(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 562 404**

(51) Int. CI.:

C08L 23/10 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2006 E 06002368 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 1816158**

(54) Título: **Poliolefina extrudida para la fabricación de material celular**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2016

(73) Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06101 PORVOO, FI

(72) Inventor/es:

MALM, BO;
STADLBAUER, MANFRED;
FOLLAND, RICK y
DEMINK, PAUL

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

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

Poliolefina extrudida para la fabricación de material celular

La presente invención se refiere a polipropileno lineal extrudido, en particular perlas de polipropileno lineal extrudido adecuadas para aplicaciones de espuma técnica y envasado protector. Además, la presente invención se refiere a la utilización del polipropileno lineal extrudido para artículos espumados.

En los últimos años, se han realizado esfuerzos para sustituir los productos de poliestireno espumado por productos de polipropileno espumado. Es conocido que los productos de polipropileno espumado poseen características de inercia química, resistencia al calor, rigidez y resistencia al impacto muy superiores a las del poliestireno espumado. Por lo tanto, existe una creciente demanda que utiliza polipropileno espumado en sectores de aplicación donde el poliestireno espumado no puede utilizarse o en sectores donde el poliestireno espumado se utiliza ampliamente, tales como por ejemplo en aislamiento y en envasado, pero no satisface completamente las demandas de las utilizaciones en términos de rendimiento. Para la aplicación de espuma técnica y el envasado protector, los requisitos naturales para los polímeros utilizados son su espumabilidad, elevada rigidez y elevada resistencia al impacto. Un requisito esencial para que una poliolefina extrudida alcance estos requisitos deseados es una densidad relativamente baja de los productos espumados. Especialmente, se consiguen artículos espumados con una elevada resistencia al impacto y que son simultáneamente bastante ligeros en casos donde estos productos tienen solamente una estructura de célula cerrada. Existe un prejuicio en la bibliografía de que estos productos solamente pueden conseguirse cuando la poliolefina extrudida utilizada tiene una elevada resistencia en fundido, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP1323779 A, US A 5929127, JPS 58129025 o JPH 0350245.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es dar a conocer un polipropileno lineal extrudido adecuado para aplicaciones de espuma técnica y envasado protector que sea una alternativa a los productos conocidos, caracterizados por una elevada resistencia en fundido.

El descubrimiento de la presente invención es dar a conocer un polipropileno lineal extrudido con un elevado índice de espumabilidad.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un polipropileno lineal extrudido que tiene

a) un MFR_2 de 0,01 a 1,00 g/10 min y

b) un índice de espumabilidad (FN) de más de 0,25 N, definiéndose el índice de espumabilidad por la integral, $\int_{\lambda=0}^{\lambda max} F \cdot d\lambda$, en la que λ es la relación de alargamiento y F es la fuerza en cN, registrada en función de la relación de alargamiento λ, y

c) un índice de ramificación g' de 0,95 a 1,00.

Sorprendentemente, se ha descubierto que dicho polipropileno lineal extrudido posee una buena espumabilidad, elevada rigidez y elevada resistencia al impacto.

Se ha descubierto, en particular, que existe una correlación entre la densidad de espuma mínima y el índice de espumabilidad FN, es decir, con un elevado índice de espumabilidad, pueden obtenerse artículos de muy baja densidad de espuma (véase la figura 2).

El índice de espumabilidad se determina a partir del área bajo la curva de Rheotens, es decir, la integral definida por la fuerza dada en cN en función de la relación de alargamiento λ. La prueba de Rheotens, tal como se utiliza para la presente invención, para obtener la curva de Rheotens tal como se da, entre otros, en la figura 1, se explica en detalle en la sección experimental. Preferentemente, el índice de espumabilidad (FN) es mayor de 0,3 N, más preferentemente mayor de 0,4 N y de la forma más preferente mayor de 0,45 N. En una realización preferente, el índice de espumabilidad es 0,5 N o superior.

Sin embargo, no solamente el índice de espumabilidad del polipropileno lineal extrudido debe ser bastante elevado, sino también el peso molecular del polipropileno lineal extrudido debe estar en el intervalo tal como se ha indicado anteriormente. Más preferentemente, el MFR_2 está en el intervalo de 0,1 a 0,6 g/10 min, aún más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 0,4. En una realización preferente, el MFR_2 es de aproximadamente 0,25 g/10 min. El índice de fluidez (MFR) es un indicador del peso molecular del polímero utilizado. El índice de fluidez depende principalmente del peso molecular promedio. Esto es debido a que las moléculas largas proporcionan al material una tendencia al flujo menor que las moléculas cortas. Un incremento del peso molecular significa una disminución del valor del MFR. El índice de fluidez (MFR) se mide en g/10 min del polímero descargado a través de una boquilla definida en condiciones de temperatura y presión especificadas y la medida de la viscosidad del polímero, que, a su vez, para cada tipo de polímero está influida principalmente por su peso molecular, pero también por su grado de

ramificación. El índice de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230ºC (ISO 1133) se indica como MFR_2.

Preferentemente, el polipropileno lineal extrudido tiene una resistencia en fundido menor de 3 cN. Más preferentemente, la resistencia en fundido es menor de 2 cN y, de la forma más preferente, la resistencia en fundido es menor de 1,6. En una realización preferente, la resistencia en fundido es de aproximadamente 1,5 cN.

La ventaja de tener una baja resistencia en fundido es (a) dichos polímeros son fáciles de preparar en procesos en reactor sin modificación y (b) la nucleación de las células es más pronunciada, es decir, la espuma tiene células más finas (véase el documento P. Spitael y Ch. W. Macosko, Polymer Engineering and Science, noviembre de 2004, Vol. 44, No. 11).

La resistencia en fundido se mide mediante el experimento de Rheotens. El experimento de Rheotens es un experimento de hilado de fibra casi isotérmico. Un fundido polimérico presurizado en una boquilla capilar es alargado bajo la acción de una fuerza de estirado hacia abajo constante hasta la rotura del filamento. Con los datos obtenidos a partir de dicho experimento, puede generarse un diagrama de extensión que describe el comportamiento de alargamiento del fundido polimérico. Un buen comportamiento de alargamiento es necesario para muchos procesos poliméricos, como moldeo por soplado o soplado de películas. Además, la tensión de rotura de un fundido polimérico puede calcularse con los datos obtenidos a partir del experimento de Rheotens. Una elevada tensión de rotura es importante para muchas aplicaciones industriales. En general, la resistencia en fundido y la estirabilidad dependen de las propiedades materiales del fundido y de las condiciones de procesamiento del experimento. Las condiciones exactas en las que el polipropileno lineal extrudido según la presente invención se ha medido pueden deducirse a partir de la sección experimental.

Además, es preferente que el polipropileno lineal extrudido tenga una temperatura de cristalización T_c en el intervalo de 110 a 135ºC, más preferentemente, en el intervalo de 115 a 130ºC. La temperatura de cristalización T_c se ha medido por DSC según la norma ISO 3146, con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10ºC. La ventaja de un polímero con una temperatura de cristalización en el intervalo de 110 a 135ºC, más preferentemente en el intervalo de 115 a 130ºC, es que se ha descubierto que estos polímeros son particularmente rígidos.

Además, es preferente que los artículos espumados del polipropileno lineal extrudido tengan una cristalinidad bastante elevada. Un polímero (cristalino) altamente estructurado presenta propiedades ópticas y mecánicas mejoradas.

Por lo tanto, el polipropileno lineal extrudido comprende, preferentemente, un agente nucleante de cristalización α y/o un agente nucleante de cristalización β, no siendo el agente nucleante de cristalización una sal metálica. Preferentemente, el agente nucleante está presente en una cantidad del 0,0001 al 1,00% en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,001 al 0,50% en peso. Los agentes nucleantes de poliolefina son sustancias con la capacidad de actuar como sustratos para la formación de cristales mediante epitaxia, incrementando de este modo el número de núcleos del sistema. De este modo, los agentes nucleantes mejoran el comportamiento de cristalización en procesamiento, es decir, disminuyendo el tiempo de ciclo o incrementando la velocidad de la línea, incrementan la cristalinidad en el producto final y, adicionalmente, influyen en las propiedades ópticas y mecánicas en términos de rigidez (con agentes nucleantes de cristalización α) o tenacidad (con agentes nucleantes de cristalización β) mejoradas.

Puede utilizarse cualquier agente nucleante α adecuado conocido en la técnica. Sin embargo, es preferente utilizar 1,3:2,4-bis-(3,3-dimetil-bencilideno)-sorbitol. Un procedimiento de nucleación α adicional, denominado en el presente documento “BNT”, es una técnica en reactor especial, en la que el catalizador se pre-polimeriza con monómeros como vinil-ciclohexano (VCH). Este procedimiento se describe en mayor detalle, por ejemplo, en el documento EP 0 316 187 A2. Para los fines de la presente invención, BNT se denomina un agente nucleante α.

En particular, los agentes de nucleación β adecuados son compuestos de tipo quinacridona, especialmente quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona; compuestos de tipo quinacridonaquinona, especialmente quinacridonaquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro(2,3b)acridina-7,14-diona con quino(2,3b)acridina-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona, tal como se da a conocer en el documento EP 0 177 961, y dimetoxiquinacridonaquinona; y compuestos de tipo dihidroquinacridona, especialmente dihidroquinacridona, di-metoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

Otros agentes nucleantes β adecuados, son las sales de ácido dicarboxílico de metales del grupo IIa de la tabla periódica, por ejemplo sal de calcio del ácido pimélico y sal de calcio del ácido subérico.

La poliolefina extrudida es un polipropileno lineal, que tiene un índice de ramificación g' de 0,95 a 1,00, más preferentemente de aproximadamente 1,00. El índice de ramificación g' se define como $g'=[IV]_{br}/[IV]_{lin}$, en la que g' es el índice de ramificación, $[IV_{br}]$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene sustancialmente el mismo peso molecular promedio en peso que el polipropileno ramificado. De este modo, un valor de g' bajo es un indicador de un polímero altamente ramificado. En

otras palabras, si el valor de g' disminuye, la ramificación del polipropileno aumenta. En este contexto se hace referencia al documento B.H. Zimm y W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17.1301 (1949).

La viscosidad intrínseca necesaria para determinar el índice de ramificación g' se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en decalina a 135ºC)

El polipropileno lineal puede ser un copolímero de bloques de propileno lineal.

Es preferente, en particular, que el polipropileno lineal extrudido comprenda una matriz de propileno y un caucho de etileno-propileno (EPR). El tipo de matriz de polipropileno no está restringido a uno específico, siempre que la matriz cumpla, junto con el caucho de etileno-propileno (EPR), los requisitos mencionados anteriormente. Por lo tanto, pueden utilizarse homopolímeros o copolímeros. En caso de que se utilice un copolímero, el contenido de comonómero, sin embargo, será menor del 3% en peso. Preferentemente, el comonómero es etileno.

La elección de caucho de etileno-propileno (EPR) debe ajustarse a los requisitos a alcanzar, es decir, un polipropileno lineal extrudido con un índice de espumabilidad bastante elevado. Por lo tanto, se necesita un caucho de etileno-propileno (EPR) que tenga una elevada cantidad de propileno, es decir, con una baja cantidad de etileno. Por lo tanto, es preferente que el caucho de etileno-propileno (EPR) tenga un contenido de etileno de menos del 50,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 10,0 al 50,0% en peso y, de la forma más preferente, en el intervalo del 20,0 al 40,0% en peso. En una realización preferente, el contenido de etileno es de aproximadamente el 33,0% en peso.

Además, la cantidad total de etileno utilizado en el polipropileno lineal, más preferentemente, en el polipropileno lineal que comprende la matriz de propileno y el caucho de etileno-propileno (EPR), es preferentemente menor del 15,0% en peso, más preferentemente en el intervalo del 4,0 al 12,0% en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 5,0 al 10,0% en peso. En una realización preferente, el contenido total de etileno es de aproximadamente el 9,0% en peso.

Además, para conseguir un polipropileno extrudido adecuado para la fabricación de un artículo que tiene una baja densidad de espumado, la matriz de polipropileno y el caucho de etileno-propileno (EPR) deben mantenerse en un intervalo específico. Por consiguiente, el polipropileno extrudido no presenta más del 30% en peso del caucho de etileno-propileno (EPR). Por lo tanto, la cantidad de matriz de polipropileno debe variar del 70 al 95% en peso, preferentemente en el intervalo del 70 al 85% en peso. A su vez, el caucho de etileno-propileno (EPR) debe estar en el intervalo del 5 al 30% en peso, preferentemente en el intervalo del 15 al 30% en peso.

Además, el polipropileno lineal extrudido, tal como se ha descrito anteriormente, está en forma de perlas.

El polipropileno extrudido se produce, preferentemente, combinando la matriz de polipropileno en forma de polvo o gránulos, el caucho de etileno-propileno (EPR) y el agente nucleante de cristalización, si está presente, en un dispositivo de mezcla en fundido.

Los dispositivos de mezcla en fundido adecuados para el proceso preferente son amasadoras discontinuas y/o continuas, extrusoras de doble tornillo y extrusoras de tornillo único con secciones de mezcla especiales y co-amasadoras. El tiempo de residencia debe seleccionarse de modo que se consiga un grado de homogeneización suficientemente elevado.

La matriz de polipropileno puede producirse mediante una polimerización en proceso de fase única o múltiples fases de propileno o propileno y una α-olefina y/o etileno, tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión, polimerización en solución o combinaciones de las mismas utilizando catalizadores convencionales. Un homopolímero o copolímero puede prepararse en un reactor de bucle o en una combinación de reactor de bucle y fase gaseosa. Estos procesos son bien conocidos por un experto en la materia.

Un catalizador adecuado para la polimerización de la matriz polimérica de propileno es cualquier catalizador estereoespecífico para polimerización de propileno que es capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 100ºC y a una presión de 10 a 100 bar. Los catalizadores de Ziegler-Natta, así como los catalizadores de metaloceno, son catalizadores adecuados.

Un experto en la materia es consciente de las diversas posibilidades para producir homopolímeros y copolímeros de propileno y encontrará con sencillez un procedimiento adecuado para producir polímeros adecuados que se utilizan en la presente invención.

Un caucho de etileno-propileno (EPR) puede producirse mediante un proceso de polimerización conocido, tal como polimerización en solución, suspensión y fase gaseosa utilizando catalizadores convencionales. Los catalizadores de Ziegler-Natta, así como un catalizador de metaloceno, son catalizadores adecuados.

Un proceso ampliamente utilizado es la polimerización en solución. Se polimerizan etileno, propileno y sistemas

catalizadores en un exceso de disolvente hidrocarburo. Los estabilizantes y aceites, si se utilizan, se añaden directamente después de la polimerización. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se evaporan a continuación con agua caliente o vapor, o con desvolatilización mecánica. El polímero, que está en forma de migas, se seca con desecación en tamices, presiones mecánicas u hornos de secado. Con las migas se forman bolas enrolladas o se extruyen en microgránulos.

El proceso de polimerización en suspensión es una modificación de la polimerización en masa. Los monómeros y el sistema catalizador se inyectan en el reactor lleno de propileno. La polimerización tiene lugar inmediatamente, formando migas de polímero que no son solubles en propileno.

La evaporación del propileno y el comonómero completan el proceso de polimerización.

La tecnología de polimerización en fase gaseosa consiste en uno o más lechos fluidizados verticales. Se introducen en el reactor monómeros y nitrógeno en forma gaseosa, junto con catalizador, y el producto sólido se elimina periódicamente. El calor de reacción se elimina a través de la utilización del gas circulante, que también sirve para fluidizar el lecho de polímero. No se utilizan disolventes, eliminando de este modo la necesidad de retirada del disolvente, lavado y secado.

La producción de caucho de etileno-propileno (EPR) también se describe en detalle, por ejemplo, en los documentos US 3.300.459, US 5.919.877, EP 0 060 090 A1 y en una publicación corporativa de EniChem “DUTRAL, Ethylene-propylene Elastomers”, páginas 1 a 4 (1991).

Como alternativa, puede utilizarse caucho de etileno-propileno (EPR), que está disponible en el mercado y que cumple los requisitos indicados.

Como alternativa, la matriz polimérica de propileno y el caucho de etileno-propileno pueden producirse en una serie de reactores, es decir, comenzando con la producción de la matriz de propileno en un reactor de bucle y transfiriendo la producción al interior de un reactor de fase gaseosa, donde el caucho de etileno-propileno se polimeriza.

Además, la presente invención también comprende una espuma producida a partir del polipropileno lineal extrudido, tal como se ha descrito anteriormente o a partir de una perla de polipropileno lineal extrudido, tal como se ha mencionado anteriormente. De este modo, es preferente que la espuma tenga una densidad menor de 400 g/m^3, más preferentemente, menor de 250 g/m^3 y, de la forma más preferente, menor de 180 kg/m^3.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a artículos que comprenden el polipropileno lineal extrudido y/o perlas de polipropileno lineal extrudido y/o una espuma, tal como se ha definido anteriormente. Además, la presente invención también se refiere a la utilización del polipropileno lineal extrudido, tal como se ha definido anteriormente, para producir los artículos espumados.

Ejemplos

Procedimientos

Índice de espumabilidad:

Para medir el índice de espumabilidad, se utilizó un reómetro capilar de alta presión (tipo: Rheograph 2002, Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH, Buchen, Alemania) para extrudir hebras de polímero que se estiraron por medio de un aparato de tensión en fundido Rheotens (tipo: 7197, Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH). Se registra la fuerza de arrastre F en función de la velocidad de estirado v. El procedimiento de prueba se realiza en una sala climatizada estándar con temperatura ambiente controlada de 23ºC. La temperatura del reómetro se ajustó a 200ºC. Se utilizó un capilar de 20 mm de longitud y 1 mm de diámetro. La aceleración de las ruedas del Rheotens se ajustó a 0,012 cm/s^2 para todas las mediciones. El diámetro del cilindro era de 12 mm. Se dejó fundir el polímero durante 4 minutos. La velocidad de extrusión de la hebra es de 0,0217 mm/s (equivalente a una velocidad de cizallamiento aparente de 25 s^{-1}). La longitud de la línea de hilado era de 104 mm. La fuerza de arrastre F (en N) se mide contra la relación de alargamiento λ. De esta manera se obtiene una curva. La fuerza máxima se denomina “resistencia en fundido”. El área bajo la curva de fuerza frente a relación de alargamiento hasta la rotura de la fibra se toma como el índice de espumabilidad (FN).

Densidad:

La densidad se ha medido de acuerdo con el principio de Arquímedes determinando la masa (m) y el volumen (V) de la muestra y calculando su densidad *(d)* según (*d*=*m*/*V*).

$$d = \frac{m}{V}$$

Módulo de tracción:

Las propiedades de tracción, tales como el módulo de tracción, el esfuerzo de tracción en el punto de fluencia, la deformación por tracción en el punto de fluencia, la resistencia a la tracción, la deformación por tracción en resistencia a la tracción, y la resistencia a la tracción en rotura se han medido de forma análoga a la norma ISO 527 en la dirección de extrusión.

Espumado con Butano:

En este estudio se utiliza un equipo de extrusión de espuma en tándem. Consta de un impulsor de la extrusora 5-hp con una caja de engranajes de control de velocidad (Brabender, Prep Center), una primera extrusora de 3/4 pulgadas (Brabender, 05-25-000) con un tornillo de mezcla (Brabender, 05-00144) con una relación L/D de 30:1, una segunda extrusora 1 1/2 pulgadas (Killion, KN-150) con una unidad impulsora de velocidad variable 15-hp incorporada con una relación L/D de 18:1. Los otros sistemas incluyen una bomba de desplazamiento positivo para inyección de butano, un dispositivo mejorador de la difusión que contiene un mezclador estático (omega, FMX-84441 S), una bomba de engranajes (Zenith, PEP-11 1,2 cm^3/rev), donde el desplazamiento volumétrico está controlado apropiadamente por el motor, un intercambiador de calor para enfriar el fundido polimérico que contiene mezcladores estáticos de homogeneización (Labcore modelo H-04669-12), un manguito de refrigeración para el control preciso de la temperatura de la boquilla. La primera extrusora se utiliza para la plastificación de la resina polimérica, mientras que la segunda extrusora es responsable de la mezcla y la refrigeración inicial del fundido polimérico. La bomba de engranajes controla el caudal de fundido polimérico y el intercambiador de calor homogeneiza y refrigera adicionalmente el fundido. En este estudio se utilizaron dos boquillas filamentarias (L/D = 0,3/0,040 y 0,5/0,040 pulgadas). Los microgránulos de material polipropileno mezclados con el 0,8% en peso de talco se introdujeron en primer lugar en el cilindro a través de la tolva y se fundieron completamente mediante la rotación del tornillo. A continuación, una cantidad medida de butano se inyectó en el cilindro de extrusión mediante una bomba de desplazamiento positivo y se mezcló de forma intensiva con la corriente de fundido polimérico. Cuando el gas se inyectó en el cilindro de extrusión, el tornillo generó campos de cizallamiento para disolver completamente el gas en el fundido polimérico mediante difusión convectiva. La solución de polímero/gas de fase única pasó a través de la bomba de engranajes y se introdujo en el intercambiador de calor, donde se refrigeró a una temperatura designada. La solución de polímero/gas refrigerada entraba en la boquilla y el espumado se producía en la salida de la boquilla a través de un proceso de inestabilidad termodinámica inducida mediante una rápida caída de presión. Las temperaturas del fundido y la boquilla se sincronizaron y se ajustaron a 170ºC.

Espumado con dióxido de carbono:

Se utilizó un equipo de extrusión de espuma de extrusora única. Los experimentos de extrusión se han llevado a cabo utilizando una extrusora de tornillo único (Barmag AG, Remscheid, Alemania) con un diámetro de 60 mm y una longitud de procesamiento de 40 D. Está equipada con un tornillo que está diseñado especialmente para la utilización en extrusión de espuma (Berstorff GmbH, Hannover, Alemania). Después de fundir y homogeneizar el polímero, se inyecta CO_2 líquido en el cilindro de la extrusora utilizando una bomba de membrana de doble cabezal (LEWA GmbH, Leonberg, Alemania) a una longitud de 16 D. Los últimos 11 D de la longitud del proceso están diseñados como una prolongación cilíndrica templada con agua, lo que garantiza una refrigeración eficaz del fundido y un control preciso de la temperatura del fundido. Para mejorar la homogeneidad de la solución de polímero/gas, un mezclador estático adicional (SMX-75, Sulzer Chemtech, Winterthur, Suiza) está montado entre la extrusora y la boquilla de extrusión. El fundido se regula con termostato a 175ºC y se le da forma utilizando una boquilla anular con un diámetro de salida de 50 mm. El extruido celular se calibra sometiéndolo a tracción sobre un mandril de refrigeración con un diámetro de 175 mm, seguido por corte longitudinal y enrollado. Para mejorar la estructura de la espuma, se ha añadido una cantidad fija de agente nucleante, como se hace normalmente en la producción de espuma industrial (Hydrocerol CF20E, Clariant Masterbatch GmbH, Ahrensburg, Alemania).

Ejemplo 1 (Comparación)

Un homopolímero de polipropileno esencialmente lineal con un MFR de 3,1 g/10 min, una resistencia en fundido de 0,020 N (2 cN) y un índice de espumabilidad FN = 0,1 N se extruye en contacto con el 5% en peso de butano. La densidad final del material celular es 450 kg/m^3. No se consigue espuma de baja densidad.

Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 2 (Comparación)

Un material de poliolefina esencialmente lineal, tal como se utiliza en el ejemplo 1, con una resistencia en fundido de 0,02 N (2 cN) y un índice de espumabilidad FN = 0,1 N se extruye en contacto con el 0,80% en peso de dióxido de carbono. La densidad final del material celular es 420 kg/m^3. No se consigue espuma de baja densidad.

Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 3 (butano, sin agente nucleante)

Un polipropileno de impacto esencialmente lineal tiene un MFR de 0,25 g/10 min, el contenido total de etileno es el 9% en peso, la temperatura de cristalización es 115ºC. El contenido de etileno en la fracción soluble en xileno es del 33% en peso. La viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno es 3,1 dl/g. El módulo de tracción del material rígido (sin espumar) es 1.150 MPa. El material utilizado, que tiene una resistencia en fundido de 0,015 N (1,5 cN) y un índice de espumabilidad FN = 0,5 N se extruye en contacto con el 5% en peso de butano. La densidad final del material celular es 40 kg/m^3. El módulo de tracción de las piezas finales, preparadas a partir del material celular es 60 MPa. Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 4 (dióxido de carbono, sin agente nucleante)

La materia prima del ejemplo 3 se extruye en contacto con el 0,8% en peso de dióxido de carbono. La densidad final del material celular es 170 kg/m^3. El módulo de tracción de las piezas finales, preparadas a partir del material celular es 240 MPa.

Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 5 (butano, con nucleante alfa)

Se utilizó una materia prima como en el ejemplo 3, pero nucleada en alfa utilizando BNT. Dicho material preparado tenía una temperatura de cristalización de 120ºC. Se espumó con butano y se obtuvo un material celular de una densidad de 40 kg/m^3. El módulo de tracción de las piezas finales, preparadas a partir del material celular, es 80 MPa. Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 6 (dióxido de carbono, con nucleante alfa)

La materia prima del ejemplo 4 se espuma con dióxido de carbono, posteriormente se enfría súbitamente en un líquido. El material celular muestra una densidad de 170 kg/m^3. El módulo de tracción de las piezas finales, preparadas a partir del material celular, es 290 MPa. Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 7 (butano, con nucleante beta)

La materia prima del ejemplo 3 se mezcla con 2.000 ppm de pimelato de Ca que actúa como agente nucleante beta y se espuma con butano, posteriormente se enfría súbitamente en un líquido. El material celular muestra una densidad de 40 kg/m^3. El módulo de tracción de las piezas finales, preparadas a partir del material celular, es 36 MPa. Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Ejemplo 8 (dióxido de carbono, con nucleante beta)

La materia prima del ejemplo 3 se mezcla con 2.000 ppm de pimelato de Ca que actúa como agente nucleante beta y se espuma con dióxido de carbono, posteriormente se enfría súbitamente en un líquido. El material celular muestra una densidad de 170 kg/m^3. El módulo de tracción de las piezas finales, preparadas a partir del material celular es 220 MPa. Se ha descubierto que el índice de espumabilidad del material remolido es idéntico al de la materia prima.

Los resultados de los ejemplos se resumen en la siguiente tabla.

Tabla

	Resistencia en fundido [cN]	FN [N]	Nucleación	Densidad	Módulo de tracción [MPa]
Ejemplo 1	2	0,1	No	450	
Ejemplo 2	2	0,1	No	410	
Ejemplo 3	1,5	0,5	No	40	60
Ejemplo 4	1,5	0,5	No	170	240
Ejemplo 5	1,5	0,5	Alfa	40	80
Ejemplo 6	1,5	0,5	Alfa	170	290
Ejemplo 7	1,5	0,5	Beta	40	36
Ejemplo 8	1,5	0,5	Beta	170	220

REIVINDICACIONES

1. Polipropileno lineal extrudido que tiene
a) un MFR_2, medido según la norma ISO 1133 bajo una carga de 2,16 kg a 230ºC, de 0,01 a 1,00 g/10 min y

b) un índice de espumabilidad (FN) de más de 0,25 N, definiéndose el índice de espumabilidad por la integral, $\int_{\lambda=0}^{\lambda max} F \cdot d\lambda$, en la que λ es la relación de alargamiento y F es la fuerza en cN, registrada en función de la relación de alargamiento λ, y

c) un índice de ramificación g' de 0,95 a 1,00.

2. Polipropileno lineal extrudido, según la reivindicación 1, que tiene una resistencia en fundido menor de 3 cN.

3. Polipropileno lineal extrudido, según la reivindicación 1 ó 2, que tiene una temperatura de cristalización T_c, medida con DSC según la norma ISO 3146 con una velocidad de calentamiento/refrigeración de 10ºC, de 110 a 135ºC.

4. Polipropileno lineal extrudido, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un agente nucleante de cristalización α y/o un agente nucleante de cristalización β.

5. Polipropileno lineal extrudido, según la reivindicación 4, en el que el polipropileno lineal es un copolímero de bloques de propileno lineal.

6. Polipropileno lineal extrudido, según la reivindicación 5, en el que el polipropileno tiene un contenido de etileno de menos del 15% en peso.

7. Polipropileno lineal extrudido, según una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, en el que el polipropileno comprende una matriz de polipropileno y un caucho de etileno-propileno (EPR).

8. Polipropileno lineal extrudido, según la reivindicación 7, en el que el caucho de etileno-propileno (EPR) tiene un contenido de etileno de menos del 50% en peso.

9. Perlas que comprenden un polipropileno lineal extrudido, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Espuma que comprende un polipropileno lineal extrudido, según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 8.

11. Espuma, según la reivindicación 10, en la que la espuma tiene una densidad menor de 400 kg/m^3.

12. Artículo que comprende un polipropileno lineal extrudido, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y/o perlas, según la reivindicación 9, y/o una espuma, según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11.

13. Utilización de polipropileno lineal extrudido, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o perlas, según la reivindicación 9, para producir un artículo espumado.

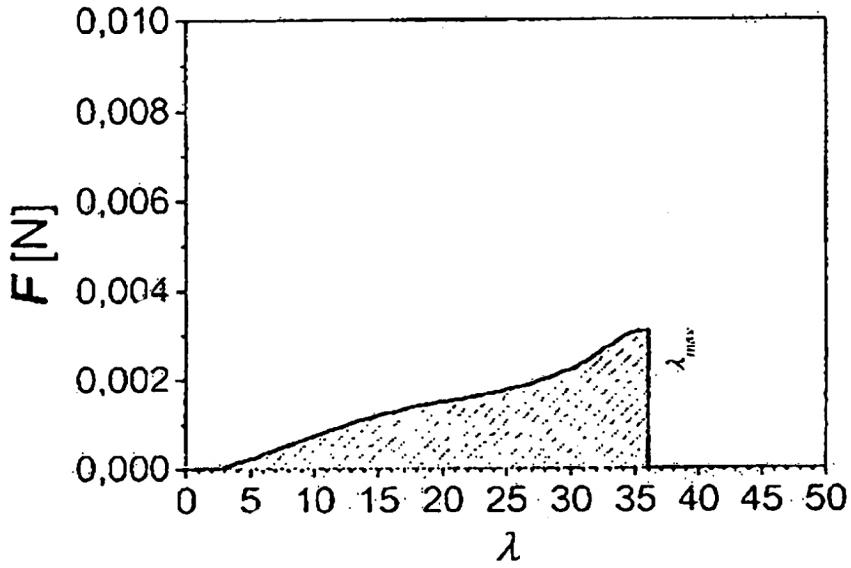

Figura 1: Determinación del índice de espumabilidad (FN)

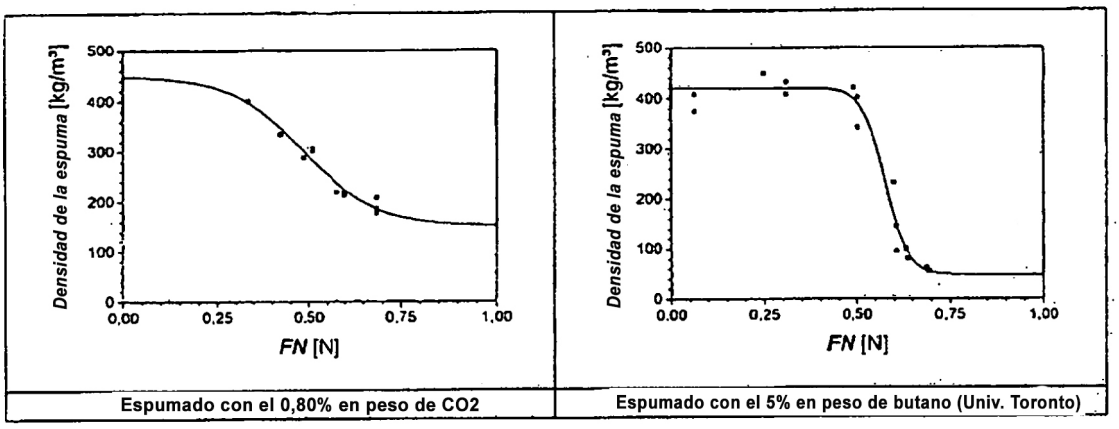

Figura 2: Correlación para la densidad mínima de la espuma y el índice de espumabilidad - con FN > 0,30, se consigue espuma de baja densidad (< 400 kg/m3)