

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 557**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
B29C 51/00 (2006.01)
B29C 51/10 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2011 PCT/BR2011/000360**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053025**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2011 E 11874031 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2767559**

54 Título: **Polipropileno para la producción de artículos termoformados, artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos, proceso de termoformado de polipropileno modificado en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos y uso del polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2019

73 Titular/es:
BRASKEM S.A. (100.0%)
Rua Eteno 1561 Complexo Petroquimico de Camaçari
42810-000 Camaçari, BA, BR

72 Inventor/es:
FARAH, MARCELO;
CRUZ, FERNANDO;
LIMA, ALESSANDRO, CAUDURO;
DA LUZ, ALEXANDRE, DI PINTOR;
ROCHA, ETIENNE, MARCOS, DE ALMEIDA;
DE AZEREDO, ANA, PAULA;
NEVES, CLAUDIO, JOSÉ, AUTRAN y
SOFRI, FABIO, LAMON

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 712 557 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

Polipropileno para la producción de artículos termoformados, artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos, proceso de termoformado de polipropileno modificado en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos y uso del polipropileno

Campo de la invención

La presente invención se dirige a un polipropileno, siendo dicho polipropileno un copolímero heterofásico modificado para ser más adecuado al proceso de termoformado de artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos para usarse en vehículos automotores, tal como en parachoques, paneles de instrumentos, asientos, respaldos, puertas de guanteras, consolas centrales, protectores de puertas, montantes de puertas, depósitos de fluidos, protectores de neumáticos, guardabarros y similares, en refrigeradores y congeladores tales como contrapuestas, cajas, depósitos de fluidos, evaporadores y similares, en otros aparatos domésticos tales como aires acondicionados, lavavajillas, lavadoras, televisores, aspiradores, etc, en muebles, tractores, tractores de jardín, camiones, autobuses, etc. y en equipos electrónicos, tales como televisores, DVD, sistemas de sonido, cine en casa, portátiles, netbooks, ordenadores de sobremesa y similares.

Estado de la técnica

El proceso de termoformado es ampliamente conocido en la técnica que se define extruyendo primero el producto en láminas, estas láminas se recalientan hasta temperaturas cercanas a la temperatura de fusión y, de manera simplificada, con la ayuda de un troquel, las láminas se termoforman al vacío, lo que atrae la lámina fundida hacia el troquel. Dado que el vacío mantiene la lámina en la forma del troquel, tiene lugar el intercambio de calor y el polímero se cristaliza o se endurece manteniendo la forma del troquel.

Este proceso se usa ampliamente para fabricar utensilios y artículos de varios tamaños debido a su bajo coste de implementación de infraestructura, como el coste del troquel y la máquina, así como su alto rendimiento. Para el termoformado de artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos, el polipropileno debe tener algunas propiedades importantes, como tener resistencia a su propio peso (pandeo) durante la etapa de calefacción y una ventana de termoformado adecuada para copiar los detalles del troquel completamente. En este caso, los polímeros que normalmente tienen estas características son HIPS (poliestireno de alto impacto), ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) y HDPE (polietileno de alta densidad). El polipropileno tradicional está limitado por sus características de no soportar su propio peso cuando tiene mayores espesores y/o tiempos de calefacción elevados requeridos para la homogenización de la temperatura en la lámina que se debe termoformar. Una solución para utilizar polipropileno es utilizar los compuestos y mezclas de polipropileno con cargas minerales y cauchos para superar dicha limitación. Esta etapa, además de añadir un coste de fabricación de la composición o extrusión de la mezcla, provoca que el producto generado tenga mayor densidad, lo que provocará que la aplicación final tenga un peso mayor y requiera por lo tanto más energía para su transporte. La estabilidad morfológica de los sistemas multifase generados por extrusión depende en gran medida de las condiciones de fabricación y puede variar de acuerdo con el lote de fabricación. La reciclabilidad de estas mezclas y compuestos se limita a algunas aplicaciones ya que no se pueden utilizar debido a la presencia de cargas. Un ejemplo del uso de polipropileno puro es en los artículos internos de los refrigeradores. Muchos trabajos han intentado aumentar la resistencia de revestimiento (partes internas (excepto para estantes y cajones)) de refrigeradores contra ataques químicos, debido a la deficiencia constante de soluciones basadas en HIPS y poliestireno en estructuras coextruidas. La resistencia de las estructuras de poliestireno puede seguir sufriendo con el uso de productos para limpiar refrigeradores, ya que el uso continuo genera microfracturas que se vuelven grietas con el tiempo de uso. La invención descrita en el presente documento proporciona un producto en el que la resistencia química deja de ser un problema para los fabricantes de revestimientos, puesto que el comportamiento del polipropileno es muy superior. El mismo problema se ve con el ataque de los gases de expansión del poliuretano, que es responsable del aislamiento térmico de los refrigeradores, cuyos gases atacan las capas de poliestireno y de HIPS. La inercia química del polipropileno sobre sus sustitutos proporciona al polipropileno una gran ventaja competitiva puesto que permite una reducción en el espesor de las láminas aplicadas a los revestimientos y tiene menor densidad.

Las capas coextruidas se utilizan con un atractivo visual donde la capa externa aumenta el brillo del artículo. Como el polipropileno proporciona láminas que tienen un brillo excelente incluso en monocapas, la estructura se puede sustituir completamente con una solución en monocapa sin perder la resistencia al ataque químico. Para obtener nuevas propiedades de la lámina, tales como mayor resistencia al rayado, tacto suave, entre otros, se puede utilizar la coextrusión con capas finas de LLDPE (polietileno de baja densidad lineal), LDPE (polietileno de baja densidad), HDPE y homopolímero de polipropileno, entre otros polímeros.

El documento US 5.286.428 divulga láminas de polipropileno compuestas por 10 al 50 % de cargas minerales, con la posibilidad de expandirse. El uso de polipropileno compuesto es una posibilidad que provoca tres efectos comercialmente indeseados: mayores costes por la fase de composición del polipropileno, pérdida de brillo ya que el contenido de los compuestos reduce el brillo del polipropileno y mayor densidad. Estos efectos combinados aumentan los costes y conducen a la pérdida de propiedades/calidad del artículo final.

El documento US 5.310.584 divulga la preparación de láminas de polipropileno que tienen una cantidad significativa de beta-esferulitas. La mejora obtenida con estas beta-esferulitas es la reducción en la temperatura de termoformado de la lámina. El aditivo reivindicado es la gamma-quinacridona, que proporciona un color rojizo al polipropileno. En este caso, también existe la limitación de que los artículos grandes no pueden termoformarse puesto que la estructura del polipropileno todavía está limitada por su resistencia al pandeo. En este caso, la resistencia al pandeo será la misma, pero el proceso comenzará antes debido a la baja temperatura de fusión de esta fase.

El documento US 6.096.831 se refiere también al polipropileno que tiene mejores propiedades de termoformado, pero a través de mezclas de HDPE. El documento sugiere criterios para elegir las composiciones y las características finales del producto. Sin embargo, esto no es tan simple como la presente invención, puesto que requiere una etapa de mezcla que añade costes al producto final, y también requiere cargas minerales que aumentan la densidad del producto. El producto divulgado en el presente documento no requiere la mezcla en polipropileno, manteniendo de esta manera el coste de la solución así como la baja densidad del polipropileno.

Los documentos US 2005/0070673 y US 2007/0278717 divulgan una mejora en termoformabilidad del polipropileno para artículos grandes formando mezclas por medio de extrusión reactiva del polipropileno con un polímero de etileno u otros polímeros, dando como resultado de este modo el acoplamiento entre ellos basándose en agentes de azido sulfona y proporcionando a las mezclas características de termoformado. De acuerdo con la solución propuesta en la presente invención, no hay adición de polímeros de etileno ni la necesidad de una reacción de acoplamiento entre los componentes que son polipropileno puro. Demuestra simplicidad en la composición y en el número de etapas del proceso.

El documento US 4.567.089 divulga el uso del polipropileno en los procesos de termoformado mediante la coextrusión de polipropilenos de diferentes viscosidades y características, en donde una capa proporcionará al sistema termoformabilidad y la otra capa características ópticas. En la presente invención, se realiza utilizando una sola capa y la capacidad de flujo del polipropileno es mayor de la de la capa que confiere termoformabilidad. El acabado y el brillo son excelentes incluso con solo una capa.

El documento US 2005/0159564 describe la producción de polipropilenos más adecuados para el termoformado mediante polimerización con composiciones que tienen índices de flujo de fusión muy bajos (MFR) (masas molares altas) utilizando reactores en serie. Los productos bimodales extremos tales como los divulgados en el documento US 2005/0159564 tienen alta resistencia a la fusión, alto pandeo, pero baja deformabilidad, lo que provoca que su uso en el termoformado de artículos detallados y profundos no sea viable.

Los documentos WO 2007/138065 A2 y WO 2011/003711 A2 describen una invención donde la parte interna de los refrigeradores comprende capas de HIPS y se coextruye con capas de HIPS y mezclas de polietileno para mejorar la resistencia al ataque químico del PU (poliuretano, responsable del aislamiento térmico) y de los productos de limpieza y alimentarios que entran en contacto con la parte interna de los refrigeradores. La invención hace el proceso más complejo y requiere que uno sea más cuidadoso al preparar las láminas para asegurar la homogeneidad del espesor así como para garantizar la composición de la fase de preparación de HIPS y la adición de mezclas y cargas de polietileno. Otro hecho es que incluso las mezclas de HDPE no presentarán la misma resistencia a los disolventes que el polipropileno puro, puesto que tiene la fase de HIPS en su composición. La simplicidad de la solución de la presente invención así como la eliminación de las etapas de mezcla son mejoras importantes proporcionadas por la invención.

El documento US 7.585.911 B2 describe la preparación de un revestimiento interior para refrigerador con compuestos de HDPE bimodales que tienen del 20 al 60 % de carga mineral. La etapa de composición aumenta el coste de la solución, proporciona un incremento significativo en la densidad de la solución y para referirse al HDPE y un compuesto, las propiedades ópticas pueden ser inferiores.

El documento US 5.639.818 también se refiere a las mezclas de polipropileno con polietilenos mediante extrusión reactiva para mejorar la termoformabilidad del producto de polipropileno. El proceso está basado en la adición de monómeros insaturados o LDPE a la muestra con la adición de los peróxidos habituales para la degradación del polipropileno. Este producto es una extrusión reactiva en la que la matriz de polipropileno se deteriora en detrimento de la mezcla de monómeros insaturados (por ejemplo, acrilatos, silano, dienos y similares) entre las fases del polipropileno y del polietileno. La presente invención también cambia las características de la matriz y no requiere que se añadan otros componentes, tales como acrilatos, silanos, dienos, y similares, siendo compatible la respuesta solo con la matriz del polipropileno, lo que evidencia la diferencia de la invención.

El documento EP 1 952 970 A1 se refiere al uso de un polímero de polipropileno ramificado de cadena larga (LCB por sus siglas en inglés) particular para ampliar la ventana de procesamiento de los polímeros de propileno en un proceso de moldeo por inyección, estirado y soplado (ISBM por sus siglas en inglés). Con el fin de ampliar la ventana de procesamiento en el proceso de ISBM, se emplea una composición que comprende (I) 71 a 99,5 % en peso de un copolímero aleatorio de polipropileno; y (II) 0,5 a 14 % en peso de un polipropileno que tiene una

ramificación de cadena larga.

Descripción de la invención

5 La presente invención se dirige a un polipropileno modificado para adecuarse mejor al proceso del termoformado de artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a la modificación de polipropileno insertando ramificaciones de cadena larga en la fase de la matriz del polipropileno, siendo dichas "ramificaciones de cadena larga" ramificaciones
10 que contienen más de 1.000 átomos de carbono.

El cambio estructural sugerido en la presente invención modifica el comportamiento del polipropileno fundido y proporciona al polipropileno la posibilidad de aplicarse al termoformado de artículos grandes que tienen detalles profundos y complejos, aumentando la estabilidad de la placa fundida que soporta su propio peso durante un
15 período de tiempo más largo debido al cambio en las propiedades reológicas de alargamiento del polipropileno, proporcionando también mayor deformabilidad sin una reducción abrupta del espesor (un fenómeno conocido como estrechamiento).

La modificación adecuada del polipropileno da como resultado que los polipropilenos tengan mayores ventanas de termoformado y deformabilidad superior, con un cambio significativo en el comportamiento, que son prerequisites para los artículos pesados, gruesos y detallados.

En este caso, la matriz de polipropileno puede contener comonómeros como modificadores de la temperatura de fusión del polipropileno, proporcionando de este modo un aumento en la ventana de procesamiento de
25 termoformado para reducir las temperaturas y volver al polipropileno más competitivo en términos de un consumo de energía del proceso y velocidad de ciclo.

El producto de polipropileno generado de esta manera tiene mayor resistencia química que otros polímeros utilizados actualmente, lo que proporciona una ganancia importante de aplicación. Además de proporcionar
30 polipropilenos más competitivos para no requerir una etapa de mezcla, el uso de polipropileno puro sin adición de cargas u otros polímeros también proporciona productos con menor densidad debido a la ausencia de cargas minerales. En el caso de las mezclas, se suprime el control del proceso de mezcla, que es un factor crítico para las propiedades que se desean alcanzar. Otra característica positiva del producto de la presente invención con respecto a los otros productos es la posibilidad de obtener artículos brillantes en estructuras de una sola capa, simplificando
35 así las inversiones, los costes de operación y la operatividad de la etapa de producción de láminas por extrusión. La presencia de ramificaciones proporciona ganancias en la procesabilidad de la etapa de extrusión con respecto a los productos de polipropileno lineales que tienen el mismo MFR o el uso de productos que tienen un MFR más alto con el mismo rendimiento.

40 La presente invención también se refiere a artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos que se preparan por termoformado de dicho polipropileno modificado.

Además, la presente invención se refiere al proceso para el termoformado de dicho polipropileno modificado en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

45 La presente invención también se refiere al uso del polipropileno modificado para preparar artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

Breve descripción de la figura

50 Figura 1 - Esquema de análisis de pandeo de láminas de polipropileno

Figura 2 - Comportamiento de pandeo de varios homopolímeros

55 Figura 3 - Descripción del estadio de deformación en el análisis de pandeo

Figura 4 - Comparación de pandeo de polipropilenos que tienen diferentes distribuciones de masa molar

Figura 5 - Efecto de un agente beta-nucleante sobre la resistencia al pandeo de polipropilenos

60 Figura 6 - Modificación en homopolímeros - cambio en el comportamiento de polipropilenos ramificados

Figura 7 - Comportamiento de pandeo de copolímeros

65 Figura 8 - Efecto del contenido de caucho sobre la resistencia al pandeo

Figura 9 - Cambio en el comportamiento de pandeo para copolímeros que tienen un MFR alto

Figura 10 - Cambio en el comportamiento de copolímeros que tienen un MFR moderado

5 Figura 11 - Comparación con polipropilenos normalmente empleados en el termoformado de artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

10 Figura 12 - Curvas de viscosidad de polipropilenos normalmente empleados en el termoformado de artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención está dirigida a un polipropileno modificado que se puede obtener a partir de fuentes renovables, siendo dicho polipropileno un copolímero heterofásico modificado para ser más adecuado al proceso de termoformado mediante la inserción de ramificaciones de cadena larga sobre la fase de la matriz del polipropileno. En el contexto de la presente invención, por "ramificaciones de cadena larga" se entiende ramificaciones que contienen más de 1.000 átomos de carbono.

20 Dichas ramificaciones se pueden introducir en el polipropileno, por ejemplo, mediante uno o más de los siguientes métodos:

- 25 - Extrusión reactiva: con la adición de peróxidos se generan radicales libres que se recombinan en el polipropileno en forma de ramificaciones de la cadena principal. Los generadores de radicales pueden ser compuestos de azo peróxido capaces de generar estos radicales, como dicarbonato de dicetil peróxido;
- 30 - Radiación ionizante: el bombardeo con haz de electrones o radiación gamma genera radicales que se recombinan en forma de ramificaciones de polipropileno; y
- 30 - Reticulación: Los agentes de reticulación tales como los silanos se injertan en las cadenas de polipropileno y se someten a un proceso de reticulación controlada generando de este modo las condiciones finales de una estructura ramificada.

35 Se puede producir la mezcla y las variaciones entre los métodos habituales mencionados anteriormente para introducir ramificaciones en el polipropileno, tal como la extrusión reactiva con agentes de reticulación, pero como variaciones del mismo proceso. Además, la introducción de ramificaciones en el polipropileno de acuerdo con la presente invención se puede realizar mediante cualquier otro método que permita la introducción de ramificaciones de cadena larga.

40 Dicha introducción de ramificaciones de cadena larga da como resultado la presencia de 0,3 a 2 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono, donde la matriz tiene del 0 al 6 % en peso de comonomero y comonomeros de eteno y alfa-olefina de 3 a 18 átomos de carbono, y donde hay una fase de caucho, dicha fase comprende polipropileno y al menos otro comonomero de eteno y/o alfa-olefina en una relación del 3 al 70 % en peso de eteno más alfa-olefina, teniendo los comonomeros de alfa-olefina de 3 a 18 carbonos.

45 En otra realización, dicha matriz puede tener del 0,4 al 3 % en peso de comonomero, preferentemente, del 0,6 al 1,8 % en peso de comonomero.

50 En el polipropileno que es un copolímero heterofásico modificado, la fase de caucho tiene una matriz de polipropileno aleatoria.

Se pueden introducir aminosilanos, silanos, acrilatos, metacrilatos, ácidos alfa-beta insaturados y similares como comonomeros en el polipropileno utilizado en la presente invención.

55 Además, la presente invención se dirige a artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos preparados a partir del termoformado del polipropileno modificado de la presente invención, entendiéndose por artículo grande aquel que tiene un área de formación mayor de 400 cm², un artículo profundo siendo el que tiene una relación de termoformado lineal mayor de 1,5 o una relación de área termoformada mayor de 2 o una relación de termoformado H:D mayor de 0,3, un artículo complejo siendo el que tiene muchos detalles profundos y ángulos, y el artículo grueso siendo el que se obtiene utilizando láminas que tienen un espesor mayor de 0,8 mm.

60 Preferentemente, los artículos resultantes del termoformado de acuerdo con la presente invención presentan una relación del área de termoformado mayor de 2, espesores de lámina mayores de 0,8 mm y artículos finales mayores de 400 cm².

65 Más preferentemente, dichos artículos presentan una relación de termoformado H:D mayor de 0,3, con espesores de lámina mayores de 0,9 mm y artículos finales mayores de 1.600 cm².

Preferentemente, los siguientes componentes se pueden añadir al polipropileno de la presente invención: adyuvantes de flujo, lubricantes, agentes antiestáticos, agentes clarificantes, agentes nucleantes, agentes beta-nucleantes, agentes de deslizamiento, antioxidantes, antiácidos, HALS, absorbentes de IR, cargas tales como sílice, dióxido de titanio, dióxido de silicio, colorantes orgánicos y/o inorgánicos y similares.

El polipropileno de la presente invención es un copolímero heterofásico que tiene un MFR mayor de 1,5 g/10 min, una resistencia a la fusión de entre 12 cN y 40 cN a 190 °C, una extensibilidad mayor de 11 cm/s y una resistencia al impacto mayor de 100 J/m a temperatura ambiente.

Los polipropilenos de la presente invención están termoformados en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos para la aplicación a vehículos automotores tales como en parachoques, paneles de instrumentos, asientos, respaldos, puertas de guantera, consola central, protectores de puerta, montantes de puertas, depósito de líquidos, protectores de neumáticos, guardabarros y similares.

Además, los polipropilenos de la presente invención están termoformados en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos para usarse en refrigeradores y congeladores como contrapuestas, cajas, depósitos de líquidos, evaporadores y similares.

Un uso adicional es en artículos para otros aparatos domésticos tales como aires acondicionados, lavavajillas, lavadoras, televisores, aspiradores y similares.

Además, los polipropilenos de la presente invención están termoformados en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos para usarse en muebles, tractores, tractores de jardín, camiones, autobuses y similares. Asimismo, se pueden utilizar en equipos electrónicos, tales como televisores, DVD, sistemas de sonido, cine en casa, portátiles, netbooks, ordenadores de sobremesa y similares.

Además, la presente invención se refiere al proceso del termoformado de dicho polipropileno modificado en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos, que comprende las etapas de:

- moldear una lámina del polipropileno modificado de la presente invención;
- aplicar vacío atmosférico al moldeo, con o sin la ayuda de herramientas específicas o técnicas/métodos; y
- obtener artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

La presente invención también se refiere al uso de polipropileno modificado para preparar artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

Ejemplos

Preparación de polipropileno

Se prepararon polipropilenos en una planta piloto y se compararon con los productos industriales enumerados en las tablas 1 y 2. "H" significa homopolímeros de polipropileno y "CP" significa copolímeros. El siguiente número se refiere al MFR de las muestras.

Modificación de polipropileno

La modificación se llevó a cabo en un extrusor de laboratorio ZSK-26 añadiendo peróxido que tiene alta reactividad de polipropileno y se extruyó a una temperatura adecuada y un perfil de inertización a temperaturas de entre 160 y 250 °C. Tanto el peróxido como el polipropileno se premezclaron en una mezcladora intensiva y se dosificaron gravimétricamente con inertización de N₂. El nivel de peróxido utilizado se designó como MOD I y MOD II, donde este último tenía una concentración más alta que la anterior, estando las concentraciones en un intervalo del 0,01 al 5 %.

Metodología de medición

El análisis reológico se llevó a cabo a 200 °C en un reómetro rotacional controlado utilizando una placa / geometría de placas en tramos prensados previamente durante 5 minutos a 200 °C y se evaluaron en un equipo MCR-501 de Anton Paar a 200 °C con una tensión dentro del régimen de viscoelasticidad lineal. Las pruebas de pando (resistencia a su propio peso) se realizaron de acuerdo con el método donde una placa de 1,3 mm de espesor, 100 cm de ancho, 160 mm de largo prensada a 200 °C durante 5 minutos y enfriada hasta 20 °C/min se coloca en un soporte específico, de fondo graduado a una temperatura de 190 °C. El horno utilizado fue el de los equipos de tracción de Instron con control electrónico y calefacción por convección. El tiempo necesario para que la placa alcance deformaciones de 10 a 100 mm se recoge y los resultados se representan gráficamente, como se muestra en la Figura 1. El tiempo medido para que la superficie de la lámina alcance una temperatura de 190 °C fue 120 s. Las fases iniciales de la curva se refieren al polipropileno y las siguientes regiones representan la resistencia al pando del polipropileno. Cuanto menos se debilite el polipropileno con el tiempo, mejor será su termoformabilidad,

es decir, cuanto menor sea la pendiente de la curva, mejor será la característica. Las pruebas de resistencia a la fusión se realizaron utilizando un reómetro de Gottfert, Rheotens 71.97 acoplado al extrusor Haake a una temperatura de 190 °C, un capilar de 2 mm de espesor y L/D de 20. La aceleración aplicada a la polea de extracción fue 60 mm/s² y la distancia desde la salida del capilar fue 60 mm.

Se calcularon los valores $\eta(0)$ utilizando la ecuación de Carreau, siendo cero el valor para el índice de deformación, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\eta = \eta_0 * [1 + (\lambda_e \cdot \dot{\gamma})^a]^{n-1/a}$$

en la que:

η es la viscosidad del polipropileno

η_0 es la viscosidad del polipropileno a una velocidad de cizallamiento de cero

λ_e , a y n son parámetros de ajuste

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento aplicada al material

Ejemplos

En los ejemplos 1 a 4 (ejemplos comparativos), se utilizaron homopolímeros de polipropileno que tienen diferentes masas molares y distribución de masa molar. La descripción de polipropilenos no modificados se presenta en la Tabla 1 y sus propiedades de termoformado importantes en la Tabla 2.

Tabla 1 - Características del homopolímero de polipropileno utilizado

		Solubles (%)	Módulo de flexión (MPa)	Impacto a 23 °C (J/m)	Origen
H 3	Catalizador	4	1400	35	Producto Industrial (H 503)
H 10	Ziegler-Natta	4	1200	25	Producto Industrial (H 301)
H 1	Ziegler-Natta	4	1400	4	Producto Industrial (H 606)
H 3-2	Ziegler-Natta	<2	2300	21	Producto Industrial (H 501)
H 3-2 beta	Ftalato Ftalato	<2	2000	35	Producto Industrial (H 501)
H 5	No definido	2,3	1800	33	Producto de la planta piloto

Tabla 2 - Propiedades de homopolímeros importantes para termoformado

	MFR (g/10 min)	MW D	Eta (0) (Pa.s)	MS (cN)	EXT (cm/s)	Nota
H 3	3,5	4	10500	6,5	10,8	
H 10	10	4	4218	3,0	10,1	
H 1	1,5	4	22210	10,5	12,0	
H 3-2	3,3	5,5	15350	9,5	8,6	
H 3-2 beta	3,3	5,5	15350	9,4	8,7	Beta-nucleado
H 5	5	7	17840	18,7	7,5	
H 3 mod	1,5	6	61280	32	11,8	MOD II modificado
MFR es el índice de flujo de fusión del polipropileno MWD es el índice de distribución de peso molecular reológico. Eta(0) es la viscosidad de cizallamiento cero calculada utilizando el modelo de Carreau MS es la resistencia a la fusión en cN Ext es la extensibilidad del polipropileno en la MS máxima.						

Al observar el efecto del MFR del peso molecular del polipropileno en la resistencia al pandeo, se observa que los pesos moleculares superiores tienden a reducir el índice de flujo terminal y después los materiales comienzan a tener utilidad en los procesos de termoformado.

Ejemplo 1 (Ejemplo Comparativo)

La Figura 2 muestra que los polipropilenos tienden a presentar deformación catastrófica con la reducción del peso molecular. En este caso, el material tenderá a proporcionar poco tiempo para calentarse y transferirse al troquel de termoformado, por lo que no es industrialmente viable. Como sabe una persona experta, los polipropilenos se aplican en pequeños artículos en el termoformado y, cuando se usan, son productos que tienen un MFR inferior a 5 g/10 min. En este caso, se puede encontrar una correlación directa entre la resistencia a la fusión, $\eta(0)$ y masa molar de los polipropilenos, incluyendo el MFR del polipropileno.

La Figura 3 muestra que la limitación se da por el mecanismo por el cual se deforma el polipropileno, donde tiene dos comportamientos distintos: 1) régimen de deformación inicial y 2) régimen de deformación catastrófica.

Como es una característica del polipropileno, se requiere una masa molar adecuada para que tenga lugar el termoformado, puesto que se necesita un tiempo mínimo para que ocurra la calefacción sin colapsar la lámina. El régimen de transición será más acentuado con espesores más altos, resistencias a la deformación más altas y masas molares más bajas del polipropileno.

Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo)

Como se describe en la Figura 4, otro efecto observado fue la polidispersidad (DPM) de los polipropilenos. Cuanto más alta es la DPM, más baja es la pendiente de la región terminal de los polipropilenos lineales.

Con DPM más altas, los polipropilenos tienen un mayor número de moléculas de peso más alto que tienen como consecuencia un mayor número de enmarañamientos. Estos enmarañamientos tienden a soportar la estructura, sin permitir que ocurra la deformación catastrófica en casos específicos. Sin embargo, basándose en los datos de la tabla 1 es posible observar que la misma resistencia generada hace que los polipropilenos lineales tengan menor deformabilidad, que es un obstáculo para el uso de los mismos en artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos. Incluso con MFR más altos, el polipropileno H 5 presenta menor índice de pandeo que H3-2 y H3 debido a la mayor fracción de peso alto. El obstáculo de esta ruta es que los polipropilenos con moléculas lineales de alto peso molecular no tienden a tener alta extensibilidad, lo que dificulta el termoformado, o para requerir una presión de vacío muy alta o incluso prevenir la formación de artículos profundos/detallados debido a la ausencia de extensibilidad suficiente. Se demuestra en el presente documento que el polipropileno tiene características que provocan una mejora en su comportamiento, siendo una variable importante en el proceso de modificación. Las características del polipropileno antes de la modificación son esenciales para que se logre mejor rendimiento y la modificación de cualquier polipropileno no da como resultado productos adecuados para el termoformado de artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

En estos casos, se puede observar una excelente correlación entre la resistencia a la fusión, Eta(O) y resistencia al pandeo, pero la relación con MFR se vuelve incorrecta.

Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo)

Al añadir agentes beta-nucleantes a los polipropilenos, se observa que una reducción en la temperatura de fusión del producto de hasta 10 °C permite procesar el material a temperaturas más bajas, pero la resistencia al pandeo del polipropileno no cambia, solo presenta el mismo fenómeno cambiado en el tiempo para valores más bajos. Con ello, la única ganancia de la beta nucleación es la reducción en la ventana de procesamiento en algunos grados, pero la aplicación no puede expandirse a artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos puesto que las propiedades reológicas del producto no se cambian. No hay alteración del comportamiento del polipropileno en estado fundido, como se identifica en la figura 5.

Ejemplo 4 (Ejemplo Comparativo)

En la figura 6, después de comparar los polipropilenos que tienen el mismo MFR, pero uno de ellos siendo lineal y el otro estando modificado por medio de extrusión reactiva, se observa una modificación sorprendente de las propiedades.

El efecto de la modificación sobre el polipropileno hace que el mismo sea adecuado para el termoformado con una deformación muy lenta y sin presentar un régimen catastrófico. Este tipo de comportamiento permite un amplio control del proceso. El efecto de un pequeño número de ramificaciones de cadena larga hace que el polipropileno sea más adecuado para el termoformado, proporcionando un tiempo suficiente para que ocurra un proceso de calefacción homogéneo, debido a la alta capacidad de calor del polipropileno con respecto a otros polímeros tales como ABS y HIPS, además de la capacidad de absorción infrarroja inferior conocida y la baja conductividad térmica.

Para los ejemplos 5-10 se utilizaron diferentes copolímeros de polipropileno con diferentes contenidos de caucho y MFR. La viscosidad de los cauchos es aproximadamente la misma, así como su composición.

Los productos se enumeran en las tablas 3 y 4.

Tabla 3 - Características del copolímero de polipropileno

	Catalizador	Módulo de flexión (MPa)	Impacto a 23 °C (J/m)	Origen
CP 4	Ziegler-Natta	990	NB	Producto de la planta piloto
CP 6-1	Ftalato	1600	70	Producto Industrial
CP 6-2	Ftalato	1100	NB	Producto Industrial
CP 6-3	Ziegler-Natta	85	NB	Producto Industrial
CP 30	Ziegler-Natta	900	NB	Producto Industrial
CP 0,8	Ziegler-Natta	900	NB	Producto Industrial

NB considerado como estándar por ser sin rotura

5

Tabla 4 - Propiedades importantes para el termoformado

	MFR	Eta(0)	MS	Ext	Contenido de caucho
CP 4	4	10560	3	10	Medio-Alto
CP 6-1	6	6308	4,5	11,9	Bajo
CP 6-2	6	4510	4,1	10,8	Medio
CP 6-3	6	5966	2,6	9,7	Alto
CP 30	30	1077	1	12,3	Alto
CP 0,8	0,8	44460	46,9	10,3	Medio

Ejemplo 5 (Ejemplo Comparativo) - Copolímeros

- 10 La figura 7 muestra homopolímeros así como dos regiones de deformación. Con la presencia de una fase de caucho, las fases terminales tienden a ser más uniformes pero siguen presentando una deformación catastrófica. En el caso de MFR muy bajos, se puede obtener un producto propicio para el termoformado, pero tiene restricciones de alta viscosidad.

Ejemplo 6 (Ejemplo Comparativo) - Contenido de caucho

- 20 Como se ve en la figura 8, existe una dependencia sobre el contenido de caucho, pero es evidente que el polipropileno CP 6-3 parece ser menos catastrófico mientras que el polipropileno CP 6-1 se deforma más lentamente. En lo que respecta a un sistema bifásico, después de evaluar solo el MFR o la viscosidad final de los copolímeros, se observa la dependencia de la fase de caucho a una deformación catastrófica y el mayor tiempo de operación proporcionado por un polipropileno que tiene menos caucho y una consecuente mayor viscosidad de la matriz de manera que tenga el mismo MFR. Por lo tanto, es posible tener polipropileno adecuado para el proceso solo cuando hay una matriz de alta viscosidad y al menos contenidos de caucho medios. Por lo tanto, se explican el comportamiento del polipropileno de CP 0,8 y su posible aplicación en el termoformado.

- 25 Como se puede ver, por ejemplo, en los ejemplos 2 y 6, las características del polipropileno son muy importantes para el proceso, en donde la modificación en cualquier copolímero heterofásico no significa mejorarlo para el termoformado, lo que depende de todas las características de las fases. Se puede observar que solo la presencia del caucho o su contenido no transforma el polipropileno en un producto más adecuado para el termoformado.

Ejemplo 7 (Ejemplo Comparativo) - Modificación en CP de MFR alto.

- 35 El aumento en el MFR de la matriz por la modificación mejora la respuesta del producto al pandeo hasta el punto de tener mayor resistencia al pandeo que los productos de MFR muy inferiores, como se ve en la figura 9 y que el producto de grado II de modificación con MFR de 9 g/10 min se comporta de manera similar a los productos que tienen MFR de 6. Este cambio significativo se debe al hecho de que la matriz de polipropileno se cambia para contener ramificaciones de cadena larga y soportar la deformación elongacional creada por el peso de las placas. Es evidente que la mera evolución de un polipropileno lineal no significa que sea apto para el termoformado de artículos grandes, gruesos, profundos y/o complejos.

Tabla 5 - Tabla de valores reológicos de la modificación de los copolímeros de polipropileno que tienen un MFR alto, de acuerdo con la figura 9.

	MFR	Eta(0)	MS	Ext	Modificación
CP 30 mod I	18	5345	1,7	11,5	MODI
CP 30 mod II	9,2	23370	4,3	14,5	MODII
CP30	30	1077	1	12,3	--

5 **Ejemplo 8** - Modificación sobre los MFR intermedios

Al modificar el polipropileno de MFR más alto, el comportamiento se vuelve totalmente diferente, lo que provoca que el polipropileno sea mucho más propicio para el termoformado.

- 10 En la figura 10, los regímenes catastróficos (CP4) ya no se observan en polipropilenos modificados (CP mod I y CP mod II), incluso con tiempo de análisis elevado (15 min). Se puede concluir que la modificación hace que el polipropileno sea robusto, incluso con características de MFR mucho más altos que las de los polipropilenos que se podrían utilizar inicialmente, como el ejemplo de CP 0,8.

15 **Tabla 6** - Tabla de valores reológicos de la modificación de los copolímeros de polipropileno que tienen un MFR intermedio

	MFR	Eta(0)	MS	Ext.	Modificación
CP 4 (Ejemplo Comparativo)	4	10560	4,7	9,3	-
CP 4 Mod I (Ejemplo Comparativo)	2,36	375000	7,3	11,8	MODI
CP 4 Mod II	1,85	506000	13,4	11,8	MOD II

- 20 El grado de modificación acerca a los productos al comportamiento deseado, donde el material tiene suficiente resistencia para soportar su propio peso durante largos períodos de tiempo para la homogeneización de la temperatura y mayores espesores.

Ejemplo 9 - Comparación con polipropilenos empleados normalmente en termoformado:

- 25 La figura 11 muestra características de resistencia al pandeo de polipropilenos empleados normalmente en el termoformado con polipropilenos modificados en este caso para aplicaciones de termoformado.

La tabla 7 representa detalles de estos polipropilenos derivados con respecto a la comparación:

30 **Tabla 7** - Comparación de propiedades con materiales empleados habitualmente en termoformado

	Eta(0) (Pa.s)	MS (cN)	Ext (cm/s)
HIPS (Ejemplo Comparativo)	20670	9	14,2
ABS (Ejemplo Comparativo)	206400	31,9	8,7
H1 (Ejemplo Comparativo)	22210	10,5	12,0
CP 0,8 (Ejemplo Comparativo)	44460	46,9	10,3
CP 4 MOD II	506000	13,4	11,8
CP 4 (Ejemplo Comparativo)	10560	3	10
Eta(0) es la viscosidad de cizallamiento cero calculada utilizando el modelo de Carreau MS es la resistencia a la fusión en cN Ext es la extensibilidad del polipropileno y la velocidad de estiramiento en la MS máxima.			

- 35 Además de ser un polipropileno fiable, se observa que la viscosidad comparada de esta tecnología con respecto a los productos utilizados normalmente es más baja, como se puede ver en la figura 12. Con ello, además de las ganancias energéticas, se observa también una ganancia en el índice de producción sin pérdida de rendimiento. Esto se debe a la presencia de ramificaciones en la matriz del polipropileno asegurando de este modo una ganancia en el rendimiento para materiales de viscosidades más bajas.

REIVINDICACIONES

1. Un polipropileno de copolímero heterofásico modificado para la preparación de artículos termoformados, obtenidos mediante la modificación por medio de extrusión reactiva de un polipropileno que comprende del 0 % al 6 % de comonomero en la síntesis del mismo, una fase de caucho que comprende propeno y al menos un comonomero de alfa-olefina o eteno en una relación del 3 al 70 % en peso y teniendo de 3 a 18 carbonos, **caracterizado por que** la matriz de polipropileno comprende de 0,3 a 2 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono, y **por que** el copolímero heterofásico modificado tiene un MFR mayor de 1,5 g/10 min, una resistencia a la fusión de entre 12cN y 40 cN a 190°, una extensibilidad mayor de 11 cm/s y una resistencia al impacto mayor de 100 J/m a temperatura ambiente.
2. El polipropileno de copolímero heterofásico modificado de la reivindicación 1, **caracterizado por que** el polipropileno tiene del 0,4 al 3 % en peso de comonomero en la síntesis del mismo.
3. El polipropileno de copolímero heterofásico modificado de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el polipropileno tiene del 0,6 al 1,8 % en peso de comonomero en la síntesis del mismo.
4. El polipropileno de copolímero heterofásico modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** otros comonomeros pueden añadirse opcionalmente en la etapa de modificación, entre otros: tales como aminosilanos, silanos, acrilatos, metacrilatos, ácidos alfa-beta insaturados.
5. El polipropileno de copolímero heterofásico modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** está suplementado con un adyuvante de flujo, lubricantes, agentes antiestáticos, agentes clarificantes, agentes nucleantes, agentes beta-nucleantes, agentes de deslizamiento, antioxidantes, antiácidos, HALS, absorbentes de IR, cargas tales como sílice, dióxido de titanio, dióxido de silicio, colorantes orgánicos y/o inorgánicos.
6. El polipropileno de copolímero heterofásico modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por** obtenerse de fuentes renovables.
7. Artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos, **caracterizados por que** se preparan mediante el termoformado del polipropileno de copolímero heterofásico modificado de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dichos artículos tienen un área de formación mayor de 400 cm².
8. Artículos de la reivindicación 7, **caracterizados por que** tienen una relación de termoformado lineal mayor de 1,5, con espesores de lámina mayores de 0,8 mm.
9. Artículos de la reivindicación 7, **caracterizados por que** tienen una relación de termoformado H:D mayor de 0,3, con espesores de lámina mayores de 0,9 mm y artículos finales mayores de 1.600 cm².
10. Artículos de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizados por que** son para la aplicación en vehículos automotores, como en parachoques, paneles de instrumentos, asientos, respaldos, puertas de guanteras, consola central, protectores de puertas, montantes de puertas, depósitos de fluidos, protectores de neumáticos y guardabarros.
11. Artículos de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizados por que** son para la aplicación en refrigeradores y congeladores, como en contrapuestas, cajas internas, depósitos de fluidos y evaporadores.
12. Artículos de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizados por que** son para el uso en otros aparatos domésticos, como aires acondicionados, lavavajillas, lavadoras, televisores y aspiradores.
13. Artículos de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizados por que** son para la aplicación en muebles, tractores, tractores de jardín, camiones y autobuses.
14. Artículos de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizados por que** son para la aplicación en equipos electrónicos, como televisores, DVD, sistemas de sonido, cine en casa, portátiles, netbooks y ordenadores de sobremesa.
15. Un proceso para termoformar polipropileno modificado, **caracterizado por que** comprende las etapas de:
 - moldear una lámina de polipropileno de copolímero heterofásico modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
 - aplicar vacío atmosférico al moldeo, con o sin la ayuda de herramientas o de técnicas/métodos específicos; y
 - obtener artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos.

16. El uso del polipropileno de copolímero heterofásico modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** es para preparar los artículos grandes, profundos, complejos y/o gruesos de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14.

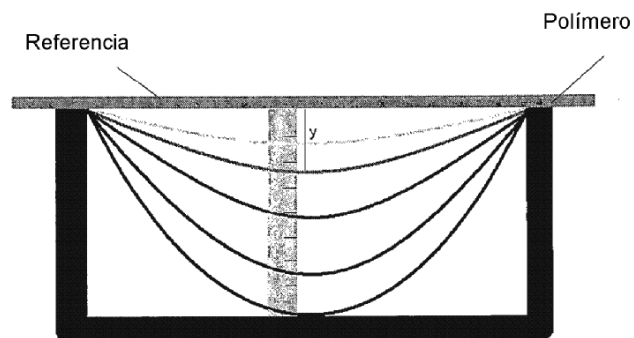


Figura 1

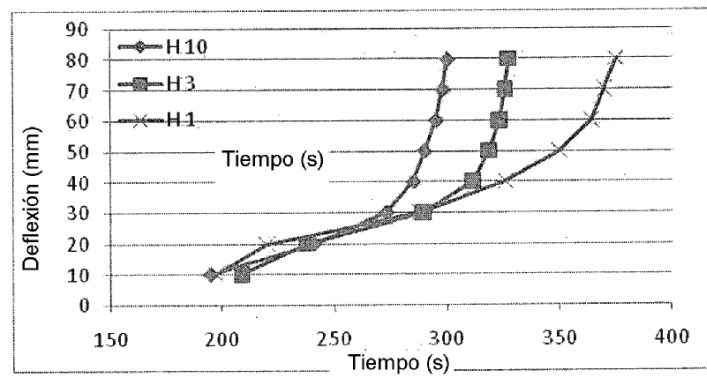


Figura 2

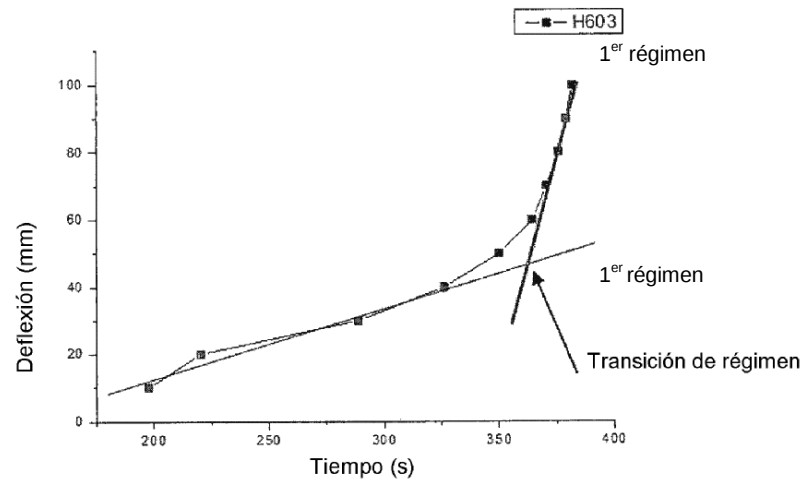


Figura 3

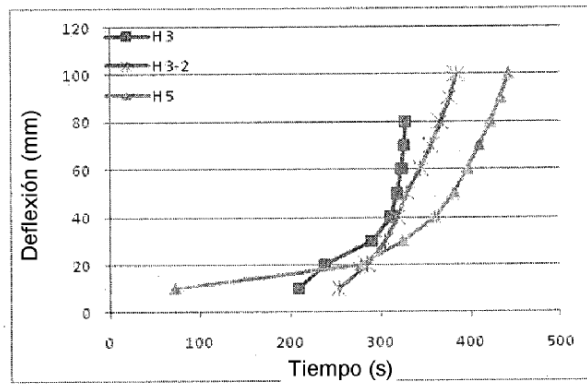


Figura 4

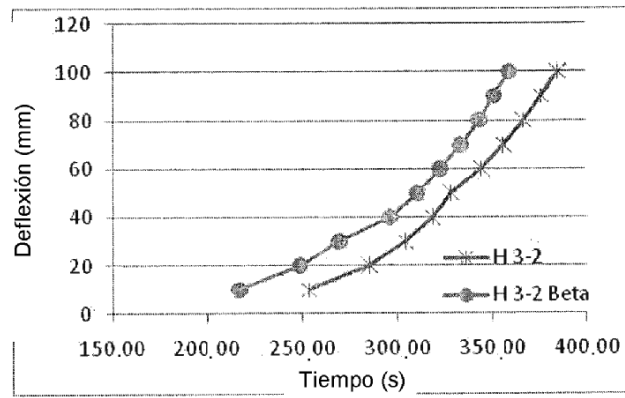


Figura 5

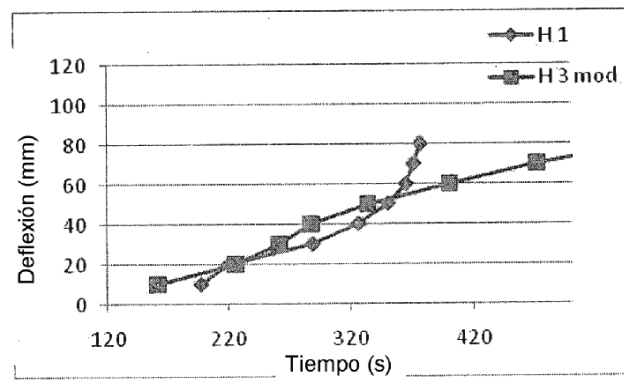


Figura 6

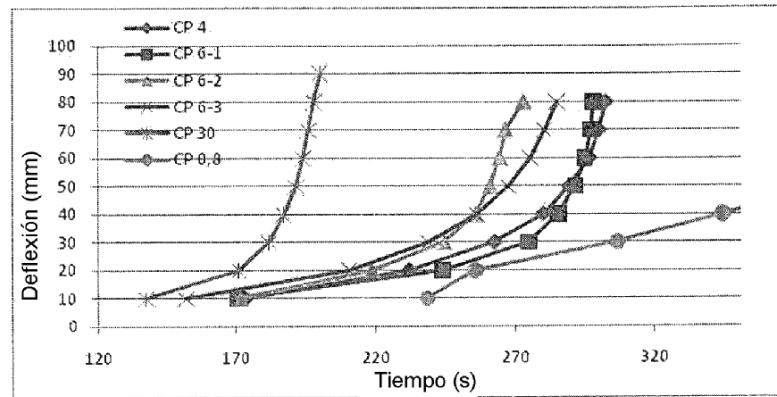


Figura 7

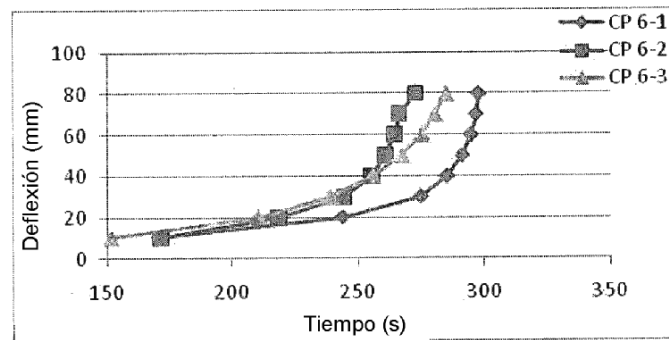


Figura 8

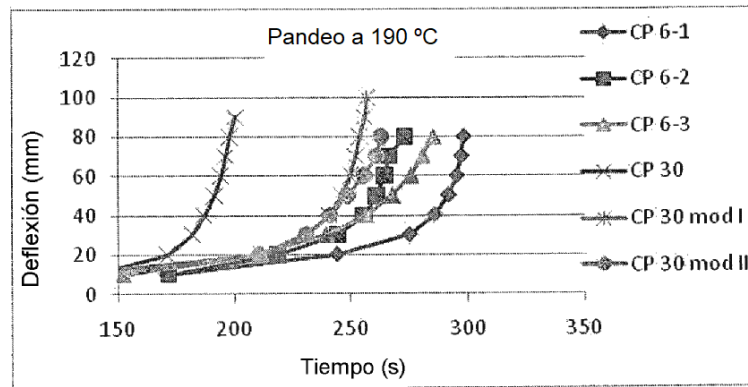


Figura 9

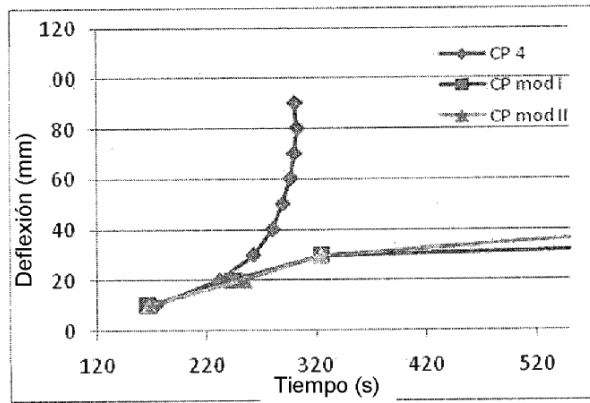


Figura 10

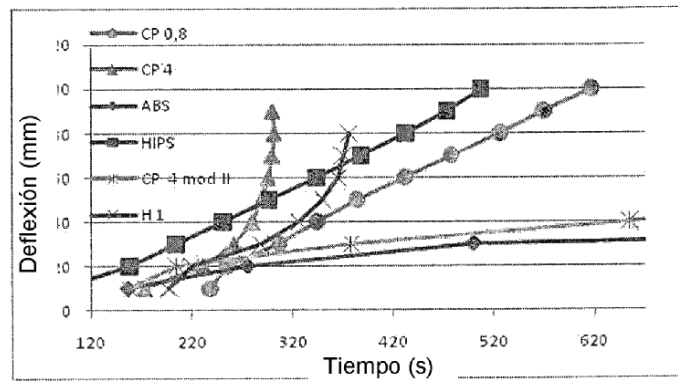


Figura 11

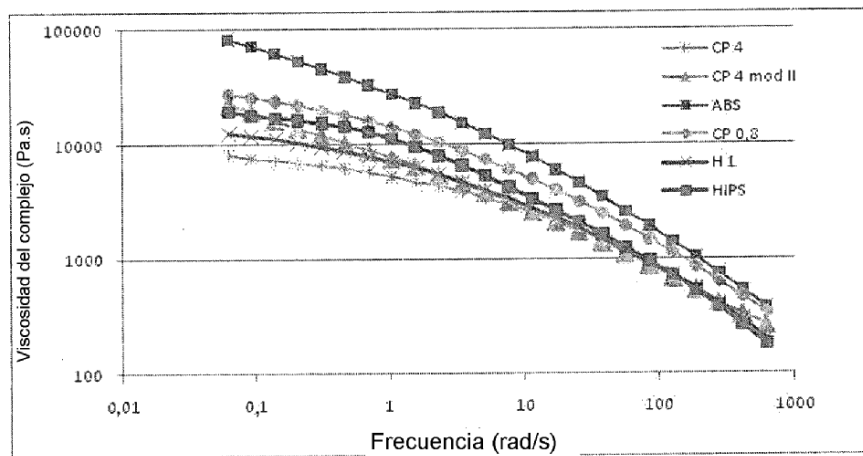


Figura 12