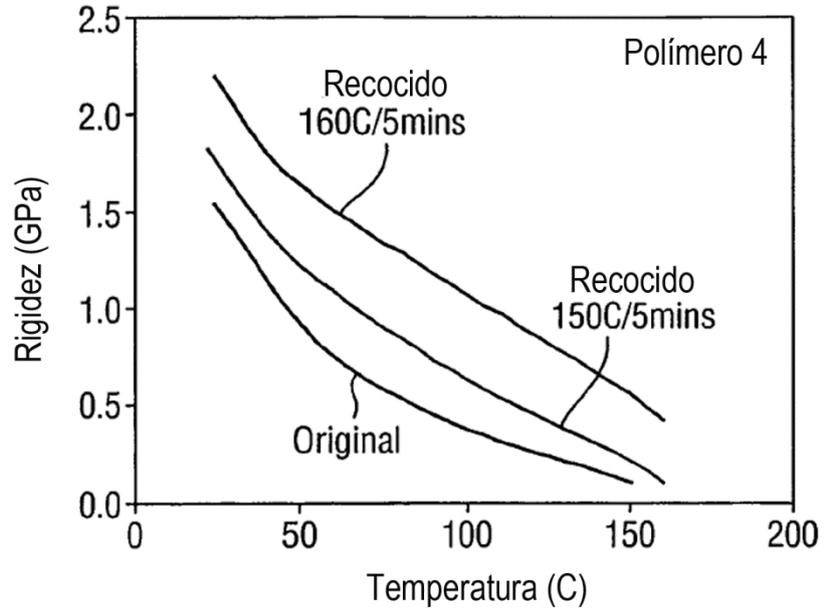


Fig.5.

