

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 682**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/12** (2006.01)

**C08J 9/18** (2006.01)

**C08J 9/232** (2006.01)

**B29C 44/34** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2013 PCT/JP2013/081632**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14084165**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013 E 13859195 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2927270**

54 Título: **Partículas espumadas de resina de polipropileno, artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

**27.11.2012 JP 2012258858**

**27.11.2012 JP 2012258861**

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

**14.02.2018**

73 Titular/es:

**KANEKA CORPORATION (100.0%)  
3-18, Nakanoshima 2-chome, Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-8288, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHIDA TORU**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 654 682 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

Partículas espumadas de resina de polipropileno, artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno y método para producir el mismo

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a partículas espumadas de resina de polipropileno, un artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno (por ejemplo, una caja retornable y similares) que se obtiene por moldeo de espuma en molde de las partículas espumadas de resina de polipropileno y un método para producir el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 Los artículos moldeados de espuma en molde obtenidos usando partículas espumadas de resina de polipropileno tienen características, que son ventajas del artículo moldeado en espuma en molde, de forma arbitraria, ligereza, aislamiento térmico y así sucesivamente. Además, el artículo moldeado en espuma en molde obtenido usando las partículas espumadas de resina de polipropileno es superior en resistencia química, resistencia al calor y relación de recuperación de deformación después de la compresión de artículos moldeados de espuma en molde obtenidos  
15 usando partículas espumadas de resina de poliestireno y superior en precisión dimensional, resistencia al calor y resistencia a la compresión que artículos moldeados de espuma en molde obtenidos usando partículas espumadas de resina de polietileno.

- Debido a las características descritas anteriormente, el artículo moldeado en espuma en molde obtenido usando las partículas espumadas de resina de polipropileno se usa en varios usos tales como miembros de interior de  
20 automóviles, núcleos para un parachoques de automóvil, materiales aislantes, materiales de empaque amortiguadores y cajas retornables.

- Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe partículas preespumadas de resina de polipropileno que usan, como una resina de material base, una resina de polipropileno que tiene un caudal en estado fundido específico, un punto de fusión específico y un módulo de flexión específico y también describe una caja retornable obtenida a partir  
25 de partículas preespumadas de resina de polipropileno.

En particular, en la caja retornable, cuando se transportan partes pesadas tales como partes de coches, es deseable que la rigidez sea alta, el peso de la propia caja sea lo más ligero posible y que se puedan transportar tantas cajas como sea posible.

- 30 Por lo tanto, se adopta un método para producir una caja retornable que usa partículas espumadas de resina de polipropileno cuya resina de material base es una resina de polipropileno de alta rigidez que tiene un módulo elástico de flexión de 1.300 MPa o más. Durante el moldeo de espuma en molde de las partículas espumadas de resina de polipropileno, se tiende a aumentar una presión de vapor calentado; como resultado, tiende a ser largo un ciclo de moldeo en el que se llena un molde con las partículas espumadas de resina de polipropileno, se funden las partículas con vapor calentado, se enfría el producto resultante y se extrae el artículo moldeado en espuma en  
35 molde obtenido del molde.

- Es frecuente proporcionar una estructura de asidero en la caja retornable de modo tal que trabajadores puedan cargarla fácilmente y, una caja retornable para transportar partes pesadas tiene preferiblemente una estructura de asidero que puede ser agarrada de forma segura insertando los dedos de los trabajadores, en donde la estructura no es una estructura para simplemente enganchar los dedos de los trabajadores (por ejemplo, Documento de  
40 Patente 2).

Sin embargo, cuando se obtiene la parte de estructura de asidero por moldeo de espuma en molde, se generan depresiones y similares que parecen hoyos alrededor de una parte de estructura de asidero sobre una superficie de artículo moldeado y las propiedades de superficie se reducen problemáticamente ya que es difícil pasar la corriente calentada o enfriarla eficazmente debido a una estructura de molde.

- 45 Se describen las partículas preespumadas de resina de polipropileno que tienen una relación entre un peso molecular promedio-Z  $M_z$  y un peso molecular promedio en número  $M_n$ ,  $M_z/M_n$ , que es un indicador de una distribución de peso molecular, de 16 o menor (por ejemplo, Documentos de Patente 3 y 4). Estos Documentos de Patente describen que cuando se usan partículas preespumadas de resina de polipropileno que tienen una relación  $M_z/M_n$  de 16 o menor, el artículo moldeado laminar obtenido o el artículo moldeado obtenido que tiene salientes formadas sobre su superficie tiene la naturaleza de la superficie excelente, pero no se describe o se sugiere el ciclo de moldeo o las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero de la caja retornable que tiene la estructura de asidero.

- 55 Por otro lado, se describen métodos para producir una resina de polipropileno que tiene una relación  $M_z/M_n$  de 20 o mayor (por ejemplo, Documentos de Patente 5 a 9) y la técnica de producción de la resina de polipropileno que tiene una relación  $M_z/M_n$  de 20 o mayor es una técnica conocida. Sin embargo, incluso si las partículas espumadas de

resina de polipropileno se producen usando meramente la resina de polipropileno que tiene una Mz/Mn de 20 o mayor, no se puede obtener un artículo moldeado de caja retornable que tiene un ciclo de moldeo corto y excelentes propiedades de superficie.

5 Aunque el Documento de Patente 10 no describe la relación Mz/Mn, describe un método para producir una resina de polipropileno que tiene un índice de polidispersión que se puede considerar que es un indicador de una dispersión de peso molecular de 15 o mayor, perlas de polipropileno obtenidas a partir de la resina de polipropileno y un paquete espumado para comida que se obtiene a partir de las perlas de polipropileno. Sin embargo, un valor numérico de Mz/Mn obtenido del peso molecular promedio no coincide con un valor numérico del índice de polidispersión obtenido de un módulo elástico de almacenamiento o módulo elástico de pérdida en fusión, y no hay conocimiento de que se interrelacionen teóricamente entre sí. Además, el Documento de Patente 10 no describe en lo absoluto un ciclo de moldeo en el tiempo cuando las perlas de polipropileno se someten al moldeo de espuma en molde o las propiedades de superficie de un artículo moldeado en espuma en molde. No siempre es correcto que si se usa cualquier resina de polipropileno, siempre que la resina de polipropileno tenga un índice de polidispersión de 15 o mayor, después el artículo de caja retornable moldeado pueda tener el ciclo de moldeo corto y las excelentes propiedades de superficie. El Documento de Patente 10 también describe una resistencia en estado fundido de 1,50 cN o mayor, pero si la resistencia en estado fundido es muy alta, no pueden obtenerse unas partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen una alta relación de expansión y las propiedades de superficie se reducen notablemente en el moldeo de espuma en molde.

#### Listado de citas

#### 20 Literatura de Patente

Documento de Patente 1: JP-A nº 2009-280783

Documento de Patente 2: Patente de EE.UU. nº 2009/0223979

Documento de Patente 3: JP-A nº 2008-255213

Documento de Patente 4: JP-A nº H08-259724

25 Documento de Patente 5: JP-A nº 2008-133351

Documento de Patente 6: Publicación Internacional WO 2004/113442

Documento de Patente 7: JP-A nº H11-171924

Documento de Patente 8: Publicación Internacional WO 2010/032793

Documento de Patente 9: JP-A nº 2009-057474

30 Documento de Patente 10: JP-T nº 2008-545054

#### Compendio de la invención

##### Problema técnico

La presente invención proporciona partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen un ciclo de moldeo corto en moldeo de espuma en molde y son capaces de proporcionar un artículo moldeado en espuma en molde tal como una caja retornable, que se obtiene por moldeo de espuma en molde de las partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen bellas propiedades de superficie. Además, la presente invención proporciona partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen excelente moldeabilidad y un artículo moldeado en espuma en molde, tal como una caja retornable, que puede obtenerse sin ningún procedimiento de aplicación de una presión interna mayor que la presión atmosférica a las partículas espumadas de resina de polipropileno o compresión de las partículas con gas y después llenar un molde con las partículas comprimidas durante el moldeo de espuma en molde; y métodos de producción del mismo.

##### Solución al problema

En vista de las circunstancias descritas anteriormente, el presente inventor ha estudiado laboriosamente. Como resultado, el inventor ha encontrado que partículas espumadas de resina de polipropileno cuya resina de material base es un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene una relación entre un peso molecular promedio-Z Mz y un peso molecular promedio en número Mn, Mz/Mn, de 20 o mayor y 300 o menor, preferiblemente 20 o mayor y 140 o menor; un caudal en estado fundido de 5 g/10 minuto o mayor y 20 g/10 minuto o menor; una resistencia en estado fundido de 2,5 cN o menor, preferiblemente 1,5 cN o menor; y un módulo de flexión de 600 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor, preferiblemente 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor puede resolver los problemas descritos anteriormente; y ha logrado la presente invención.

La presente invención, por consiguiente, contiene la siguiente estructura.

- 5 [1] Partículas espumadas de resina de polipropileno que contienen, como una resina de material base, un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene una relación entre un peso molecular promedio-Z Mz y un peso molecular promedio en número Mn, Mz/Mn, de 20 o mayor y 300 o menor; un caudal en estado fundido de 5 g/10 minuto o mayor y 20 g/10 minuto o menor/ una resistencia en estado fundido de 2,5 cN o menor y un módulo de flexión de 600 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor.
- [2] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según [1], descrito anteriormente, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una Mz/Mn de 20 o mayor y 140 o menor.
- 10 [3] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según [1], descrito anteriormente, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una Mz/Mn de 23 o mayor y 60 o menor.
- [4] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [3] descritos anteriormente, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una resistencia en estado fundido de 1,5 cN o menor.
- 15 [5] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [4], descritos anteriormente, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un módulo de flexión de 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor.
- [6] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [5], descritos anteriormente, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno es un copolímero aleatorio de propileno/1-buteno y/o un copolímero aleatorio de propileno/etileno/1-buteno.
- 20 [7] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [6], descritos anteriormente, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un punto de fusión de 130°C o mayor y 158°C o menor.
- [8] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [7], descritos anteriormente, que tiene al menos dos áreas de cantidad de calor de fusión en una medición según un método de calorímetro de barrido diferencial.
- 25 [9] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según [8], descrito anteriormente, que tiene dos áreas de cantidad de calor de fusión en una medición según el método de calorímetro de barrido diferencial, y una relación entre una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura Qh y una cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura Q1 y una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura Qh,  $[Qh/(Q1+Qh)] \times 100$  (%), de 10% o mayor y 50% o menor.
- 30 [10] Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [9], descritos anteriormente, que contienen al menos dos pigmentos seleccionados del grupo que consiste en pigmentos de ultramar, pigmentos de cianina, pigmentos azo y quinacridona en un contenido de 0,01% en peso o más y 1,5% en peso o menos en 100% en peso de las partículas espumadas de resina de polipropileno.
- 35 [11] Un método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno que contiene las etapas de almacenar las partículas de resina de polipropileno que contienen un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene una relación entre un peso molecular promedio-Z Mz y un peso molecular promedio en número Mn, Mz/Mn, de 20 o mayor y 300 o menor, un caudal en estado fundido de 5 g/10 minuto o mayor y 20 g/10 minuto o menor, una resistencia en estado fundido de 2,5 cN o menor, y un módulo de flexión de 600 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor en un recipiente resistente a la presión junto con agua y un agente de espumado; aumentar una temperatura y una presión mientras que la dispersión se provoca en una condición de agitación y después liberar una dispersión en el recipiente resistente a la presión en una zona que tiene una presión menor que la presión interna del recipiente resistente a la presión para espumar las partículas de resina de polipropileno.
- 40 [12] El método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno según [11], descrito anteriormente, en donde una temperatura en el recipiente resistente a la presión en la formación de espuma se ajusta a  $T_m - 10(^{\circ}\text{C})$  o mayor y menor que  $T_f(^{\circ}\text{C})$ , en donde  $T_m$  es un punto de fusión de la resina de polipropileno como la resina de material base, y  $T_f$  es una temperatura de final de fusión de la resina de polipropileno como la resina de material base.
- 45 [13] El método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno según [11] o [12], descritos anteriormente, que adicionalmente comprende las etapas de; proporcionar una presión interna en las partículas espumadas de primera fase obtenidas impregnando las partículas con un gas inorgánico; y después poner las partículas en contacto con vapor, cuya presión se ajusta a 0,04 MPa (presión manométrica) o más y 0,25 MPa (presión manométrica) o menos, obteniendo de ese modo partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen una relación de expansión mayor que las partículas espumadas de primera fase.
- 50 [14] Un artículo moldeado en espuma en molde que contiene las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [10], descritos anteriormente.

[15] El artículo moldeado en espuma en molde según [14] descrito anteriormente, que es una caja retornable.

[16] El artículo moldeado en espuma en molde según [15], descrito anteriormente, que se proporciona con un asidero que se puede agarrar insertando dedos de trabajadores en una parte de pared lateral de la caja retornable.

5 [17] Un método para producir un artículo moldeado en espuma en molde que contiene las etapas de llenar las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de [1] a [10], descritos anteriormente en un molde; y después calentarlas, realizando de ese modo el moldeo de espuma en molde.

10 [18] El método para producir un artículo moldeado en espuma en molde según [17], descrito anteriormente, en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno se llenan en el molde en un estado en que la presión interna del mismo es la presión atmosférica sin aumentar la presión interna, y en un estado en el que no se comprimen con un gas, y después se calientan, realizando de ese modo el moldeo de espuma en molde.

[19] El método para producir un artículo moldeado en espuma en molde según [17] o [18], descritos anteriormente, en donde el artículo moldeado en espuma en molde es una caja retornable.

15 [20] El método para producir un artículo moldeado en espuma en molde según [19], descrito anteriormente, en donde la caja retornable se proporciona con un asidero que se puede agarrar insertando los dedos de trabajadores en una parte de pared lateral de la misma.

### Efectos ventajosos de la invención

20 Las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención tienen una característica en la que un ciclo de moldeo es corto cuando se realiza el moldeo de espuma en molde. Además, el artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno, obtenido por moldeo de espuma en molde de las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención, tiene una bella superficie de artículo moldeado. Por ejemplo, incluso en un caso en el que el artículo moldeado en espuma en molde, que es una caja retornable proporcionada con un asidero que se puede agarrar insertando dedos de trabajadores en la parte de pared lateral, la caja retornable tiene una bella superficie alrededor del asidero que tiene la estructura en la que los trabajadores insertan sus dedos.

25 Además, las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención tienen la excelente moldeabilidad, incluso si se proporciona una operación en la que una presión interna es mayor que la presión atmosférica para las partículas espumadas de resina de polipropileno, o se comprimen con un gas y después no se realiza un llenado en un molde cuando se someten al moldeo de espuma en molde.

30 Asimismo, cuando se añaden las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención con al menos dos pigmentos específicos, puede obtenerse partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen un amplio intervalo de procesamiento de molde y son capaces de moldearse fácilmente.

### Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 es un ejemplo de curvas DSC (temperatura *versus* cantidad endotérmica) obtenidas por una calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) de partículas espumadas de resina de polipropileno usadas en la presente invención, en donde la medición se realiza elevando una temperatura de 40°C a 220°C a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto. La DSC tiene dos áreas de cantidad de calor de fusión que son un área de cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura Q1) y un área de cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura Qh).

40 La Fig. 2 es un ejemplo de curvas DSC durante una segunda elevación de temperatura, obtenidas elevando una temperatura de una resina de polipropileno usada en la presente invención de 40°C a 220°C a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto, después disminuyéndola de 220°C a 40°C a una velocidad de 10°C/minuto, y elevándola nuevamente de 40°C a 220°C a una velocidad de 10°C/minuto. Tm es un punto de fusión y Tf es una temperatura de final de fusión, que es una temperatura en la que una parte inferior de un pico de fusión en un lado de alta temperatura durante la segunda elevación de temperatura vuelve a una posición de una línea base en el lado de alta temperatura.

La Fig. 3 es una vista en perspectiva que muestra una caja retornable que es una realización de los artículos moldeados de espuma en molde de la presente invención.

50 La Fig. 4 es una vista en sección vertical que muestra un ejemplo de moldes para moldeo de espuma en molde, que es en un estado en que, en una etapa de moldeo de espuma en molde del artículo moldeado en espuma en molde (la caja retornable) que se muestra en la Fig. 3, las partículas espumadas de resina de polipropileno se llenan en un molde que contiene una matriz fija y una matriz móvil a través de una máquina de llenado.

La Fig. 5 es una vista en perspectiva que muestra una caja retornable que tiene un asidero, que es otra realización del artículo moldeado en espuma en molde de la presente invención.

La Fig. 6 es una vista en sección transversal VI-VI que muestra una sección transversal de una parte de pared lateral provista del asidero en el artículo moldeado en espuma en molde (la caja retornable que tiene el asidero) en la Fig. 5.

- 5 La Fig. 7 es una vista en sección transversal parcialmente ampliada que muestra un estado en el que, en una etapa de moldeo de espuma en molde de la caja retornable que tiene el asidero que se muestra en la Fig. 5, las partículas espumadas de resina de polipropileno se llenan en un molde que contiene una matriz fija y una matriz móvil a través de una máquina de llenado.

### Descripción de las realizaciones

- 10 La resina de polipropileno, usada como la resina de material base de las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención, es un copolímero aleatorio de polipropileno que contiene polipropileno y un comonomero diferente de polipropileno. El comonomero puede incluir, por ejemplo,  $\alpha$ -olefinas que tienen 2, o de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1-buteno, etileno, isobuteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3,4-dimetil-1-buteno, 1-hepteno, 3-metil-1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y similares. Los comonomeros pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. De estos, el 1-buteno y/o el etileno son preferibles como el comonomero, debido a que son excelentes en capacidad para formar espuma cuando se obtienen las partículas espumadas de resina de polipropileno y excelentes en propiedades de superficie cuando se produce el artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno y un copolímero aleatorio de polipropileno que contiene tanto 1-buteno como etileno es más preferible.

- 20 El contenido total de los comonomeros en la resina de polipropileno en la presente invención es preferiblemente de 1% en peso o más y 10% en peso o menos en 100% en peso de la resina de polipropileno. Una resina de polipropileno que tiene un contenido total de los comonomeros en la resina de polipropileno de menos de 1% en peso tiende fuertemente a tener un punto de fusión mayor de 160°C, y cuando las partículas espumadas obtenidas se someten a un moldeo de espuma en molde, una presión de moldeo (presión calentada por vapor) alcanza más de 0,40 MPa (presión manométrica) y algunas veces existe el caso en donde es difícil moldearlos. Incluso si el moldeo de espuma en molde se realiza aplicando una presión de moldeo de 0,40 MPa (presión manométrica) o menor a las partículas espumadas obtenidas, el ciclo de moldeo tiende a ser largo. Cuando el contenido de comonomero es mayor de 10% en peso, aun así se reduce la presión calentada por vapor durante el moldeo de espuma en molde, el punto de fusión de la resina del propio polipropileno se vuelve más bajo, la rigidez se debilita, el ciclo de moldeo se vuelve largo y la rigidez práctica, tal como la resistencia a la compresión, tiende a ser insuficiente. Cuando la rigidez práctica es insuficiente, es necesario reducir una relación de artículo moldeado, y en tal caso, es difícil reducir el peso del artículo moldeado. Por esos motivos, el contenido de comonomero es más preferiblemente 2% en peso o más y 8% en peso o menos, y todavía más preferiblemente 3% en peso o más y 6% en peso o menos.

- 30 Una relación entre un peso molecular promedio-Z  $M_z$  y un peso molecular promedio en número  $M_n$ ,  $M_z/M_n$ , del copolímero aleatorio de polipropileno usado en la presente invención es 20 o mayor y 300 o menor, preferiblemente 20 o mayor y 140 o menor, y más preferiblemente 23 o mayor y 60 o menor. Cuando la  $M_z/M_n$  es menor de 20, el ciclo de moldeo se vuelve largo en el moldeo de espuma en molde, y las propiedades de superficie de un artículo moldeado en espuma en molde, tal como una caja retornable, tienden a deteriorarse. Cuando la  $M_z/M_n$  es mayor de 300, el ciclo de moldeo se vuelve largo y las propiedades de superficie del artículo moldeado en espuma en molde, tal como la caja retornable, tienden a deteriorarse.

- 40 La relación entre el valor definido por  $M_z/M_n$  y los problemas a resolver por la presente invención no es necesariamente clara en el presente momento. El presente inventor presume que un componente que tiene un alto peso molecular en el copolímero aleatorio de polipropileno contribuye en gran medida a acortar el ciclo de moldeo y, por otro lado, un componente que tiene un bajo peso molecular contribuye en gran medida con las propiedades de superficie y, de ese modo, las contribuciones para resolver los problemas de la presente invención de aplicación se proporcionan usando  $M_z$ , que refleja el componente que tiene un alto peso molecular y que define  $M_n$ , que refleja sensiblemente el componente que tiene un bajo peso molecular.

En la presente invención, se adoptan como  $M_z$  y  $M_n$  (en términos de poliestireno) del copolímero aleatorio de polipropileno,  $M_z$  y  $M_n$  obtenidos según una cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), en las siguientes condiciones de medición.

### 50 (Condiciones de medición)

Pretratamiento de muestra: Se usa un producto obtenido disolviendo completamente 30 mg de una muestra en 20 ml de *o*-diclorobenceno a 145°C, y después filtrando la solución a través de un filtro sinterizado que tiene un tamaño de poro de 1,0  $\mu\text{m}$  como una muestra para análisis.

- 55 Aparato de medición: Una cromatografía de permeación en gel Alliance GPC 2000 (fabricado por Waters Corporation)

Aparato de análisis: Software de procesamiento de datos Empower Professional (fabricado por Waters Corporation)

Columna: Dos columnas TSK gel GMH6-HT, dos columnas TSK gel GMH6-HTL (en donde cada una tiene un diámetro interno de 7,5 mm x longitud de 300 mm, fabricado por Tosoh Corporation)

Fase móvil: o-diclorobenceno (que contiene 0,025% de BHT)

Columna temperatura: 140°C

5 Detector: Un refractómetro diferencial

Caudal: 1,0 ml/minuto

Concentración de muestra: 0,15% (P/V)-o-diclorobenceno

Cantidad de inyección: 500 µl

Intervalo de tiempo en muestreo: un segundo

10 Calibración de columna: Poliestireno monodisperso (fabricado por Tosoh Corporation)

Conversión de peso molecular: en términos de poliestireno (PS)/método de calibración usado frecuentemente.

15 El copolímero aleatorio de polipropileno usado en la presente invención tiene un caudal en estado fundido (que aquí en adelante puede ser denominado algunas veces como "MFR") de preferiblemente 5 g/10 minutos o mayor y 20 g/10 minutos o menor, más preferiblemente de 7 g/10 minutos o mayor y 15 g/10 minutos o menor, todavía más preferiblemente de 8 g/10 minutos o mayor y 12g/10 minutos o menor. Cuando el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un MFR de menos de 5 g/10 minutos, las propiedades de superficie del artículo moldeado en espuma en molde (caja retornable y similares) tienden a deteriorarse, y cuando el MFR es mayor de 20 g/10 minutos, el ciclo de moldeo tiende a volverse largo. En la medición de MFR en la presente invención, se obtiene un valor usando un instrumento de medición de MFR descrito en el documento JIS-K 7210, en condiciones de un orificio con 2,0959±0,005 mmφ y una longitud de 8,000±0,025 mm, una carga de 2.160 g y una temperatura de 230±0,2°C.

25 El copolímero aleatorio de polipropileno usado en la presente invención tiene un módulo de flexión preferiblemente de 600 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor, más preferiblemente de 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor, y todavía más preferiblemente de 1.300 MPa o mayor y 1500 MPa o menor. Cuando el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un módulo de flexión menor de 600 MPa, el artículo moldeado en espuma en molde, obtenido por el moldeo de espuma en molde, tiene una baja rigidez y, de ese modo, tiende a ser difícil reducir el peso mientras se mantiene la durabilidad suficiente, y cuando el módulo de flexión es mayor de 1.600 MPa, la presión de moldeo tiende a aumentarse. En particular, en el caso de la caja retornable, el módulo de flexión es preferiblemente 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor, y más preferiblemente 1.300 MPa o mayor y 1.500 MPa o menor. El módulo de flexión en la presente invención es un valor medido de acuerdo con con la norma ASTM D 790.

30 El copolímero aleatorio de polipropileno usado en la presente invención tiene una resistencia en estado fundido (tensión en estado fundido) preferiblemente de 2,5 cN o menor, más preferiblemente 1,5 cN o menor, y todavía más preferiblemente 1,1 cN o menor. Cuando el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una resistencia en estado fundido (tensión en estado fundido) mayor de 2,5 cN, es difícil aumentar una relación de expansión y, de ese modo, tiende a ser difícil reducir el peso de la caja retornable obtenida por el moldeo de espuma en molde. En particular, en un método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno, que es uno de los métodos para producir partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención que se describe a continuación, en donde se dispersan partículas de resina de polipropileno en un medio de dispersión acuosa en un recipiente resistente a la presión, las partículas se impregnan con un agente de espumado y después se liberan en una zona de baja presión, si la resistencia en estado fundido del copolímero aleatorio de polipropileno es mayor de 1,5 cN, es difícil aumentar la relación de expansión, las propiedades de superficie de la caja retornable obtenida por el moldeo de espuma en molde tienden a deteriorarse y un intervalo de una presión para moldeo por calor tiende a disminuirse. Para estos puntos de vista, la resistencia en estado fundido es preferiblemente 2,5 cN o menor y más preferiblemente 1,5 cN o menor. El límite inferior de la resistencia en estado fundido es mayor de 0 cN. La realización preferible del copolímero aleatorio de polipropileno que tiene una resistencia en estado fundido de 1,5 cN o menor puede incluir copolímeros aleatorios de polipropileno lineales (cadena lineal).

45 En la presente invención, la resistencia en estado fundido se mide como sigue: Una hebra extrudida de una matriz (orificio) que tiene un diámetro de 1 mm, una longitud de 10 mm y un ángulo de entrada de 45° se toma a una velocidad de 1 m/minuto usando un reómetro capilar provisto de una fijación para medir una tensión en estado fundido [Capiro Graph fabricado por Toyo Seiki Seisakirsho, Ltd.] en condiciones de una temperatura de resina de 230°C y velocidad de caída de pistón de 10 mm/minuto; la hebra se estabiliza y después la velocidad de toma se aumenta a 40 m/minuto<sup>2</sup>. Una carga de toma de una polea con una célula de carga en un momento cuando se rompe la hebra se define como la resistencia en estado fundido.

Cando se usa el copolímero aleatorio de polipropileno lineal sin estructura ramificada, que se usa preferiblemente en la presente invención, hay un caso donde, incluso si se aumenta la velocidad de toma hasta un límite de un aparato

de medición en la medición de resistencia en estado fundido usando el reómetro capilar, la hebra no se rompe. En tal caso, la carga de toma en el límite de velocidad de toma se define como la resistencia en estado fundido.

La resistencia en estado fundido tiene una amplitud en el gráfico, y en la presente invención, una mediana de la amplitud se define como la resistencia en estado fundido.

- 5 El copolímero aleatorio de polipropileno usado en la presente invención tiene un punto de fusión preferiblemente de 130°C o mayor y 158°C o menor, más preferiblemente 144°C o mayor y 154°C o menor, y todavía más preferiblemente 147°C o mayor y 153°C o menor, para conseguir la presión de moldeo baja mientras que se asegura la rigidez alta.
- 10 El copolímero aleatorio de polipropileno usado en la presente invención se ha explicado anteriormente. Tal copolímero aleatorio de polipropileno puede seleccionarse consultándole a un fabricante de resina de polipropileno o refiriéndose a catálogos, y el copolímero puede fabricarse o producirse experimentalmente por tecnología conocida solicitándose a un fabricante de resina de polipropileno.
- 15 En particular, los Documentos de Patente 5 a 7 y 9 y similares pueden usarse como referencia para Mz/Mn. Aunque no se describen muchos valores numéricos de la resistencia en estado fundido, el copolímero aleatorio de polipropileno que tiene la resistencia en estado fundido dentro del intervalo definido en la presente invención no es único y si un copolímero aleatorio de polipropileno es un copolímero aleatorio de polipropileno lineal (cadena lineal) típico que no se somete a un tratamiento de reticulación, entonces la resistencia en estado fundido está dentro del intervalo definido en la presente invención, y tal copolímero puede obtenerse fácilmente consultándole a un fabricante de resina de polipropileno.
- 20 Otra resina termoplástica capaz de mezclarse y usarse con la resina de polipropileno tal como un polietileno de baja densidad, un polietileno de baja densidad lineal, poliestireno, polibuteno o un ionómero puede usarse junto con la resina de polipropileno usada como la resina de material base en la presente invención, dentro de un intervalo en el que las propiedades de la resina de polipropileno no se pierden.
- 25 Un compuesto hidrofílico capaz de promover el aumento de una relación de expansión, un agente de nucleación de espuma capaz de promover la formación de núcleos celulares en la formación de espuma, un agente compatibilizante, un agente antiestático, un agente de coloración o similares puede añadirse a la resina de polipropileno usada como la resina de material base en la presente invención dentro de un intervalo en el que las propiedades de la resina de polipropileno no son deficientes.
- 30 El compuesto hidrofílico capaz de promover el aumento de una relación de expansión puede incluir, por ejemplo, sustancias orgánicas absorbibles en agua tales como glicerina, polietileno glicol, ésteres de ácido graso de glicerol, melamina, ácido isocianúrico y productos de condensación de melamina y ácido isocianúrico; sustancias inorgánicas solubles en agua tales como cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, bórax, borato de calcio, borato de zinc, sulfato de aluminio y potasio anhidro y sulfato de amonio y aluminio anhidro; alcoholes alifáticos que tienen 12 o más y 18 o menos átomos de carbono tales como alcohol cetílico y alcohol estearílico; y similares.
- 35 La cantidad de adición del compuesto hidrofílico es preferiblemente 0,01% en peso o más y 5% en peso o menos, y más preferiblemente 0,1% en peso o más y 2% en peso o menos en 100% en peso de las partículas espumadas de resina de polipropileno. Cuando la cantidad de adición del compuesto hidrofílico es menor de 0,01% en peso, tiende a ser difícil expresar el efecto de aumentar la relación de expansión y cuando es mayor de 5% en peso, tiende a ser difícil dispersar uniformemente el compuesto hidrofílico en la resina de polipropileno.
- 40 El agente de nucleación de espuma capaz de promover la formación de núcleos celulares en la formación de espuma puede incluir, por ejemplo, sustancias inorgánicas tales como talco, carbonato de calcio, sílice, caolín, sulfato de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, óxido de titanio y zeolita; sales metálicas de ácido graso tales como estearato de calcio y estearato de bario; y similares.
- 45 La cantidad de adición del agente de nucleación de espuma es preferiblemente 0,01% en peso o más y 5% en peso o menos, y más preferiblemente 0,1% en peso o más y 2% en peso o menos en 100% en peso de las partículas espumadas de resina de polipropileno. Cuando la cantidad de adición del agente de nucleación de espuma es menor de 0,01% en peso, el diámetro de célula tiende a no ser uniforme, y cuando es mayor de 5% en peso, el diámetro de célula es muy fino y la moldeabilidad de espuma en molde tiende a deteriorarse.
- 50 El agente de coloración puede incluir ultramarino, pigmentos de cianina, pigmentos azo, pigmentos de quinacridona, pigmentos rojos de perileno, negro de carbón y similares.
- 55 En la presente invención, cuando al menos se añaden dos pigmentos seleccionados del grupo que consiste en pigmentos de ultramar, pigmentos de cianina, pigmentos azo y quinacridona, se ejerce el efecto de expandir un intervalo de una presión para moldeo por calor (intervalo de presión de vapor calentado) en el moldeo de espuma en molde, que es una realización preferible. Es necesario seleccionar al menos dos pigmentos como se describió anteriormente.

5 En la presente invención, la cantidad de adición total de el al menos dos pigmentos es preferiblemente 0,01% en peso o mayor y 1,5% en peso o menor en 100% en peso de las partículas espumadas de resina de polipropileno. Cuando la cantidad de adición total de el al menos dos pigmentos es menor de 0,01% en peso, es difícil ejercer el efecto de expandir el intervalo de una presión para moldeo por calor, y cuando es mayor de 1,5% en peso, tiende a ser difícil mejorar el efecto de expandir el intervalo de una presión para moldeo por calor.

En la presente invención, los aditivos tales como el compuesto hidrofílico, el agente de nucleación de espuma y el agente de coloración pueden añadirse directamente a la resina de polipropileno o se produce con anterioridad una resina de mezcla maestra en la que están contenidos los aditivos en una resina termoplástica en una alta concentración y la resina de mezcla maestra puede añadirse a la resina de polipropileno.

10 La resina termoplástica, que se usa como la resina de mezcla maestra, es preferiblemente una resina de poliolefina, más preferiblemente una resina de polipropileno y lo más preferiblemente una resina de polipropileno, que es lo mismo que la resina de polipropileno usada como la resina de material base en la presente invención.

Cuando se producen las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención, primero se producen las partículas de resina de polipropileno.

15 El método para producir las partículas de resina de polipropileno puede incluir un método que usa una extrusora. Específicamente, por ejemplo, la resina de polipropileno se mezcla previamente con el compuesto hidrofílico, el agente de nucleación de espuma, los pigmentos y otros aditivos en caso de ser necesario, y la mezcla resultante se pone en una extrusora y se amasa en fusión. La mezcla se extrude a partir de matrices, se enfría y se tritura con un cortador, mediante lo cual pueden producirse las partículas que tienen una forma deseada tal como una columna, una elipse, una esfera, un cubo, o un sólido rectangular.

20 Un peso de una partícula de las partículas de resina de polipropileno es preferiblemente 0,2 mg/partícula o mayor y 10 mg/partícula o menor, y más preferiblemente 0,5 mg/partícula o mayor y 5 mg/partícula o menor. Cuando el peso de una partícula de las partículas de resina de polipropileno es menor de 0,2 mg/partícula, la propiedad de manipulación tiende a deteriorarse, y cuando es mayor de 10 mg/partícula, la propiedad de llenado de molde tiende a reducirse en el moldeo de espuma en molde.

25 Usando las partículas de resina de polipropileno obtenidas como descrito anteriormente, se pueden producir las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención.

30 Una realización preferible para producir las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención puede incluir, por ejemplo, un método para producir las partículas espumadas de resina de polipropileno en un sistema de dispersión acuosa, en el que se dispersan las partículas de resina de polipropileno en un medio de dispersión acuoso junto con un agente de espumado tal como dióxido de carbono en un recipiente resistente a la presión, se eleva la temperatura a una temperatura de reblandecimiento o mayor de las partículas de resina de polipropileno y se presuriza el recipiente, que se mantiene como está durante un tiempo determinado y después se realiza una etapa de formación de espuma en la que se liberan las partículas en una zona que tiene una presión menor que la presión interna del recipiente resistente a la presión para obtener partículas espumadas.

Específicamente,

40 (1) el recipiente resistente a la presión se llena con las partículas de resina de polipropileno, el medio de dispersión acuoso y, en caso de ser necesario, el dispersante y similares; el interior del recipiente resistente a la presión se somete a vacuoembutición en caso de ser necesario; el agente de espumado que tiene una presión de 1 MPa (presión manométrica) o mayor y 2 MPa (presión manométrica) o menor se introduce en el mismo; y el contenido se calienta a una temperatura igual o mayor que una temperatura de reblandecimiento de la resina de polipropileno. La presión interna del recipiente resistente a la presión se eleva a aproximadamente 2 MPa (presión manométrica) o más y 5 MPa (presión manométrica) o menos por el calentamiento. En caso de ser necesario, se añade el agente de espumado al mismo a una temperatura alrededor de la temperatura de formación de espuma para ajustar la presión de formación de espuma a un valor deseado; la temperatura se ajusta nuevamente; el contenido se mantiene durante un tiempo determinado; y después el contenido se libera en una zona que tiene una presión menor que la presión interna del recipiente resistente a la presión, mediante el cual se pueden obtener partículas espumadas de resina de polipropileno.

50 Puede realizarse otra realización preferible para producir las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención.

55 (2) el recipiente resistente a la presión se llena con las partículas de resina de polipropileno, el medio de dispersión acuoso y, en caso de ser necesario, el dispersante y similares; el interior del recipiente resistente a la presión se somete a vacuoembutición en caso de ser necesario; y el agente de espumado se introduce en el mismo mientras que el contenido se calienta a una temperatura igual o mayor que la temperatura de reblandecimiento de la resina de polipropileno.

Una realización más preferible para producir las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente

invención es como sigue:

5 (3) El recipiente resistente a la presión se llena con las partículas de resina de polipropileno, el medio de dispersión acuoso y, en caso de ser necesario, el dispersante y similares; el contenido se calienta a una temperatura alrededor de la temperatura de formación de espuma; el agente de espumado adicionalmente se introduce en el mismo; la temperatura se ajusta a una temperatura de formación de espuma; el contenido se mantiene durante un tiempo determinado y el contenido se libera en una zona que tiene una presión menor que la presión interna del recipiente resistente a la presión, por lo cual pueden obtenerse partículas espumadas de resina de polipropileno.

10 Cuando se presiona dióxido de carbono, nitrógeno, aire o una sustancia usada como el agente de espumado en el recipiente antes de la liberación en una zona de baja presión, entonces se aumenta la presión interna del recipiente resistente a la presión y se controla la velocidad de liberación de presión en la formación de espuma. Además, cuando se introduce dióxido de carbono, nitrógeno, aire o una sustancia usada como el agente de espumado en el recipiente resistente a la presión durante la liberación en la zona de baja presión para controlar la presión, entonces también puede ajustarse la relación de expansión.

15 Las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención tienen, preferiblemente, al menos dos áreas de cantidad de calor de fusión en una curva DSC obtenida según una calorimetría de barrido diferencial (DSC), que eleva la temperatura a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto, como se muestra en la Fig. 1. Es preferible, por consiguiente, tener al menos dos áreas de cantidad de calor de fusión que incluyen una cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1) y una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh).

20 Las partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen al menos dos áreas de cantidad de calor de fusión pueden obtenerse fácilmente ajustando apropiadamente la temperatura interna del recipiente resistente a la presión a un valor apropiado durante la formación de espuma en el método para producir las partículas espumadas de resina de polipropileno en el sistema de dispersión acuosa descrito anteriormente.

25 Normalmente, la temperatura interna del recipiente resistente a la presión durante la formación de espuma es preferiblemente  $T_m-10$  (°C) o mayor, más preferiblemente  $T_m-10$  (°C) o mayor y menor que  $T_f$  (°C), todavía más preferiblemente  $T_m-8$  (°C) o mayor y menor que  $T_f$  (°C), y de forma particularmente preferible  $T_m-5$ (°C) o mayor y  $T_f-2$  (°C) o menor, en donde  $T_m$  (°C) es un punto de fusión de una resina de polipropileno, que es la resina de material base y  $T_f$  (°C) es una temperatura de final de fusión.

30 Aquí, el punto de fusión  $T_m$  de la resina de polipropileno se refiere, como se muestra en la Fig. 2, a una temperatura de pico de fusión durante una segunda elevación de temperatura sobre una curva DSC obtenida elevándose una temperatura de 1 mg o más y 10 mg o menos de la resina de polipropileno de 40°C a 220°C a una velocidad de 10°C/minuto, después disminuyéndola de 220°C a 40°C a una velocidad de 10°C/minuto y elevándola nuevamente de 40°C a 220°C a una velocidad de 10°C/minuto usando un calorímetro de barrido diferencial DSC. La temperatura de final de fusión  $T_f$  se refiere, como se muestra en la Fig. 2, a una temperatura en la que una parte inferior de un pico de fusión en un lado de alta temperatura durante la segunda elevación de temperatura vuelve a una posición de una línea base en el lado de alta temperatura.

35 En la presente invención, la cantidad de calor de fusión (Q) total, la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1) y la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh) se definen como sigue:

40 La cantidad de calor de fusión total ( $Q=Q_1+Q_h$ ), que es la suma de la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1) y la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh), es una parte rodeada por una línea AB y la curva DSC, en donde la línea AB se dibuja a partir de una cantidad endotérmica (punto A) a una temperatura de 100°C, en la que comienza la fusión en el lado de baja temperatura hasta una cantidad endotérmica (punto B) en la que se termina la fusión en el lado de alta temperatura, sobre la curva DSC obtenida (véase la Fig. 1).

45 Cuando un punto en el que la cantidad endotérmica entre las dos áreas de cantidad de calor de fusión de la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura y la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura sobre la curva DSC es el más pequeño se define como punto C, y un punto en el que una línea dibujada paralela a un eje Y a partir del punto C se interseca con una línea AB se define como D, una parte rodeada por una línea AD, línea CD, y la curva DSC es la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1), y una parte rodeada por una línea BD, la línea CD, y la curva DSC es la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh).

50 Cuando hay tres o más áreas de cantidad de calor de fusión, se dibuja una línea paralela al eje Y desde un punto en el que la cantidad endotérmica entre las áreas de cantidad de calor de fusión es el más pequeño hacia la línea AB, como se describió anteriormente, y una parte rodeada por cada línea y la curva DSC se define como una cantidad de calor de fusión en cada área.

55 Cuando las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención tienen las dos áreas de cantidad de calor de fusión, la relación de la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh),  $=[Q_h/(Q_1+Q_h)] \times 100$  (%), (de aquí en adelante referida algunas veces como la "cantidad de calor de relación de

- 5 fusión a una alta temperatura”) es preferiblemente 10% o mayor y 50% o menor, más preferiblemente 15% o mayor y 40% o menor, y todavía más preferiblemente 15% o mayor y 30% o menor. Cuando la cantidad de calor de la relación de fusión a una alta temperatura es menor de 10%, el artículo moldeado obtenido por el moldeo de espuma en molde tiende a tener una baja resistencia a la compresión y una resistencia práctica reducida. Cuando la cantidad de calor de relación de fusión a una alta temperatura es mayor de 50%, aun así el artículo moldeado en espuma en molde (la caja retornable) tenga la alta resistencia a la compresión, la capacidad para la formación de espuma de las partículas espumadas de resina de polipropileno es muy baja y, de ese modo, el artículo moldeado en espuma en molde tiende a volverse deficiente en la fusión como un todo o la alta presión de moldeo tiende a ser necesaria para la fusión.
- 10 La cantidad de calor de relación de fusión a una alta temperatura puede ajustarse apropiadamente, por ejemplo, ajustándose el tiempo de retención a la temperatura interna del recipiente resistente a la presión (tiempo de retención de un momento en el que la temperatura interna del recipiente resistente a la presión alcanza un valor deseado hasta un momento en el que comienza la formación de espuma), la temperatura de formación de espuma (que es una temperatura durante la formación de espuma, y que algunas veces es la misma o algunas veces es diferente de la temperatura interna del recipiente resistente a la presión), la presión de formación de espuma (presión durante la formación de espuma) o similares. En general, cuando se prolonga el tiempo de retención, se disminuye la temperatura de formación de espuma o se reduce la presión de formación de espuma, por lo que la cantidad de calor de relación de fusión a una alta temperatura o la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura tiende a aumentar. De lo anterior, pueden encontrarse fácilmente las condiciones para obtener la relación deseada de la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura realizando experimentos en donde el tiempo de retención, la temperatura de formación de espuma y la presión de formación de espuma se cambian adecuadamente de manera sistemática diversas veces. La presión de formación de espuma puede ajustarse, ajustando la cantidad del agente de espumado.
- 15
- 20 En la presente invención, el recipiente resistente a la presión, usado para dispersar las partículas de resina de polipropileno, no está particularmente limitado, puede usarse cualquier recipiente resistente a la presión siempre que pueda soportar la presión interna y la temperatura interna del recipiente durante la producción de las partículas espumadas y puede incluir, por ejemplo, un recipiente resistente a la presión autoclave.
- 25 Es preferible usar agua sola como el medio de dispersión acuoso y también puede usarse un medio de dispersión en donde se añade metanol, etanol, etilenglicol, glicerina o similares al agua. En la presente invención, cuando el compuesto hidrofílico está contenido en el mismo, el agua en el medio de dispersión acuoso también sirve como el agente de espumado y contribuye al aumento de la relación de expansión.
- 30 El agente de espumado puede incluir, por ejemplo, hidrocarburos saturados tales como propano, butano y pentano; éteres tales como éter dimetílico; alcoholes tales como metanol y etanol; y gases inorgánicos tales como aire, nitrógeno, dióxido de carbono y agua. De estos, es deseable usar dióxido de carbono o agua, debido a que tienen una pequeña carga ambiental y no tienen riesgo de combustión.
- 35 En la presente invención, es preferible usar un dispersante o un agente auxiliar de dispersión para evitar la aglomeración de las partículas de resina de polipropileno en el medio de dispersión acuoso.
- El dispersante puede incluir, por ejemplo, dispersantes inorgánicos tales como fosfato de calcio terciario, fosfato de magnesio terciario, carbonato básico de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, caolín, talco y arcilla. Los dispersantes pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos.
- 40 El agente auxiliar de dispersión puede incluir, por ejemplo, tensioactivos aniónicos tales como tensioactivos de carboxilato; tensioactivos de sulfonato, por ejemplo, sulfonatos de alquilo, n-parafinsulfonatos, sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alquil naftaleno, sulfocinatos y similares; tensioactivos de éster sulfúrico de un aceite sulfatado, un sulfato de alquilo, un alquil éter sulfato, un alquil aril éter sulfato, un alquil amida sulfato y similares; y tensioactivos de éster de ácido fosfórico de un fosfato de alquilo, un fosfato de polioxietileno y similares. Los agentes auxiliares de dispersión pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos de los mismos.
- 45 De estos, es preferible usar al menos un dispersante seleccionado del grupo que consiste en fosfato de calcio terciario, fosfato de magnesio terciario, sulfato de bario y caolín junto con n-parafinsulfonato de sodio como el agente auxiliar de dispersión.
- 50 En la presente invención, generalmente, es preferible usar el medio de dispersión acuoso en una cantidad de 100 partes en peso o más y 500 partes en peso o menos, con base en 100 partes en peso de las partículas de resina de polipropileno, para mejorar la dispersabilidad de las partículas de resina de polipropileno en el medio de dispersión acuoso.
- 55 Las cantidades del dispersante y el agente auxiliar de dispersión usados en la presente invención dependen del tipo de los mismos o del tipo y la cantidad de las partículas de resina de polipropileno usadas y, en general, es preferible usar el dispersante en una cantidad de 0,2 partes en peso o más y 3 partes en peso o menos y el agente auxiliar de dispersión en una cantidad de 0,001 partes en peso o más y 0,1 partes en peso o menos con base en 100 partes en peso de las partículas de resina de polipropileno.

Además del método para producir las partículas espumadas de resina de polipropileno en el sistema de dispersión acuosa como se describió anteriormente, las partículas espumadas de resina de polipropileno también pueden obtenerse sin usar el medio de dispersión acuoso; por ejemplo, las partículas de resina de polipropileno se colocan en contacto directamente con el agente de espumado en el recipiente resistente a la presión para impregnar las partículas con el agente de espumado, obteniendo de ese modo partículas de resina de polipropileno moldeables y después, las partículas de resina de polipropileno moldeables se colocan en contacto con vapor o similares, para espumarlas.

La etapa de obtención de las partículas espumadas de resina de polipropileno a partir de las partículas de resina de polipropileno, como se describió anteriormente, puede denominarse algunas veces como una "etapa de formación de espuma de primera fase" y, de ese modo, las partículas espumadas de resina de polipropileno obtenidas algunas veces pueden ser denominadas como "partículas espumadas de primera fase."

Sin embargo, las partículas espumadas de primera fase algunas veces pueden tener una relación de expansión menor que 10 veces, dependiendo del tipo de el agente de espumado en la producción. En tal caso, las partículas espumadas de primera fase se impregnan con un gas inorgánico (por ejemplo, aire, nitrógeno, dióxido de carbono o similares) para proporcionarle una presión interna a las partículas, y después las partículas se colocan en contacto con vapor que tiene una presión específica, mediante lo cual pueden obtenerse partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen una relación de expansión mayor que las de las partículas espumadas de primera fase. Como se describió anteriormente, la etapa de espumar adicionalmente las partículas espumadas de resina de polipropileno para formar partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen una relación de expansión mayor algunas veces pueden ser denominadas como una "etapa de formación de espuma de segunda fase." Las partículas espumadas de resina de polipropileno obtenidas a través de la etapa de formación de espuma de segunda fase algunas veces pueden denominarse como "partículas espumadas de segunda fase".

En la presente invención, es preferible ajustar la presión de vapor en la etapa de formación de espuma de segunda fase a 0,04 MPa (presión manométrica) o mayor y 0,25 MPa (presión manométrica) o menor y más preferiblemente 0,05 MPa (presión manométrica) o mayor y 0,15 MPa (presión manométrica) o menos, considerando la relación de expansión de las partículas espumadas de segunda fase. Cuando la presión de vapor en la etapa de formación de espuma de segunda fase es menor que 0,04 MPa (presión manométrica), tiende a ser difícil aumentar la relación de expansión, y cuando es mayor que 0,25 MPa (presión manométrica), las partículas espumadas de segunda fase obtenidas tienden a unirse entre sí para provocar un bloqueo, que no puede someterse al subsecuente moldeo de espuma en molde.

Es deseable cambiar apropiadamente la presión interna del aire que se introduce en las partículas espumadas en la primera etapa, considerando la relación de expansión de las partículas espumadas de segunda fase y la presión de vapor en la etapa de formación de espuma de segunda fase, y la presión es preferiblemente 0,2 MPa o mayor (presión absoluta) y 0,6 MPa o menor (presión absoluta). Cuando la presión interna del aire que se introduce en las partículas espumadas de primera fase es menor que 0,2 MPa (presión absoluta), es necesario el vapor que tiene una presión alta para aumentar la relación de expansión y las partículas espumadas de segunda fase tienden a provocar un bloqueo. Cuando la presión interna del aire que se introduce en las partículas espumadas de primera fase es mayor que 0,6 MPa (presión absoluta), en las partículas espumadas de segunda fase, tienden a generarse células interconectadas y, en tal caso, tiende reducirse la rigidez tal como la resistencia a la compresión del artículo moldeado en espuma en molde.

Las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención pueden formarse en el artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno por métodos de moldeo de espuma en molde convencionales conocidos.

Por ejemplo, pueden utilizarse los siguientes métodos como el método de moldeo de espuma en molde.

a) Un método en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno se someten a un tratamiento de presurización con un gas inorgánico tal como el aire, nitrógeno o dióxido de carbono, para introducir el gas inorgánico en las partículas espumadas de resina de polipropileno, mediante lo cual se proporciona una presión predeterminada interna a las partículas espumadas de resina de polipropileno, después las partículas se llenan en un molde y las partículas se funden por calor con vapor.

b) Un método en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno se comprimen con un gas presión y se llenan en un molde, y las partículas se funden por calor con vapor utilizando una fuerza de restauración de las partículas espumadas de resina de polipropileno.

c) Un método en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno, que no se someten a un pretratamiento, se llenan en un molde y las partículas se funden por calor con vapor.

En particular, según el caso de c), el artículo moldeado en espuma en molde obtenido a partir de partículas espumadas de resina de polipropileno convencionales reduce notablemente las propiedades de superficie y la dimensionalidad. Sin embargo, cuando se usan las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención, puede obtenerse el artículo moldeado en espuma en molde que tiene defectos mejorados descritos

anteriormente y, de ese modo, c) es una realización preferible.

El método en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno se llenan en el molde y las partículas se funden por calor con vapor puede ejemplificarse, por ejemplo, un método que usa un molde 10 que contiene una matriz fija 11A y una matriz móvil 11B, como se muestra en la Fig.4 y que contiene las siguientes etapas, cuando una caja retornable 1A que tiene una partición 4 como se muestra en la Fig. 3, se somete al moldeo de espuma en molde.

(i) Una etapa en donde partículas espumadas de resina de polipropileno B se llenan en el molde 10 que contiene la matriz fija 11A y la matriz móvil 11B, como se muestra en la Fig.4, a través de a máquina de llenado 16 (denominada de aquí en adelante como "etapa de llenado").

(ii) Una etapa en donde se abren una válvula de vapor 12A y una válvula de drenaje 13A, se abren una válvula de vapor 12B y una válvula de drenaje 13B, y el vapor se conduce a través de las válvulas de vapor 12A y 12B, mediante lo cual se expulsa el aire que existe en las cámaras de molde 14A y 14B, en la matriz fija 11A y la matriz móvil 11B, y se calienta todo el molde 10 (denominado de aquí en adelante como una "etapa de precalentamiento").

(iii) una etapa en donde se abren la válvula de vapor 12A y la válvula de drenaje 13B, y se cierran la válvula de vapor 12B y la válvula de drenaje 13A, y el vapor se conduce a través de la válvula de vapor 12A, mediante lo cual se expulsa el aire que existe entre las partículas espumadas de resina de polipropileno B llenadas en el molde 10, y se realiza el calentamiento (denominado de aquí en adelante como una "etapa de calentamiento por un lado").

(iv) una etapa en donde, después de la etapa (iii), se abren la válvula de vapor 12B y la válvula de drenaje 13A, se cierran la válvula de vapor 12A y la válvula de drenaje 13B, y el vapor se conduce a través de la válvula de vapor 12B, mediante lo cual se expulsa además el aire que existe entre las partículas espumadas de resina de polipropileno B llenadas en el molde 10 y se realiza el calentamiento (denominado de aquí en adelante como una "etapa de calentamiento por un lado inverso").

(v) una etapa en donde se abren las válvulas de vapor 12A y 12B, se cierran las válvulas de drenaje 13A y 13B, y el vapor se conduce a través de válvulas de vapor 12A y 12B, mediante lo cual las partículas espumadas de resina de polipropileno B finalmente se funden y se unen entre sí elevando suficientemente la temperatura hasta que las superficies de las partículas espumadas de resina de polipropileno B llenadas en el molde 10 se suavizan para obtener un artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno que tiene una forma dada (denominada de aquí en adelante como una "etapa de calentamiento por ambos lados").

(vi) una etapa en donde se pulveriza agua a partir de boquillas de suministro de agua de enfriamiento 15A y 15B (en la Fig. 4 no se muestran todas las boquillas de suministro de agua de enfriamiento y se omite una parte de las mismas) para enfriar la matriz fija 11A y la matriz móvil 11B del molde 10, después se abre el molde 10 y el artículo moldeado en espuma en molde de resina de polipropileno se extrae del mismo (denominada de aquí en adelante como una "etapa de enfriamiento y extracción").

Según la presente invención de aplicación, el efecto de acortar el ciclo de moldeo (tiempo requerido de realización desde la etapa de llenado hasta la etapa de enfriamiento y extracción) se ejerce en comparación con un caso en donde se realiza el moldeo de espuma en molde usando partículas espumadas de resina de polipropileno convencionales.

En la presente invención, el artículo moldeado en espuma en molde obtenido por moldeo de espuma en molde no está particularmente limitado y el moldeo de espuma en molde se realiza según los diversos usos tales como miembros de interior de automóviles, núcleos para un parachoques de automóvil, materiales aislantes, materiales de empaque amortiguadores y cajas retornables, y puede usarse el producto resultante. Puede usarse más preferiblemente como la caja retornable.

La caja retornable en la presente invención se refiere a un artículo moldeado en espuma en molde que tiene una estructura capaz de alojar un artículo y se puede usar diversas veces para transportar el artículo. La caja retornable puede o no tener una tapa.

En la presente invención, cuando se produce una caja retornable usando el copolímero aleatorio de polipropileno que tiene un módulo de flexión de, en particular, 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor, incluso si se aloja un artículo que tiene un peso pesado en la caja y la caja se usa diversas veces para el transporte, un efecto en el que el daño recibido del artículo y el daño recibido por la colisión con otros artículos durante el transporte son pequeños debido a la alta rigidez. Como resultado, también se ejerce un efecto en el que el número de usos repetitivos se aumenta en comparación con lo convencional. Asimismo, por ejemplo, cuando se diseña una caja retornable que tiene la misma rigidez que la de una caja convencional, es posible realizar el moldeo de espuma en molde usando las partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen una alta relación de expansión; como resultado, puede reducirse el propio peso de la caja retornable y es posible aumentar un peso de un artículo que se va a transportar en la medida del peso reducido.

La caja retornable de la presente invención puede estar provista de un asidero 5 que se puede agarrar insertando

dedos de los trabajadores en una pared lateral 2, o similar, como se muestra en la Fig. 5 y en la Fig. 6. En tal caso, incluso si se aloja un artículo que tiene un peso pesado, puede llevarse fácilmente de una manera en la que los trabajadores insertan sus dedos en el asidero 5 y lo agarran. Pueden proporcionarse múltiples asideros 5 en una caja retornable.

5 Los tamaños a, b, c y d de un asidero 5 que se muestran en la Fig. 6 no están particularmente limitados y se ajustan apropiadamente dependiendo del tamaño de una caja retornable 1B. El tamaño a, que corresponde a un grosor  $t_{2B}$  de una pared lateral 2B en la que se proporciona el asidero 5, es preferiblemente 10 mm o mayor y 50 mm o menor. Cuando a es menor que 10 mm, la caja retornable 1B tiende a romperse fácilmente dependiendo del peso de un artículo que se va a transportar y cuando es mayor que 50 mm, el peso de la caja retornable 1B se vuelve pesado y, de ese modo, tiende a reducirse la manejabilidad.

El tamaño b es preferiblemente 10 mm o mayor y 100 mm o menor. Cuando b es menor que 10 mm, la caja retornable tiende a romperse fácilmente dependiendo del peso de un artículo que se va a transportar, y cuando es mayor que 100 mm, el peso de la caja retornable se vuelve pesado y, de ese modo, tiende a reducirse la manejabilidad.

15 Es suficiente con que el tamaño c sea más largo que el tamaño b, y que sea preferiblemente 15 mm o mayor y 150 mm o menor. Cuando c es menor que 15 mm, los trabajadores no pueden insertar suficientemente sus dedos en un espacio entre el asidero 5 y la pared lateral 2B y, de ese modo, tiende a reducirse la manejabilidad, y cuando es mayor que 150 mm, no se mejora la manejabilidad.

20 La diferencia entre c y b, (c-b), es preferiblemente 10 mm o mayor. Cuando (c-b) es menor que 10 mm, los trabajadores no pueden insertar suficientemente sus dedos en un espacio entre el asidero 5 y la pared lateral 2B y, de ese modo, tiende a reducirse la manejabilidad. Según la presente invención de aplicación, cuando (c-b) es 10 mm o mayor, el deterioro de las propiedades de superficie de una parte alrededor del asidero 5, descritas más adelante, se mejora notablemente, y el caso es una realización preferible.

25 El tamaño d es preferiblemente 5 mm o mayor y 50 mm o menor. Cuando d es menor que 5 mm, la caja retornable 1B tiende a romperse fácilmente dependiendo del peso de un artículo que se va a transportar, y cuando es mayor que 50 mm, el peso de la caja retornable 1B se vuelve pesado y, de ese modo, tiende a reducirse la manejabilidad.

30 Cuando tal asidero 5 se proporciona en la caja retornable obtenida por moldeo de espuma en molde, se generan depresiones que parecen hoyos sobre una superficie Z alrededor del asidero 5 y las propiedades de superficie se deterioran fácilmente. Hay algo incierto con respecto a lo que causa este problema, pero las causas se presumen de la siguiente manera:

Cuando la parte de estructura de asidero se proporciona en la caja retornable por moldeo de espuma en molde, por ejemplo, se puede tomar una estructura de molde como se muestra en la Fig. 7.

35 Aquí, múltiples agujeros a través de los cuales pasa vapor, que se llaman respiraderos de núcleo (que no se muestran en los dibujos) para que pase el vapor desde el lado de cámara 14A o 14B (véase la Fig. 4) hacia el lado B lleno de las partículas espumadas de resina de polipropileno, se hacen en el molde (la matriz fija 11A y la matriz móvil 11B) usado en el moldeo de espuma en molde.

40 Una parte 11a en la Fig. 7 es una parte en la que se forma un asidero en la matriz fija 11A, y es probable que se engruese una parte X (parte mostrada por una flecha de dos direcciones en la Fig. 7). Como resultado, se presume que incluso si se hacen los respiraderos de núcleo, es difícil que el vapor pase en la etapa de precalentamiento, la etapa de calentamiento por un lado, la etapa de calentamiento por un lado inverso y la etapa de calentamiento por ambos lados, y no se suministre suficiente vapor para fundir y unir las partículas espumadas de resina de polipropileno entre sí para causar falta de fusión y, de ese modo, se deterioran las propiedades de superficie de una parte alrededor del asidero 5.

45 También se presume que hay una parte Y que no entra en contacto con ninguna de las cámaras 14A o 14B en la parte 11a en la que se forma un asidero, y es difícil que el vapor pase a través de la parte Y o que el vapor no pase a través de la parte Y, o que la falta de fusión ocurra fácilmente allí, resultando, de ese modo, la ocurrencia de las propiedades de superficie deterioradas alrededor del asidero 5.

50 Se presume además como sigue: Puede decirse que, en la caja retornable 1B, la parte X que tiene un grosor de molde grueso y la parte Y que no entra en contacto con ninguna de las cámaras 14A o 14B son parte en donde es difícil enfriarse, incluso si se pulveriza el agua de enfriamiento desde las boquillas de suministro de agua de enfriamiento 15A y 15B, en la etapa de enfriamiento. Incluso si se realiza la etapa de enfriamiento en una condición en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno B se funden y se unen suficientemente entre sí, no se puede realizar un enfriamiento eficaz; como resultado, se encogen las partículas espumadas de resina de polipropileno y las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero (partes que se muestran con el signo Z en las Figs. 5 a 7) pueden deteriorarse algunas veces.

El deterioro de las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero ocurre notoriamente cuando el valor

(c-b) en la Fig. 6 es grande y en la forma en la que los trabajadores pueden insertar sus dedos más profundamente.

Las razones para que las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero se deterioren se presume son como se mencionó anteriormente, sin embargo, cuando se usan las partículas espumadas de resina de polipropileno de la presente invención, también se mejoran las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero. En particular, cuando se usa el copolímero aleatorio de polipropileno que tienen un módulo de flexión de 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor, la mejora de las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero aparece notablemente y tal caso es una realización preferible.

La parte 11a en donde se forma un asidero en la matriz fija 11A usada para la producción de la caja retornable puede integrarse con otra parte de la matriz fija, o la parte 11a en donde se forma un asidero puede tener una estructura separable con otra parte de la matriz fija. Además, la parte 11a en donde se forma un asidero puede formarse de la matriz móvil 11B.

El asidero 5 en la presente invención es una parte formada por moldeo de espuma en molde y, por ejemplo, los asideros formados por un procesamiento secundario, tales como un proceso en donde después de que se forma una caja retornable que no tiene asidero 5 por moldeo de espuma en molde se forma un agujero perforando una parte de una pared lateral 2, se excluyen del asidero en la presente invención.

Los artículos que se transportan mediante la caja retornable de la presente invención no están particularmente limitados, y productos industriales tales como partes de automóviles, componentes de maquinaria de precisión y sustratos de vidrio, alimento y bebida tales como almuerzos empacados, platos diarios, comida enlatada, bebidas alcohólicas y bebidas sin alcohol, productos agrícolas tales como vegetales y frutas, productos marinos tales como pescado y crustáceos, pueden transportarse así como otros diversos productos distribuidos.

La caja retornable de la presente invención puede estar provista de una partición, un nervio, surcos o salientes y depresiones en el interior de la misma, dependiendo del artículo que se va a transportar. Además, la técnica conocida puede aplicarse apropiadamente a la caja retornable de la presente invención, por ejemplo, proporcionarse la caja retornable con una muesca sobre una superficie lateral o superficie inferior de la misma, de modo tal que las cajas retornables se apilen fácilmente, o el grosor de la pared lateral 2 o la pared inferior 3 de la misma se cambie parcialmente para aumentar la fuerza de la parte de asidero y similares.

### Ejemplos

La presente invención se explica más específicamente, haciendo referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos, sin embargo, la presente invención no se limita solamente a estos Ejemplos.

Las sustancias usadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se listan a continuación y no se purificaron particularmente.

- Resina de polipropileno: Copolímeros aleatorios de polipropileno que se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2 [productos de prueba de una resina de polipropileno por un fabricante]
- Polietilenglicol: fabricado por Lion Corporation, un peso molecular promedio de 300
- Talco: Talcan Powder PK-S fabricado por Hayasi Kasei Co., Ltd.
- Ultramarino: Ultramarino fabricado por Daiichi Kasei Co., Ltd.
- Pigmento cianina: Un reactivo de ftalocianina de cobre (azul de ftalocianina) fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Las evaluaciones en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se realizaron como sigue:

#### 40 (Cuantificación de composición de copolímero de resina de polipropileno)

Para una resina de polipropileno (aproximadamente 1 g) se añadieron 50 g de xileno, y la mezcla se disolvió en calor a 120°C. Usando una centrífuga de temperatura constante [H 175 fabricada por Kokusan Co., Ltd.], la mezcla se separó a 12.000 rpm durante 30 minutos en un componente insoluble y en un componente soluble. El componente soluble obtenido se enfrió y después se sometió a centrifugado (a 12.000 rpm durante 30 minutos) para obtener un componente insoluble.

A 50 mg del componente insoluble obtenido se añadieron 0,4 g de orto-diclorobenceno-d4, la mezcla se fundió en calor a 100°C y se sometió a <sup>13</sup>C-NMR a 98°C usando <sup>13</sup>C-NMR [INOVA AS 600 fabricado por Varian] para cuantificar una composición de copolimerización de 1-buteno y etileno.

#### (Mz/Mn, MFR, y Resistencia en estado fundido de Resina de Polipropileno)

Se realizaron mediciones según los métodos descritos anteriormente.

**(Módulo de flexión de resina de polipropileno)**

Después se secó una resina de polipropileno a 80°C durante 6 horas, usando una máquina de moldeo por inyección 35 t, se produjo una barra (anchura: 12 mm y longitud: 127 mm) que tiene un grosor de 6,4 mm a una temperatura de cilindro de 200°C y un molde temperatura de 30°C. Se condicionó la barra obtenida a una temperatura de 23°C en una humedad relativa de 50% durante 48 horas, y después se realizó un ensayo de ductilidad de acuerdo con la norma ASTM D 790 para obtener un módulo de flexión.

**(Medición de punto de fusión Tm de resina de polipropileno)**

Usando un calorímetro de barrido diferencial DSC [DSC 6200 fabricado por Seiko Instruments Inc.], se calentaron de 5 a 6 mg de una resina de polipropileno de 40°C a 220°C a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto para fundir las partículas de resina, después se enfriaron de 220°C a 40°C a una velocidad de caída de temperatura de 10°C/minuto para cristalizarlas y los cristales se calentaron nuevamente de 40°C a 220°C a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto, obteniendo de ese modo una curva DSC (véase la Fig. 2). De la curva DSC obtenida, se definió un valor obtenido como una temperatura de pico de fusión en la segunda elevación de temperatura como un punto de fusión Tm.

**(Relación de Expansión de Partículas Espumadas de Resina de Polipropileno)**

Después de aproximadamente 3 g o más y 10 g o menos de las partículas espumadas de resina de polipropileno obtenidas se recolectaron y se secaron a 60°C durante 6 horas, se condicionaron en una habitación que tiene una temperatura de 23°C y una humedad de 50%, y después se midió un peso w (g) de las mismas. Después de eso, se midió un volumen v (cm<sup>3</sup>) de las mismas según un método por inmersión y se obtuvo una gravedad específica absoluta pb=w/v de las partículas espumadas. Adicionalmente, se obtuvo una relación de expansión K=pr/pb de una relación de una densidad pr de las partículas de resina de polipropileno antes de la formación de espuma de las mismas.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran más adelante, una densidad pr de las partículas de resina de polipropileno antes de la formación de espuma es 0,90 g/cm<sup>3</sup> en cualquier caso.

**(Cálculo de Relación de Cantidad de Calor de Fusión en el Lado de Alta Temperatura de Partículas Espumadas de Resina de Polipropileno)**

Usando un calorímetro de barrido diferencial DSC [DSC 6200 fabricado por Seiko Instruments Inc.], se calentaron de 5 a 6 mg de partículas espumadas de resina de polipropileno de 40°C a 220°C a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto para obtener una curva DSC (véase la Fig. 1). En la curva DSC, una cantidad de calor de fusión total (Q), una cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1), y una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh) se definieron como se presenta a continuación, y se calculó una relación de una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh)  $=[Qh/(Q1+Qh)] \times 100$  (%).

La cantidad de calor de fusión total (Q=Q1+Qh), que es la suma de la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1) y la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh), es una parte rodeada por una línea AB y la curva DSC, en donde la línea AB se dibuja a partir de una cantidad endotérmica (punto A) a una temperatura de 100°C, en donde comienza la fusión en el lado de baja temperatura, hasta una cantidad endotérmica (punto B) en la que se termina la fusión en el lado de alta temperatura, sobre la curva DSC obtenida.

Cuando un punto en donde la cantidad endotérmica entre las dos áreas de cantidad de calor de fusión de la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura y la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura sobre la curva DSC es el más pequeño, se define como un punto C, y un punto en donde una línea dibujada paralela a un eje Y del punto C se interseca con una línea AB, se define como D, después una parte rodeada por una línea AD, línea CD, y la curva DSC es la cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura (Q1), y una parte rodeada por una línea BD, la línea CD, y la curva DSC es la cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (Qh).

**(Evaluación de la Menor Presión de Vapor Calentado para Moldeo, Intervalo de Presión para Moldeo por Calor y Ciclo de Moldeo)**

Se evaluó una caja retornable 1B que tiene asideros 5 en un par de paredes laterales 2B, una frente a otra, como se muestra en la Fig. 5, usando una máquina de moldeo de espuma de polipropileno [P-150N fabricada por Toyo Machinery & Metal Co., Ltd.] sobre la cual se montaron un molde que contiene una matriz fija moldeable y una matriz móvil moldeable, como se describe más adelante.

**<Molde para Artículo Moldeado de Caja Retornable>**

El artículo moldeado de caja retornable tenía una forma con un asidero, como se muestra en la Fig. 5, y tenía dimensiones externas de una longitud de 300 mm x un ancho de 350 mm x una altura de 180 mm. Una pared inferior 3 tenía un grosor t<sub>3</sub> de 35 mm, que era uniforme, dos paredes laterales 2A que tienen dimensiones externas de una anchura de 350 mm x una altura de 180 mm tenía un grosor t<sub>2A</sub> de 30 mm, que era uniforme; y dos paredes laterales

2B, que tienen dimensiones externas de una longitud de 300 mm x una altura de 180 mm, tenían un grosor  $t_{2B}$  de 35 mm excepto por una parte de asidero. La parte de asidero 5 tenía una forma de sección transversal como se muestra en la Fig. 6, en donde a es 35 mm, b es 35 mm, c es 80 mm y d es 15 mm.

#### <Producción de Artículo Moldeado de Caja Retornable>

5 Las partículas espumadas de resina de polipropileno, que se impregnaron con aire presurizado para ajustar previamente la presión interna del mismo a 0,2 MPa (presión absoluta), en un recipiente resistente a la presión, o partículas espumadas de resina de polipropileno que no estaban provistas de una presión interna y cuya presión interna era la misma que la presión atmosférica, se llenaron en un molde para una caja retornable, y el aire en el molde primero se expulsó con 0,1 MPa (presión manométrica) de vapor, y después se realizó moldeo por calor (calentando ambos lados) durante 10 segundos usando vapor calentado que tiene una presión predeterminada de moldeo, mediante lo cual se obtuvo un artículo moldeado de caja retornable. En ese momento, la presión de moldeo se aumentó durante el calentamiento por ambos lados de 0,20 MPa (presión manométrica) cada 0,01 MPa, y se obtuvo el artículo moldeado de caja retornable.

15 La etapa de llenado de las partículas espumadas, la etapa de moldeo, y la etapa de enfriamiento y extracción fueron como sigue:

(1) Se abrió el molde, (2) se cerró el molde hasta que un hueco de molde en una abertura y la dirección de cierre de molde alcanzó 8 mm, y después (3) partículas espumadas de resina de polipropileno se llenaron en el molde sin que las mismas fluyeran hacia fuera del molde. Posteriormente, (4) se cerró el molde de modo tal que el hueco de molde fue 0 mm comprimiendo, de ese modo, las partículas espumadas de resina de polipropileno, se realizaron (5) una etapa de precalentamiento, una etapa de calentamiento por un lado, una etapa de calentamiento por un lado inverso y una etapa de calentamiento por ambos lados, se realizó el (6) enfriamiento con agua y se extrajo (7) un artículo moldeado en un momento cuando una presión de formación de espuma del artículo moldeado en el molde alcanzó 0,05 MPa (presión manométrica).

25 Aquí, se realizaron automáticamente una serie de etapas de moldeo (1) a (7), y se hicieron constantes los tiempos requeridos para las etapas diferentes de la etapa (6). Los tiempos requeridos para la etapa de precalentamiento, la etapa de calentamiento por un lado, la etapa de calentamiento por un lado inverso y la etapa de calentamiento por ambos lados fueron 10 segundos, 2 segundos, 2 segundos y 10 segundos, respectivamente.

30 Se encajó un medidor de presión en la superficie a una parte puesta en contacto con el artículo moldeado en la superficie interior del molde, y se detectó una presión que el artículo moldeado aplicó al medidor de presión en la superficie como una presión de formación de espuma para el artículo moldeado en el molde.

#### <Evaluación de Moldeabilidad>

35 Una pared lateral 2A del artículo moldeado de espuma obtenido en la que no se proporcionó el asidero se rasgó con las manos, se observó visualmente la superficie rota y se obtuvo un porcentaje de una parte donde los interiores de las partículas espumadas se rompieron, no una interfaz entre las partículas espumadas. Se observó visualmente una apariencia superficial de una parte de la pared lateral 2A en donde el porcentaje de las partículas espumadas que tienen el rompimiento interno fue 60% o mayor y no se proporcionó el asidero. La menor presión de moldeo y la mayor presión de moldeo, capaces de proporcionar pocas arrugas o espacios de partícula (espacios entre las partículas espumadas de resina de polipropileno), irregularidades de superficie sin importancia y belleza, se decidieron con base en lo anterior. La menor presión de moldeo se definió como la "presión de vapor calentado más baja para moldeo (MPa)" y una diferencia entre la mayor presión de moldeo y la menor presión de moldeo se definió como un "intervalo de una presión para moldeo por calor (MPa)."

Además, se midieron los tiempos requeridos para las etapas (1) a (7) en cada moldeo y el tiempo requerido en la presión de vapor calentado para moldeo más baja se definió como un "ciclo de moldeo (segundo)".

#### <Evaluaciones de Artículo Moldeado de Caja Retornable>

##### 45 (Resistencia a la Compresión)

Se cortó una muestra para ensayos que tiene una longitud de 50 mm x un ancho de 50 mm x un grosor de 25 mm casi desde el centro de una superficie inferior (grosor: 35 mm) de un artículo moldeado de caja retornable obtenido en condiciones de moldeo de la presión de vapor calentado más baja para moldeo. Con más detalle, se cortaron capas de superficie de 5 mm de grosor de ambas capas de superficie de la superficie inferior que tiene un grosor de 50 35 mm para obtener la muestra para ensayos que tiene un grosor de 25 mm.

Se comprimió la muestra para ensayos a una velocidad de 10 mm/minuto usando un probador de compresión a tracción [TG series fabricado por Minebea Co., Ltd.] de acuerdo con con NDZ-Z 0504, y se midió un esfuerzo de compresión al 50% de compresión.

El esfuerzo de compresión al 50% de compresión es un indicador de la rigidez del artículo moldeado de caja

retornable.

**(Densidad de Artículo Moldeado)**

5 Se midió un peso  $W$  (g) de una muestra para ensayos para la medición de una resistencia a la compresión, se midieron una longitud, una anchura y un grosor de la muestra para ensayos con un calibre de nonio para calcular un volumen  $V$  (cm<sup>3</sup>) y se obtuvo una densidad  $W/A$  de un artículo moldeado.

La unidad se convirtió a g/l.

**(Propiedades de Superficie de Parte alrededor de Asidero)**

10 Las propiedades de superficie de una superficie  $Z$  alrededor del asidero que se muestran en las Figs. 5 y 6 de un artículo moldeado de caja retornable obtenido en condiciones de moldeo de la presión de vapor calentado más baja para moldeo se evaluaron según los siguientes criterios:

○: Hubo pocos espacios de partícula (espacios entre las partículas espumadas de resina de polipropileno), la superficie irregular no era conspicua y la superficie era bonita.

△: Los espacios de partícula y la superficie irregular eran levemente conspicuos.

x: Los espacios de partícula eran conspicuos y la apariencia era claramente deficiente.

15 **(Ejemplo 1)**

**[Producción de Partículas de Resina de Polipropileno]**

20 Para 100 partes en peso de una resina de polipropileno (copolímero aleatorio de polipropileno) que contiene comonomeros cuya cantidad y tipos se describieron en la Tabla 1 y que tiene una  $M_z/M_n$ , un MFR, un módulo de flexión, una resistencia en estado fundido y un punto de fusión descritos en la Tabla 1 se añadieron 0,5 partes en peso de polietilenglicol como un compuesto hidrófilo y 0,2 partes en peso de talco como un agente de nucleación de espuma, y se mezclaron. La mezcla obtenida se amasó en fusión a una temperatura de resina de 220°C usando una extrusora de doble tornillo [TEK 45 fabricada por O.N. MACHINERY Co., Ltd.] Las hebras extruidas se enfriaron con agua y se enfriaron para producir partículas de resina de polipropileno (1,2 mg/partícula).

**[Producción de Partículas Espumadas de Primera Fase]**

25 Un recipiente resistente a la presión que tiene un volumen interno de 10 l se llenó con 100 partes en peso de las partículas de resina de polipropileno obtenidas, 300 partes en peso de agua, 1,5 partes en peso de un fosfato de calcio terciario básico en polvo como un dispersante, 0,06 partes en peso de n-parafinsulfonato de sodio como un agente auxiliar de dispersión y 7,5 partes en peso de dióxido de carbono como un agente de espumado. Se calentó la mezcla a una temperatura de formación de espuma que se muestra en la Tabla 1 mientras se agitaba, la mezcla se mantuvo durante 10 minutos, el dióxido de carbono se presionó adicionalmente en el recipiente para ajustar la presión de formación de espuma a un valor que se muestran en la Tabla 1, y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos.

30 Después de eso, mientras la temperatura interna y la presión del recipiente se mantuvieron presionadas constantemente por el dióxido de carbono en el recipiente, se abrió una válvula bajo el recipiente resistente a la presión para liberar el medio de dispersión acuoso en una circunstancia que tenía la presión atmosférica a través de una placa de orificio que tiene un diámetro de agujero pasante de 3,6 mmφ, mediante lo cual se obtuvieron partículas espumadas de resina de polipropileno (partículas espumadas de primera fase).

35 Se calculó una relación de expansión y una relación de cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura (cantidad de calor de relación de fusión a una alta temperatura) de las partículas espumadas de primera fase obtenidas.

**[Producción de Artículo Moldeado en Espuma en Molde]**

Se produjo un artículo moldeado de caja retornable según la “producción de artículo moldeado de caja retornable” descrita anteriormente. Se evaluaron la presión de vapor calentado más baja para moldeo, el intervalo de una presión para moldeo por calor y el ciclo de moldeo según la “Evaluación de Moldeabilidad.”

45 Además, se secó el artículo moldeado de caja retornable obtenido en condiciones de la presión de vapor calentado más baja para moldeo a 75°C durante 16 horas y se envejeció a 23°C durante 24 horas. La densidad del artículo moldeado, la medición de la resistencia a la compresión y las propiedades de superficie de la parte alrededor del asidero del mismo se evaluaron según la “Evaluación de Artículo Moldeado de Caja Retornable.”

**(Ejemplos 2 a 9)**

50 Se produjeron y evaluaron las partículas de resina de polipropileno, partículas espumadas de resina de polipropileno

y un artículo moldeado de caja retornable de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó un copolímero aleatorio de polipropileno que se describió en la Tabla 1 y se cambiaron el aditivo, las condiciones de formación de espuma y las condiciones de formación de espuma en molde para aquellas descritas en la Tabla 1.

**(Ejemplo 10)**

5 La formación de espuma de primera fase se realizó de la misma forma que en el Ejemplo 1, usando un copolímero aleatorio de polipropileno que se describió en la Tabla 1 y aditivos, condiciones de formación de espuma y similares descritos en la Tabla 1 para obtener partículas espumadas de primera fase.

10 Entonces, después se secaron las partículas espumadas de primera fase a 80°C durante 6 horas, se impregnaron las partículas con aire presurizado en un recipiente resistente a la presión, ajustando de ese modo la presión interna a 0,35 MPa (presión absoluta), y después la segunda formación de espuma se realizó por contacto con 0,08 MPa (presión manométrica) de vapor.

Las partículas espumadas de segunda etapa obtenidas se sometieron a moldeo de espuma en molde de la misma forma que en el Ejemplo 1 en las condiciones de formación de espuma en molde descritas en la Tabla 1, y se hicieron las evaluaciones.

15 **(Ejemplos 11 y 12)**

Se produjeron y se evaluaron partículas de resina de polipropileno, partículas espumadas de resina de polipropileno y un artículo moldeado de caja retornable la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó un copolímero aleatorio de polipropileno que no contiene 1-buteno que se describió en la Tabla 1, y los aditivos, condiciones de formación de espuma y condiciones de formación de espuma en molde se cambiaron para aquellos descritos en la Tabla 1.

**(Ejemplo 13)**

25 Se obtuvieron partículas de resina de polipropileno y partículas espumadas de resina de polipropileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó un copolímero aleatorio de polipropileno que se describió en la Tabla 1 y los aditivos, condiciones de formación de espuma y condiciones de formación de espuma en molde se cambiaron por aquellos descritos en la Tabla 1.

Después, se realizó el moldeo y se hicieron las evaluaciones de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que el moldeo de espuma en molde se realizó en una manera en la que las partículas espumadas de primera fase cuya presión interna era la misma que la presión atmosférica, sin proporcionarle una presión interna a la misma, se llenaron en el molde en [Producción de Artículo Moldeado en Espuma en Molde].

30 **(Ejemplo 14)**

35 Después de 100 partes en peso del copolímero aleatorio de polipropileno usado en el Ejemplo 2 y 0,02 partes en peso de monocarbonato de t-butil peroxi-isopropilo (Perbutyl I fabricado por NOF Corporation), que era un iniciador radical, se mezclaron agitándose en un mezclador de cintas, se suministró la mezcla a una extrusora de doble tornillo (TEX 44 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a través de un dosificador-alimentador y se suministró isopreno desde una parte media de la extrusora en una cantidad de 1,0 parte en peso con base en 100 partes en peso del polipropileno de material de partida usando una bomba de adición de líquido. La mezcla se amasó en fusión para obtener una resina de polipropileno modificada.

La resina de polipropileno modificada obtenida tenía una Mz/Mn de 35, un MFR de 8 g/10 minuto, un módulo de flexión de 1.400 MPa, una resistencia en estado fundido de 1,6 cN y un punto de fusión de 147°C.

40 Se produjeron y se evaluaron las partículas de resina de polipropileno, las partículas espumadas de resina de polipropileno y un artículo moldeado de caja retornable de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina de polipropileno modificada conforme lo anterior, y se añadieron y se mezclaron los aditivos que se describieron en la Tabla 1.

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos 1 a 14 se muestran en la Tabla 1.

45

[Tabla 1]

			Ejemplo														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
				Comonomero	Contenido de 1-buteno	4,3	3,4	5,6	3,4	3,2	3,4	3,4	3,4	3,8	3,4	-	-
		Contenido de etileno	0,5	1,1	1,0	1,1	0,9	1,1	1,1	1,1	0,5	1,1	3,7	3,6	1,1	1,1	
	Mz/Mn	-	25	40	63	82	138	40	40	40	150	40	25	27	40	35	
	MFR	g/10 minuto	10	9	15	5	8	9	9	9	10	9	8	7	9	8	
	Módulo elástico de flexión	MPa	1.440	1.400	1.500	1.400	1.450	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400	1.100	850	1.400	1.400	
	Resistencia en estado fundido	cN	0,1	0,1	0,1	0,6	0,6	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	1,6	
	Punto de fusión Tm	°C	148	147	149	147	148	147	147	147	148	147	144	137	147	J47	
Partículas de resina		partes por peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
		partes por peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
	Aditivo	Ultramarino	partes por peso	-	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-
		Pigmento de cianina	partes por peso	-	-	-	-	-	0,02	-	0,02	-	-	-	-	-	-
			partes por peso	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,0	7,5	7,5	7,5	7,5
Partículas espumadas de primera fase	Temperatura formación de espuma	°C	140	149	151	151	149	149	149	149	149	148	146	139	148	149	



**(Ejemplos comparativos 1 a 4)**

5 Se produjeron y se evaluaron partículas de resina de polipropileno, partículas espumadas de resina de polipropileno y un artículo moldeado de caja retornable de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó un copolímero aleatorio de polipropileno que se describió en la Tabla 2 y los aditivos, condiciones de formación de espuma y condiciones de formación de espuma en molde se cambiaron por aquellos descritos en la Tabla 2.

**(Ejemplo comparativo 5)**

10 Después de 100 partes en peso del copolímero aleatorio de polipropileno usado en el Ejemplo 2 y 0,10 partes en peso de monocarbonato de t-butil peroxi-isopropil (Perbutyl I fabricado por NOF Corporation), que era un iniciador radical, se mezclaron agitándose en un mezclador de cintas, se suministró la mezcla a una extrusora de doble tornillo (TEX 44 fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.) a través de un dosificador-alimentador y se suministró isopreno desde una parte media de la extrusora en una cantidad de 1,0 partes en peso con base en 100 partes en peso del polipropileno de material de partida usando una bomba de adición de líquido. La mezcla se amasó en fusión para obtener una resina de polipropileno modificada.

15 La resina de polipropileno modificada obtenida tenía una Mz/Mn de 30, un MFR de 7 g/10 minutos, un módulo de flexión de 1.400 MPa, una resistencia en estado fundido de 2,6 cN y un punto de fusión de 147°C.

Se produjeron y se evaluaron partículas de resina de polipropileno, partículas espumadas de resina de polipropileno y un artículo moldeado de caja retornable de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina de polipropileno modificada conforme lo anterior y los aditivos, condiciones de formación de espuma y condiciones de formación de espuma en molde se cambiaron por aquellos descritos en la Tabla 2.

**(Ejemplo comparativo 6)**

Se obtuvo una resina de polipropileno modificada de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 5 excepto en que se usaron 100 partes en peso del copolímero aleatorio de polipropileno usado en el Ejemplo Comparativo 4 y 0,02 partes en peso de monocarbonato de t-butil-isopropil (Perbutyl I fabricado por NOF Corporation), que era un iniciador radical.

25 La resina de polipropileno modificada obtenida tenía una Mz/Mn de 17, un MFR de 6 g/10 minuto, un módulo de flexión de 1100 MPa, una resistencia en estado fundido de 1,6 cN y un punto de fusión de 144°C.

30 Se produjeron y se evaluaron partículas de resina de polipropileno, partículas espumadas de resina de polipropileno y un artículo moldeado de caja retornable de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina de polipropileno modificada conforme lo anterior y los aditivos, condiciones de formación de espuma y condiciones de formación de espuma en molde se cambiaron por aquellos descritos en la Tabla 2.

**(Ejemplo comparativo 7)**

35 Se realizó el moldeo y se hicieron las evaluaciones de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 4, excepto en que el moldeo de espuma en molde se realizó en una manera en la que las partículas espumadas de primera fase cuya presión interna era la misma que la presión atmosférica, sin proporcionarle una presión interna a la misma, se llenaron en el molde en [Producción de Artículo Moldeado en Espuma en Molde].

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos Comparativos 1 a 7 se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

		Ejemplo Comparativo							
		1	2	3	4	5	6	7	
Partículas de resina	comonomero	Contenido de 1-buteno	3,7	3,5	1,7	1,7	3,4	1,7	1,7
		Contenido de etileno	0,6	2,2	2,5	2,5	1,1	2,5	2,5
	Mz/Mh	18	310	19	19	30	17	19	
	Copolimero aleatorio de polipropileno	MFR	14	15	4	7	7	6	7
		Módulo elástico de flexión	1.450	1.350	1.100	1.100	1.100	1.100	1.100
	Resistencia en estado fundido	cN	0,1	0,6	0,1	0,1	2,6	1,6	0,1
	Punto de fusión Tm	°C	147	146	144	144	147	144	144
	Aditivo	Polietilenglicol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
		Talco	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
		Ultramarino	-	-	-	-	-	-	-
Pigmento de cianina		-	-	-	-	-	-	-	
Partículas espumadas de primera fase	Condiciones de formación de espuma	Cantidad de dióxido de carbono	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
		Temperatura de formación de espuma	148	147	146	146	149	146	146
	Calidad	Presión de formación de espuma (presión manométrica)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
		Calor de relación de fusión a alta temperatura	21	23	23	24	24	24	24
Partículas espumadas	Relación de expansión	20	20	20	16	12	17	10	
	Condiciones de formación de	Presión interna de partículas espumadas (presión absoluta)	-	-	-	-	-	-	-

segunda fase	espuma	Presión de vapor (presión manométrica)	MPa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	Calidad	Calor de relación de fusión a alta temperatura	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
		Relación de expansión	veces	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	Artículo moldeado de espuma molde retornable)	Condición de moldeo	Presión interna de partículas espumadas (presión absoluta)	MPa	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-		
			Menor presión de vapor calentado para moldeo (presión manométrica)	MPa	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	Un artículo moldeado tuvo muchas arrugas y gran encogimiento y no se pudo obtener un artículo moldeado que tenga una bella superficie	
			Ciclo de moldeo	segundos	200	220	230	250	120	125	0	0,01	0,01	40	(una presión de moldeo de 0,25 MPa)	
	Resultados de evaluación	Intervalo de presión para moldeo por calor	Densidad de artículo moldeado	MPa	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		
					36	-30	30	3S	50	40	40	0 48	0 48	0 40	(sin medición)	
					0,29	0,28	0,23	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
					-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Naturaleza de la superficie de parte alrededor de asidero	Resistencia a la compresión	MPa	-	Δ	X	X	X	X	X	X	X	X	X			

**Lista de signos de referencia**

- 1A y 1B Caja retornable
- 2, 2A, y 2B Pared lateral
- 3 Pared inferior
- 5 4 Partición
- 5 Asidero
- 10 Molde
- 11A Matriz fija
- 11a Una parte en la que se forma un asidero
- 10 11B Matriz móvil
- 12A y 12B Válvula de vapor
- 13A y 13B Válvula de drenaje
- 14A y 14B Cámara de molde
- 15A y 15B Boquilla de suministro de agua de enfriamiento
- 15 16 Máquina de llenado
- $t_{2A}$  y  $t_{2B}$  grosor de una pared lateral
- $t_3$  grosor de una pared inferior
- X Una parte en la que el grosor de molde es grueso
- Y Una parte de molde que no entra en contacto con una cámara
- 20 Z Una parte en que las propiedades de superficie se deterioran fácilmente (superficie alrededor del asidero)

## REIVINDICACIONES

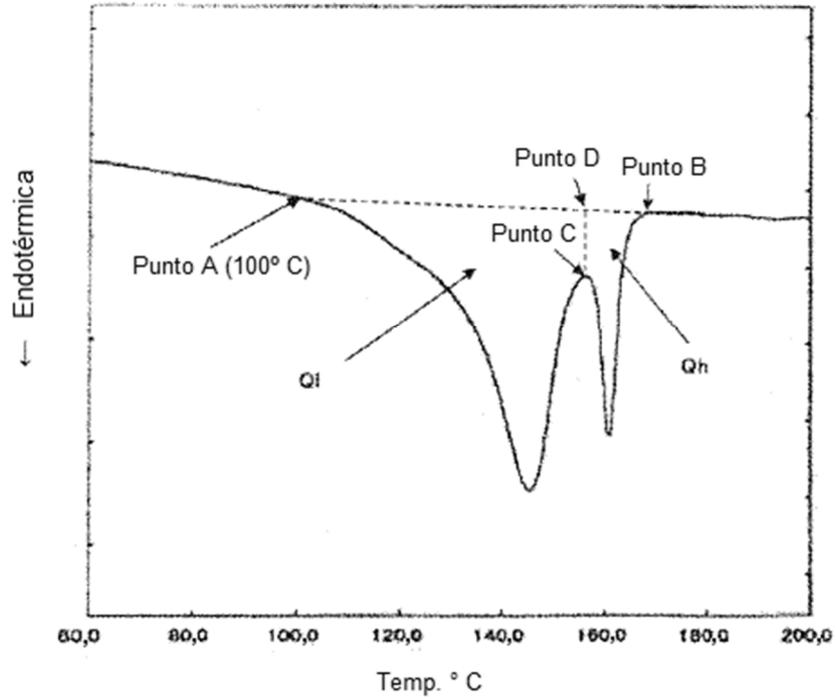
- 5 1. Partículas espumadas de resina de polipropileno que comprenden, como una resina de material base, un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene una relación entre un peso molecular promedio-Z Mz y un peso molecular promedio en número Mn, Mz/Mn, de 20 o mayor y 300 o menor; un caudal en estado fundido de 5 g/10 minutos o mayor y 20 g/10 minutos o menor; una resistencia en estado fundido de 2,5 cN o menor y un módulo de flexión de 600 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor,
- en donde Mz y Mn se obtienen por cromatografía de permeación en gel, el caudal en estado fundido se mide de acuerdo con con la norma JIS-K 7210, el módulo de flexión se mide de acuerdo con con la norma ASTM D 790 y la resistencia en estado fundido se mide con un reómetro capilar como se detalla adicionalmente en la descripción.
- 10 2. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según la reivindicación 1, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una Mz/Mn de 20 o mayor y 140 o menor.
3. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según la reivindicación 1, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una Mz/Mn de 23 o mayor y 60 o menor.
- 15 4. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene una resistencia en estado fundido de 1,5 cN o menor.
5. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un módulo de flexión de 1.300 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor.
- 20 6. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno es un copolímero aleatorio de propileno/1-buteno y/o un copolímero aleatorio de propileno/etileno/1-buteno.
7. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el copolímero aleatorio de polipropileno tiene un punto de fusión de 130°C o mayor y 158°C o menor, siendo el punto de fusión una temperatura de pico de fusión durante una segunda elevación de temperatura a una velocidad de elevación de temperatura de 10°C/minuto sobre una curva DSC.
- 25 8. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde tienen al menos dos áreas de cantidad de calor de fusión en una medición según un método de calorímetro de barrido diferencial, como se detalla adicionalmente en la presente memoria.
- 30 9. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según la reivindicación 8, que tienen dos áreas de cantidad de calor de fusión en una medición según el método de calorímetro de barrido diferencial y una relación entre una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura  $Q_h^{10}$  una cantidad de calor de fusión en un lado de baja temperatura  $Q_1$  y una cantidad de calor de fusión en un lado de alta temperatura  $Q_h$ ,  $[Q_h/(Q_1+Q_h)] \times 100$  (%), de 10% o mayor y 50% o menor.
- 35 10. Las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que contienen al menos dos pigmentos seleccionados del grupo que consiste en pigmentos de ultramar, pigmentos de cianina, pigmentos azo y quinacridona en un contenido de 0,01% en peso o más y 1,5% en peso o menos en 100% en peso de las partículas espumadas de resina de polipropileno.
- 40 11. Un método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno que comprende las etapas de: almacenar las partículas de resina de polipropileno que contienen un copolímero aleatorio de polipropileno, que tiene una relación entre un peso molecular promedio-Z Mz y un peso molecular promedio en número Mn, Mz/Mn, de 20 o mayor y 300 o menor, un caudal en estado fundido de 5 g/10 minutos o mayor y 20 g/10 minutos o menor, una resistencia en estado fundido de 2,5 cN o menor, y un módulo de flexión de 600 MPa o mayor y 1.600 MPa o menor en un recipiente resistente a la presión junto con agua y un agente de espumado; aumentar una temperatura y una presión mientras que la dispersión se provoca en una condición de agitación; y después liberar una dispersión en el recipiente resistente a la presión en una zona que tiene una presión menor que la presión interna del recipiente resistente a la presión para espumar las partículas de resina de polipropileno;
- 45 en donde Mz y Mn se obtienen por cromatografía de permeación en gel, el caudal en estado fundido se mide de acuerdo con con la norma JIS-K 7210, el módulo de flexión se mide de acuerdo con con la norma ASTM D 790 y la resistencia en estado fundido se mide con un reómetro capilar, como se detalla adicionalmente en la presente memoria.
- 50 12. El método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno según la reivindicación 11, en donde una temperatura en el recipiente resistente a la presión en la formación de espuma se ajusta a no menos que  $(T_m - 10(^{\circ}\text{C}))$  y menos que  $T_f(^{\circ}\text{C})$ , en donde  $T_m$  es un punto de fusión de una resina de polipropileno como una resina de material base, y  $T_f$  es una temperatura de final de fusión de la resina de polipropileno como la resina de material base, siendo  $T_m$  una temperatura de pico de fusión durante una segunda elevación de temperatura a una velocidad

de elevación de temperatura de 10°C/minuto sobre una curva DSC y siendo Tf una temperatura en la que una parte inferior de un pico de fusión en un lado de alta temperatura durante la segunda elevación vuelve a una posición de una línea base en el lado de alta temperatura.

- 5 13. El método para producir partículas espumadas de resina de polipropileno según la reivindicación 11 o 12, que además comprende las etapas de proporcionar una presión interna a las partículas espumadas de primera fase obtenidas impregnando las partículas con un gas inorgánico; y después poner las partículas en contacto con vapor, cuya presión se ajusta a 0,04 MPa (presión manométrica) o más y 0,25 MPa (presión manométrica) o menos, obteniendo de ese modo partículas espumadas de resina de polipropileno que tienen una relación de expansión mayor que las partículas espumadas de primera fase.
- 10 14. Un artículo moldeado en espuma en molde que contiene las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 15 15. El artículo moldeado en espuma en molde según la reivindicación 14, que es una caja retornable.
16. El artículo moldeado en espuma en molde según la reivindicación 15, que se proporciona con un asa que se puede agarrar insertando los dedos de los trabajadores en una parte de pared lateral de la caja retornable.
- 15 17. Un método para producir un artículo moldeado en espuma en molde que contiene las etapas de: rellenar un molde con las partículas espumadas de resina de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 ; y después calentarlas, realizando de ese modo el moldeo de espuma en molde.
- 20 18. El método para producir un artículo moldeado en espuma en molde según la reivindicación 17, en donde las partículas espumadas de resina de polipropileno rellenan el molde en un estado en que la presión interna del mismo es la presión atmosférica sin aumentar la presión interna, y en un estado en que no se comprimen con un gas, y después se calientan, realizando de ese modo el moldeo de espuma en molde.
19. El método para producir un artículo moldeado en espuma en molde según la reivindicación 17 o 18, en donde el artículo moldeado en espuma en molde es una caja retornable.
- 25 20. El método para producir un artículo moldeado en espuma en molde según la reivindicación 19, en donde la caja retornable se proporciona con un asa que se puede agarrar insertando los dedos de los trabajadores en una parte de pared lateral de la misma.

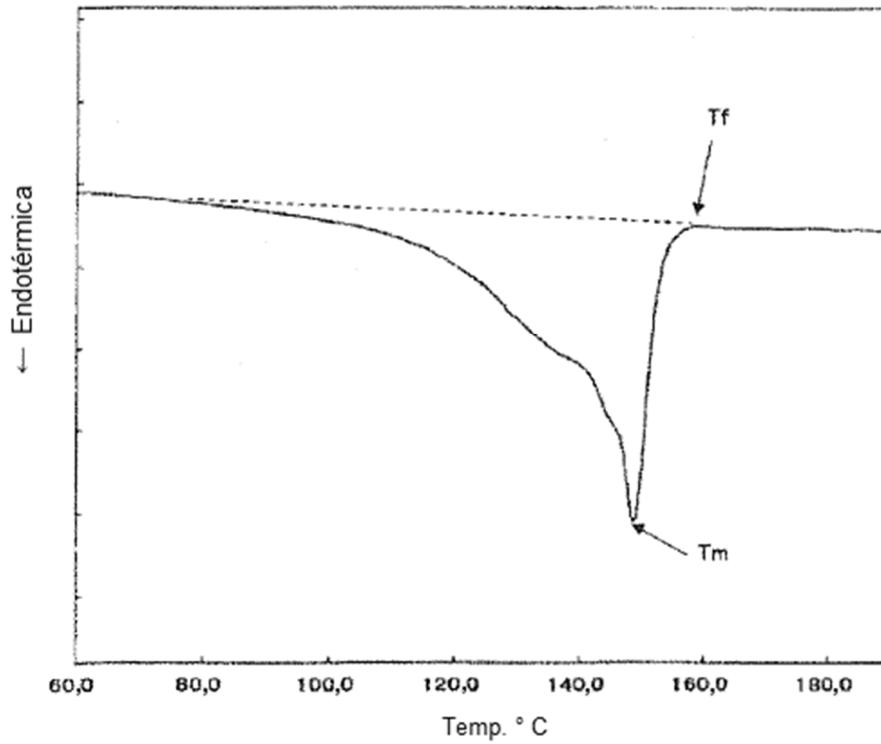
[Fig. 1]

Fig. 1 Curva DSC de partículas espumadas de resina de polipropileno

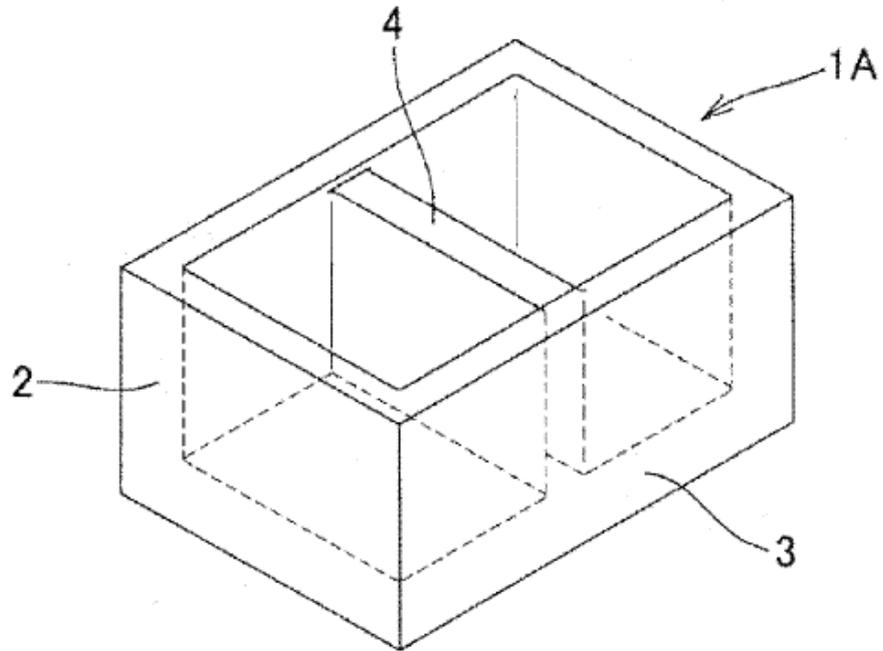


[Fig. 2]

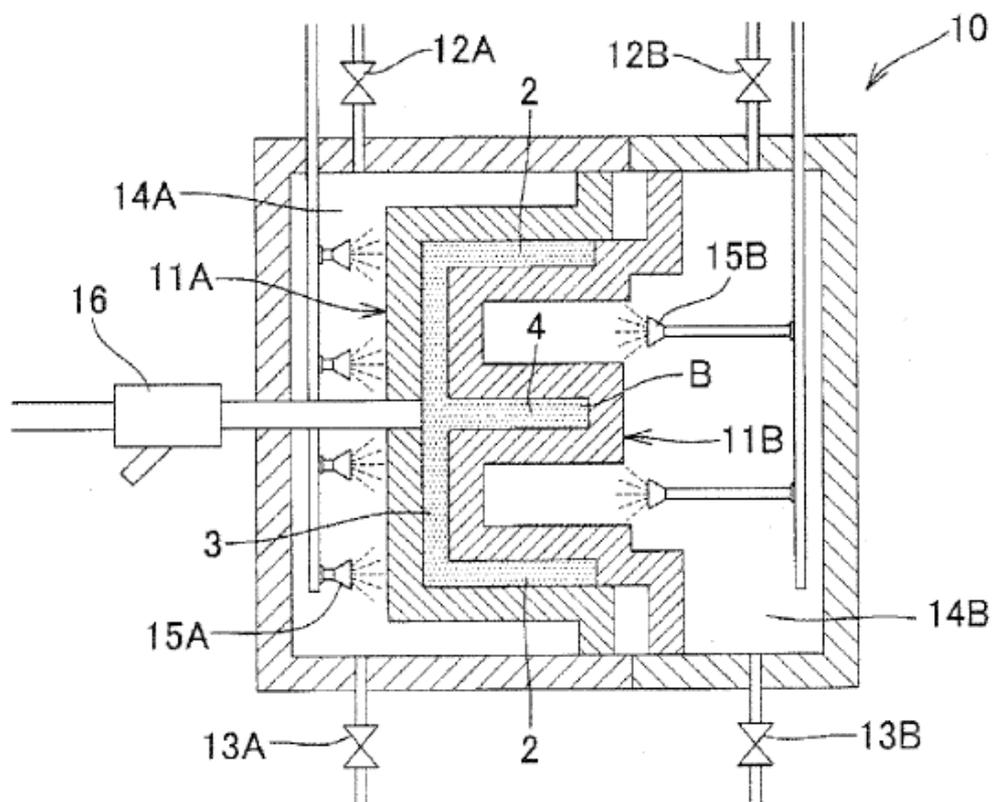
Fig. 2 Curva DSC de resina de polipropileno durante la segunda elevación de temperatura



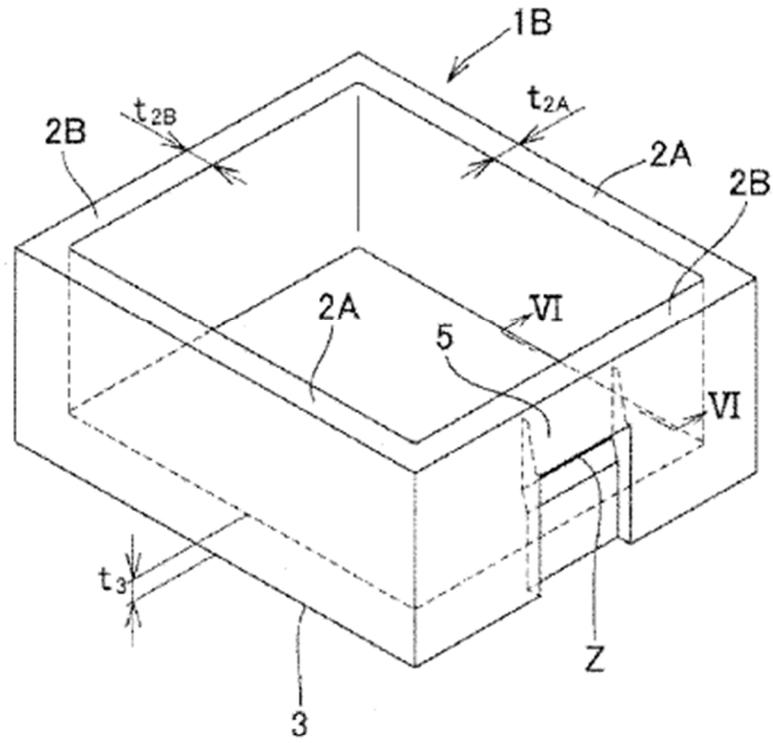
[Fig. 3]



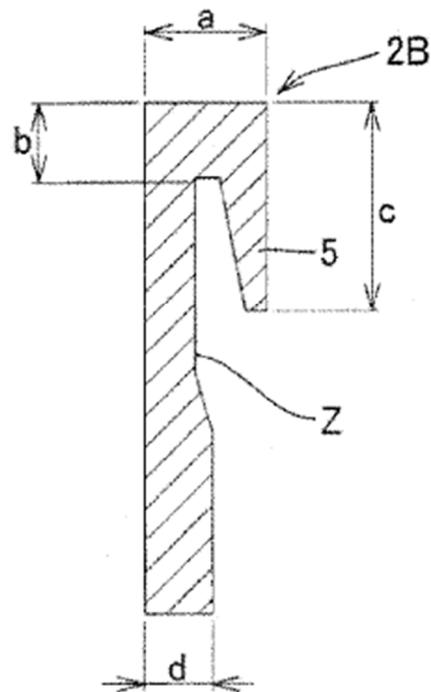
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]

