

ADITIVOS PARA POLIPROPILENO ESPUMABLE TRATADO TÉRMICAMENTE

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente de EE.UU. N.º 17/964.430, presentada el 12 de octubre de 2022, cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad para todos los fines.

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a una composición de polipropileno útil para aplicaciones espumables.

ANTECEDENTES

El Polipropileno Expandido (EPP, por sus siglas en inglés) es una espuma plástica de ingeniería útil para una amplia variedad de aplicaciones. El polipropileno presenta numerosas características que lo hacen preferido en algunas aplicaciones de espuma plástica de ingeniería. Su resistencia a altas temperaturas, en comparación con otros polímeros como el polietileno y el poliestireno, su alta absorción de energía, bajo peso y alta estabilidad térmica son algunas de sus características atractivas. Estas características pueden volverse aún más importantes si ciertos polímeros, como el poliestireno, se vuelven menos deseables debido a restricciones regulatorias, costos y/o desafíos en el reciclaje. Otros atributos deseables del polipropileno espumable son su alta relación entre peso y absorción de energía, excelente rendimiento repetitivo al impacto, excelente resistencia a temperaturas, alta durabilidad y facilidad de reciclaje. Además, el polipropileno puede incluir contenido reciclado, tiene un bajo o nulo contenido de COV, es no tóxico y apto para contacto con alimentos, es resistente al aceite, a los productos químicos y a las inclemencias del tiempo, es flexible, vuelve a su forma original después de una carga estática o dinámica, *es decir*, es resistente a la fluencia, su ratio de expansión es fácilmente ajustable, tiene baja absorción de agua y es un aislante tanto de calor como de electricidad.

El método típico para generar EPP incluye:

1) Incorporar un agente de soplado al polipropileno y producir pequeñas microesferas plásticas que contengan el agente soplante. El agente de soplado generalmente es dióxido de carbono o un alcano de bajo peso molecular, como el n-butano o el n-pentano. El método de incorporación se realiza aplicando calor, presión y el gas (por ejemplo, dióxido de carbono o alcano) en un autoclave a los pellets de polipropileno, formando pequeñas microesferas plásticas impregnadas con el gas.

2) Estas microesferas impregnadas de gas se colocan luego en un molde y se introducen en una cámara de vapor para calentar las microesferas, sinterizándolas y creando piezas espumadas moldeadas en formas complejas.

La clave de este proceso es el primer paso, el paso de autoclave, ya que transforma la morfología cristalina del polipropileno. El EPP tradicional utiliza un copolímero aleatorio de propileno/etileno PP (RCP) con un único punto de fusión de aproximadamente 145°C (véase la Figura 1). Al mantener el RCP a una temperatura y presión constantes y luego enfriarlo, el punto de fusión se transforma en dos picos separados, generalmente alrededor de los 140°C y 160°C (véase la Figura 2). El pico de fusión más bajo se atribuye a los cristalitos beta y el pico de fusión más alto se atribuye a los cristalitos alfa. Esta "estructura cristalina doble" o tecnología de "doble pico" es necesaria para un buen sinterizado en el segundo paso en la cámara de vapor. Las especies beta de bajo punto de fusión son necesarias para crear una buena adhesión entre las microesferas, mientras que los cristales alfa de alta temperatura de fusión mantienen la estructura general de la espuma durante el proceso de sinterización. Por lo tanto, la temperatura de la cámara de vapor se encuentra entre los mínimos locales (entre los dos picos de fusión).

Sin embargo, el método actual de producción de EPP presenta al menos dos inconvenientes. En primer lugar, el paso de autoclave es costoso y lento, lo que hace que la producción de las microesferas resulte una operación costosa. Si el gas pudiera incorporarse más rápidamente, como mediante un compounding de fusión y luego simplemente se sometieran las microesferas a un proceso de recocido para proporcionar el comportamiento de doble pico en el punto de fusión, sin la necesidad del autoclave, la producción de las microesferas sería entonces más eficiente. En segundo lugar, una mayor diferencia de temperatura entre los dos picos de fusión reduciría la necesidad de un control térmico estricto durante el segundo paso en la cámara de vapor, lo que permitiría un proceso de producción más flexible y robusto para las piezas espumadas de EPP.

RESUMEN

Los presentes inventores han resuelto estos problemas al desarrollar una composición de polipropileno que incluye tanto un aditivo de nucleación beta como un inhibidor de nucleación alfa. Esta composición de polipropileno presenta al menos dos picos de fusión con una separación más amplia entre ellos. Los inventores también han proporcionado un método para producir una composición de polipropileno que presenta un comportamiento de fusión con (al menos) dos picos, que no requiere el uso del autoclave, sino que puede ser producida mediante otras técnicas de compounding de polímeros (incluidas las más convencionales) y luego sometida a un proceso de recocido.

Se proporciona una composición que comprende un primer polipropileno que contiene, como monómeros polimerizados, al menos un 90 % en peso de propileno con

respecto al peso total del primer polipropileno, junto con un inhibidor de nucleación alfa y un aditivo de nucleación beta.

También se proporciona un método para preparar una composición de polipropileno espumable. El método comprende los siguientes pasos:

a) realizar el compounding de un primer polipropileno que contiene, como monómeros polimerizados, al menos un 90 % en peso de propileno con respecto al peso total del primer polipropileno, junto con un inhibidor de nucleación alfa, para formar una mezcla de polipropileno;

b) realizar el compounding de la mezcla de polipropileno con un agente de soplado para obtener una composición de polipropileno prerrecocida; y

c) recocer la composición de polipropileno prerrecocida a una temperatura de recocido T_a durante un tiempo de recocido t_a para formar la composición de polipropileno espumable. La composición de polipropileno espumable tiene un primer pico de fusión T_1 y un segundo pico de fusión T_2 , medidos mediante calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra el comportamiento de fusión del polipropileno aleatorio no recocido (RCP);

La Figura 2 muestra el comportamiento de fusión del polipropileno aleatorio recocido (RCP);

La Figura 3 muestra las curvas de la segunda DSC del Ejemplo comparativo 1 a diferentes temperaturas de recocido;

La Figura 4 muestra las curvas de fusión de la segunda DSC del Ejemplo 1 para diversas temperaturas de recocido;

La Figura 5 muestra una vista ampliada de la curva de fusión del Ejemplo 1, con el pico de fusión más alto entre 160 °C y 190 °C;

La Figura 6 muestra las curvas de fusión de la segunda DSC del Ejemplo 2 a diferentes temperaturas de recocido;

La Figura 7 muestra las curvas de fusión de la segunda DSC del Ejemplo 3 a diferentes temperaturas de recocido;

La Figura 8 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC del Ejemplo comparativo 1, y de los Ejemplos 1, 2 y 3, a una temperatura de recocido de 150°C;

La Figura 9 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para los Ejemplos 1, 2 y 3 a una temperatura de recocido de 160°C, con la temperatura de fusión final del Ejemplo comparativo 1 mostrada como referencia;

La Figura 10 muestra el Ejemplo comparativo 2, copolímero aleatorio catalizado por Ziegler-Natta recocido (copolímero de propileno/etileno) por sí solo;

La Figura 11 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para el Ejemplo 4 recocido;

La Figura 12 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC con recocido a 150°C para el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 4;

La Figura 13 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para el Ejemplo 5 recocido;

La Figura 14 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC con un recocido a 150°C para el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 5;

La Figura 15 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para el Ejemplo 6 recocido;

La Figura 16 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC con recocido a 150°C para el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 6;

La Figura 17 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC con recocido a 130°C para el Ejemplo 4 y el Ejemplo 6;

La Figura 18 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para el Ejemplo 7 recocido;

La Figura 19 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC con recocido a 150°C para el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 7;

La Figura 20 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para el Ejemplo Comparativo 2 y el Ejemplo 7 recocidos a 140°C;

La Figura 21 muestra las curvas de la segunda fusión en DSC para el Ejemplo 8 recocido; y

La Figura 22 muestra una ilustración del método para determinar las temperaturas de inicio y final.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Composición:

Se proporciona una composición para la producción de polipropileno expandido (EPP). La composición comprende:

- un primer polipropileno que comprende, como monómeros polimerizados, al menos un 90 % en peso de propileno en relación al peso del primer polipropileno,
- un inhibidor de la nucleación alfa, y
- un aditivo de nucleación beta.

El primer polipropileno no está particularmente limitado. Ejemplos no limitativos del primer polipropileno son los homopolímeros de polipropileno, el polipropileno isotáctico o el polipropileno sindiotáctico. El primer polipropileno puede incluir además, como monómero polimerizado, hasta un 6 % en peso del primer polipropileno, de uno o más de etileno, buteno, penteno, hexeno o una combinación de los mismos. El primer

polipropileno puede ser un copolímero aleatorio de propileno y etileno, que comprende hasta un 6 % en peso del primer polipropileno, de etileno.

El índice de fluidez en fusión del primer polipropileno puede estar entre 0,1 y 500 g/10 minutos, medido según la norma ISO-1133-1. Por ejemplo, el índice de fluidez en fusión del primer polipropileno puede ser al menos 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, o al menos 475 g/10 minutos, medido según la norma ISO-1133-1. El índice de fluidez en fusión del primer polipropileno puede ser como máximo 500, 490, 480, 470, 460, 450, 440, 430, 420, 410, 400, 300, 390, 380, 370, 360, 350, 340, 330, 320, 310, 300, 290, 280, 270, 260, 250, 240, 230, 220, 210, 200, 175, 150, 125, 100, 75, 50, 25, 20, 15, o como máximo 10 475 g/10 minutos, medido según la norma ISO-1133-1.

El primer polipropileno puede tener una distribución de peso molecular, también conocida como polidispersidad (M_w/M_n), de 2,0 a 15,0. El peso molecular M_w del primer polipropileno puede ser de 10.000 g/mol a 1.000.000 g/mol o más, medido mediante cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno.

Por ejemplo, el primer polipropileno puede tener un peso molecular promedio de al menos 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 75.000, 80.000, 85.000, 90.000, 95.000, 100.000, 110.000, 115.000, 120.000, 125.000, 130.000, 135.000, 140.000, 145.000, 150.000, 160.000, 170.000, 180.000, 190.000, 200.000, 210.000, 220.000, 230.000, 240.000, 250.000, 260.000, 270.000, 280.000, 290.000, 300.000, 310.000, 320.000, 330.000, 340.000, 350.000, 360.000, 370.000, 380.000, 390.000, 400.000, 410.000, 420.000, 430.000, 440.000, 450.000, 455.000, 460.000, 470.000, 480.000, 490.000, 500.000, 510.000, 520.000, 530.000, 540.000, 560.000, 570.000, 580.000, 590.000, 600.000, 610.000, 620.000, 630.000, 640.000, 650.000, 660.000, 670.000, 680.000, 690.000, 700.000, 710.000, 720.000, 730.000, 740.000, 750.000, 760.000, 770.000, 780.000, 790.000, 800.000, 810.000, 820.000, 830.000, 840.000, 850.000, 860.000, 870.000, 880.000, 890.000 o al menos 900.000 g/mol, medidos mediante cromatografía de permeación en gel con estándares de poliestireno. Por ejemplo, el primer polipropileno puede tener un peso molecular promedio de al menos 2.000.000, 1.900.000, 1.800.000, 1.700.000, 1.600.000, 1.500.000, 1.400.000, 1.300.000, 1.200.000, 1.100.000, 1.000.000, 950.000, 900.000, 850.000, 800.000, 750.000, 700.000, 650.000, 600.000, 550.000, 500.000, 450.000, 400.000, 350.000, 300.000, 250.000, 200.000, 150.000, o como máximo 100.000 gm/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno.

Por ejemplo, el primer polipropileno puede tener un peso molecular promedio numérico de al menos 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 75.000, 80.000, 85.000, 90.000, 95.000, 100.000, 110.000, 115.000, 120.000, 125.000, 130.000, 135.000, 140.000, 145.000, 150.000, 160.000, 170.000, 180.000, 190.000, 200.000, 210.000, 220.000, 230.000, 240.000, 250.000, 260.000, 270.000, 280.000, 290.000, 300.000, 310.000, 320.000, 330.000, 340.000, 350.000, 360.000, 370.000, 380.000, 390.000, 400.000, 410.000, 420.000, 430.000, 440.000, 450.000, 455.000, 460.000, 470.000, 480.000, 490.000, 500.000, 510.000, 520.000, 530.000, 540.000, 560.000, 570.000, 580.000, 590.000, 600.000, 610.000, 620.000, 630.000, 640.000, 650.000, 660.000, 670.000, 680.000, 690.000, 700.000, 710.000, 720.000, 730.000, 740.000, 750.000, 760.000, 770.000, 780.000, 790.000, 800.000, 810.000, 820.000, 830.000, 840.000, 850.000, 860.000, 870.000, 880.000, 890.000 o al menos 900.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno. Por ejemplo, el primer polipropileno puede tener un peso molecular promedio numérico de como máximo 2.000.000, 1.900.000, 1.800.000, 1.700.000, 1.600.000, 1.500.000, 1.400.000, 1.300.000, 1.200.000, 1.100.000, 1.000.000, 950.000, 900.000, 850.000, 800.000, 750.000, 700.000, 650.000, 600.000, 550.000, 500.000, 450.000, 400.000, 350.000, 300.000, 250.000, 200.000, 150.000, o como máximo 100.000 gm/mol, medidos mediante cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno.

La polidispersidad del primer polipropileno puede ser al menos 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, 5,2, 5,4, 5,6, 5,8, 6,0, 6,2, 6,4, 6,6, 6,8, 7,0, 7,2, 7,4, 7,6, 7,8, 8,0, 8,2, 8,4, 8,6, 8,8, 9,0, 9,2, 9,4, 9,6, 9,8, 10,0, 10,2, 10,4, 10,6, 10,8, 11,0, 11,2, 11,4, 11,6, 11,8, 12,0, 12,2, 12,4, 12,6, 12,8, 13,0, 13,2, 13,4, 13,6, 13,8 o al menos 14,0. La polidispersidad del primer polipropileno puede ser como máximo 15,0, 14,8, 14,6, 14,4, 14,2, 14,0, 13,8, 13,6, 13,4, 13,2, 13,0, 12,8, 12,6, 12,4, 12,2, 12,0, 11,8, 11,6, 11,4, 11,2, 11,0, 10,8, 10,6, 10,4, 10,2, 10,0, 9,8, 9,6, 9,4, 9,2, 9,0, 8,8, 8,6, 8,4, 8,2, 8,0, 7,8, 7,6, 7,4, 7,2, 7,0, 6,8, 6,6, 6,4, 6,2, 6,0, 5,8, 5,6, 5,4, 5,2, 5,0, 4,8, 4,6, 4,4, 4,2, 4,0, 3,8, 3,6, 3,4, 3,2 o, como máximo, 3,0.

El primer polipropileno puede, por ejemplo, producirse con un catalizador metalloceno o con un catalizador Ziegler-Natta. El primer polipropileno puede producirse en fase gaseosa, en suspensión, en solución o en fusión. La distribución del peso molecular puede reducirse mediante un tratamiento post-reactor térmico o químico, por ejemplo, mediante degradación con un peróxido ("visbreaking"). Los pesos moleculares pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), como se describe en los ejemplos.

El primer polipropileno utilizado en la presente invención puede ser un homopolímero o un copolímero aleatorio de propileno con uno o más comonómeros. Los comonómeros pueden ser etileno o una α -olefina C4 - C28, como, por ejemplo, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, octeno-1 o 4-metil-penteno-1. Según una realización, el copolímero aleatorio es un copolímero de propileno y etileno. Los copolímeros aleatorios del primer polipropileno de la presente invención pueden comprender al menos 0,1 % en peso, o al menos 0,2 % en peso, o al menos 0,5 % en peso de comonómero, con respecto al peso del primer polipropileno. Pueden contener como máximo un 6,0 % en peso, o como máximo un 5,0 % en peso, o como máximo un 4,0 % en peso de comonómero con respecto al peso del primer polipropileno.

El inhibidor de nucleación alfa puede contener estearato de potasio.

Ejemplos no limitantes del aditivo de nucleación beta son la forma cristalina gamma del colorante quinacridona; la sal de aluminio del ácido 6-quinazirin sulfónico; la sal disódica del ácido o-ftálico; el ácido isoftálico o sus derivados; el ácido tereftálico o sus derivados; la N',N'-diciclohexil-2,6-naftaleno dicarboxamida; una mezcla de ácido dibásico orgánico con óxido, hidróxido o ácido de un metal del Grupo II; o una combinación de los mismos.

La composición puede incluir hasta un 5 % en peso de la composición de un segundo polipropileno. El segundo polipropileno es diferente del primer polipropileno y comprende, como monómero polimerizado, al menos un 99 % en peso de propileno respecto al peso del segundo polipropileno. Es importante destacar que este segundo polipropileno es un polipropileno de alta cristalinidad y comprende al menos un 50 % en peso de cristalinidad con respecto al peso del segundo polipropileno. El segundo polipropileno puede comprender al menos un 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89 o al menos un 90 % de cristalinidad en peso del segundo polipropileno. La cristalinidad en % en peso se mide como se describe en la sección de Ejemplos. El segundo polipropileno no está particularmente limitado de otro modo. Ejemplos no limitativos del segundo polipropileno son homopolímeros de polipropileno, polipropileno isotáctico o polipropileno sindiotáctico. El segundo polipropileno puede contener, como monómero polimerizado, hasta un 1% en peso del segundo polipropileno, de uno o más de etileno, buteno, penteno, hexeno o una combinación de los mismos. El segundo polipropileno puede ser un copolímero aleatorio de propileno y etileno, que comprende hasta un 1% en peso del segundo polipropileno de etileno. El índice de fluidez en fusión del segundo polipropileno puede ser de 0,1 a 500 g/10 minutos, medido según la norma ISO-1133-1. Por ejemplo, el índice de fluidez en fusión del segundo polipropileno puede ser al menos 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5,

6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400 o al menos 475 g/10 minutos, medido según la norma ISO-1133-1. El índice de fluidez en fusión del segundo polipropileno puede ser como máximo 500, 490, 480, 470, 460, 450, 440, 430, 420, 410, 400, 390, 380, 370, 360, 350, 340, 330, 320, 310, 300, 290, 280, 270, 260, 250, 240, 230, 220, 210, 200, 175, 150, 125, 100, 75, 50, 25, 20, 15 o como máximo 10 g/10 minutos, medido según la norma ISO-1133-1.

El segundo polipropileno puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 15,0. El peso molecular M_w del segundo polipropileno puede ser de 10.000 g/mol a 1.000.000 g/mol o más, medido utilizando cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno. Por ejemplo, el segundo polipropileno puede tener un peso molecular promedio de al menos 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 75.000, 80.000, 85.000, 90.000, 95.000, 100.000, 110.000, 115.000, 120.000, 125.000, 130.000, 135.000, 140.000, 145.000, 150.000, 160.000, 170.000, 180.000, 190.000, 200.000, 210.000, 220.000, 230.000, 240.000, 250.000, 260.000, 270.000, 280.000, 290.000, 300.000, 310.000, 320.000, 330.000, 340.000, 350.000, 360.000, 370.000, 380.000, 390.000, 400.000, 410.000, 420.000, 430.000, 440.000, 450.000, 455.000, 460.000, 470.000, 480.000, 490.000, 500.000, 510.000, 520.000, 530.000, 540.000, 560.000, 570.000, 580.000, 590.000, 600.000, 610.000, 620.000, 630.000, 640.000, 650.000, 660.000, 670.000, 680.000, 690.000, 700.000, 710.000, 720.000, 730.000, 740.000, 750.000, 760.000, 770.000, 780.000, 790.000, 800.000, 810.000, 820.000, 830.000, 840.000, 850.000, 860.000, 870.000, 880.000, 890.000 o al menos 900.000 g/mol, medido utilizando cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno. Por ejemplo, el segundo polipropileno puede tener un peso molecular promedio de como máximo 2.000.000, 1.900.000, 1.800.000, 1.700.000, 1.600.000, 1.500.000, 1.400.000, 1.300.000, 1.200.000, 1.100.000, 1.000.000, 950.000, 900.000, 850.000, 800.000, 750.000, 700.000, 650.000, 600.000, 550.000, 500.000, 450.000, 400.000, 350.000, 300.000, 250.000, 200.000, 150.000, o como máximo 100.000 gm/mol, medido utilizando cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno.

Por ejemplo, el segundo polipropileno puede tener un peso molecular promedio numérico de al menos 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000, 40.000, 45.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 75.000, 80.000, 85.000, 90.000, 95.000, 100.000, 110.000, 115.000, 120.000, 125.000, 130.000, 135.000, 140.000, 145.000, 150.000, 160.000, 170.000, 180.000, 190.000, 200.000, 210.000, 220.000, 230.000, 240.000, 250.000, 260.000, 270.000, 280.000, 290.000, 300.000, 310.000, 320.000,

330.000, 340.000, 350.000, 360.000, 370.000, 380.000, 390.000, 400.000, 410.000, 420.000, 430.000, 440.000, 450.000, 455.000, 460.000, 470.000, 480.000, 490.000, 500.000, 510.000, 520.000, 530.000, 540.000, 560.000, 570.000, 580.000, 590.000, 600.000, 610.000, 620.000, 630.000, 640.000, 650.000, 660.000, 670.000, 680.000, 690.000, 700.000, 710.000, 720.000, 730.000, 740.000, 750.000, 760.000, 770.000, 780.000, 790.000, 800.000, 810.000, 820.000, 830.000, 840.000, 850.000, 860.000, 870.000, 880.000, 890.000 o al menos 900.000 g/mol, medido utilizando cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno. Por ejemplo, el segundo polipropileno puede tener un peso molecular promedio numérico de como máximo 2.000.000, 1.900.000, 1.800.000, 1.700.000, 1.600.000, 1.500.000, 1.400.000, 1.300.000, 1.200.000, 1.100.000, 1.000.000, 950.000, 900.000, 850.000, 800.000, 750.000, 700.000, 650.000, 600.000, 550.000, 500.000, 450.000, 400.000, 350.000, 300.000, 250.000, 200.000, 150.000, o como máximo 100.000 gm/mol, medidos mediante cromatografía de permeación en gel y estándares de poliestireno.

La polidispersidad del segundo polipropileno puede ser al menos 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,2, 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, 5,2, 5,4, 5,6, 5,8, 6,0, 6,2, 6,4, 6,6, 6,8, 7,0, 7,2, 7,4, 7,4, 7,8, 8,0, 8,2, 8,4, 8,6, 8,8, 8,8, 9,0, 9,2, 9,4, 9,6, 9,8, 10,0, 10,2, 10,4, 10,6, 10,8, 11,0, 11,2, 11,4, 11,6, 11,8, 12,0, 12,2, 12,4, 12,6, 12,8, 13,0, 13,2, 13,4, 13,6, 13,8 o al menos 14,0. La polidispersidad del segundo polipropileno puede ser como máximo 15,0, 14,8, 14,6, 14,4, 14,2, 14,0, 13,8, 13,6, 13,4, 13,2, 13,0, 12,8, 12,6, 12,4, 12,2, 12,0, 11,8, 11,6, 11,4, 11,2, 11,0, 10,8, 10,6, 10,4, 10,2, 10,0, 9,8, 9,6, 9,4, 9,2, 9,0, 8,8, 8,6, 8,4, 8,2, 8,0, 7,8, 7,6, 7,4, 7,2, 7,0, 6,8, 6,6, 6,4, 6,2, 6,0, 5,8, 5,6, 5,4, 5,2, 5,0, 4,8, 4,6, 4,4, 4,2, 4,0, 3,8, 3,6, 3,4, 3,2 o, como máximo, 3,0.

El segundo polipropileno puede, por ejemplo, ser producido con un catalizador de metalloceno o con un catalizador Ziegler-Natta. El segundo polipropileno puede ser producido en fase gaseosa, en suspensión, en solución o en estado fundido. La distribución del peso molecular del segundo polipropileno puede reducirse mediante un tratamiento post-reactor térmico o químico, por ejemplo, mediante degradación con peróxido ("visbreaking"). Los pesos moleculares pueden determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), como se describe en los ejemplos.

El segundo polipropileno utilizado en la presente invención puede ser ya sea homopolímero o copolímeros aleatorios de propileno con uno o más comonómeros. Los comonómeros pueden ser etileno o un α -olefina C4 - C28, como por ejemplo buteno-1, penteno-1, hexeno-1, octeno-1 o 4-metil-penteno-1. Según una realización, el copolímero aleatorio es un copolímero de propileno y etileno. Los copolímeros aleatorios del segundo polipropileno de la presente invención pueden comprender al menos 0,1 %

en peso, o al menos 0,2 % en peso, o al menos 0,5 % en peso de comonómero, en relación con el peso del segundo polipropileno. Estos comprenden como máximo un 1,0 % en peso, o como máximo un 0,3 % en peso, o como máximo un 0,5 % en peso de comonómero respecto al peso del segundo polipropileno.

Después del recocido a una temperatura de recocido T_a durante un tiempo de recocido t_a , la composición presenta un primer pico de fusión T_1 y un segundo pico de fusión T_2 , medidos mediante calorimetría diferencial de barrido a una tasa de calentamiento de 20°C por minuto. Según ciertos ejemplos de realización, la temperatura de recocido T_a puede ser de 90°C a 200°C. Según ciertos ejemplos de realización, la temperatura de recocido puede ser de 100°C a 180°C o de 120°C a 160°C. Según algunos ejemplos de realización, la temperatura de recocido T_a puede ser al menos de 90°C, de al menos 95°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C, 135°C, 140°C, 145°C, 150°C, 155°C, 160°C, 165°C o al menos de 175°C. Según ciertos ejemplos de realización, la temperatura de recocido puede ser como máximo de 200°C o como máximo de 195°C, 190°C, 185°C, 180°C, 175°C, 170°C, 165°C, 160°C, 155°C, 150°C, 145°C, 140°C, 135°C, 130°C o como máximo de 125°C. Según ciertas realizaciones, el primer pico de fusión T_1 puede estar en el rango de 110°C a 165°C. Según ciertas realizaciones, el primer pico de fusión T_1 puede estar entre 135°C y 165°C o entre 140°C y 155°C. Según ciertas realizaciones, el segundo pico de fusión T_2 está entre 150°C y 180°C. Según algunas realizaciones, el segundo pico de fusión está entre 155°C y 175°C o entre 160°C y 170°C. Según una realización, la composición puede tener un tercer pico de fusión T_3 . El tercer pico de fusión T_3 puede estar entre 160°C y 180°C, o entre 165°C y 175°C. Los picos de fusión se miden según lo descrito en la sección de Ejemplos.

La composición, en su totalidad, puede tener una cristalinidad de al menos un 25% en peso, basada en el peso total del primer polipropileno, medida según lo descrito en los Ejemplos.

La composición puede además comprender un agente de soplado. Ejemplos no limitativos de agentes de soplado adecuados incluyen gases como CO_2 , nitrógeno, alcanos pequeños como n-butano o n-pentano, y combinaciones de los mismos.

La composición puede estar en forma de un masterbatch. Un masterbatch es una composición concentrada utilizada para incorporar con precisión aditivos a la composición de polipropileno. El portador para el masterbatch puede ser el primer polipropileno, el segundo polipropileno, otro polímero o polipropileno. En el masterbatch, el inhibidor de nucleación alfa y el aditivo de nucleación beta juntos comprenden desde el 0,1% hasta el 80% en peso, basado en el peso total de la composición del masterbatch.

Métodos:

Se proporciona un método para preparar una composición de polipropileno espumable. El método comprende los siguientes pasos:

a) realizar el compounding de un primer polipropileno que contiene, como monómeros polimerizados, al menos un 90% en peso de propileno con respecto al peso total del primer polipropileno, junto con un inhibidor de nucleación alfa, para formar una mezcla de polipropileno;

b) realizar el compounding de la mezcla de polipropileno con un agente de soplado para obtener una composición de polipropileno prerrecocida; y

c) Recocer la composición de polipropileno pre-recocida a una temperatura de recocido T_a durante un tiempo de recocido t_a para formar la composición de polipropileno espumable, en la que la composición de polipropileno espumable presenta un primer pico de fusión T_1 y un segundo pico de fusión T_2 medidos mediante calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto.

Según una realización, el polipropileno prerrecocido puede tener un tercer pico de fusión T_3 .

Según otra realización, el paso a) del método puede incluir además el compounding de un aditivo de nucleación beta con el primer polipropileno y el inhibidor de nucleación alfa para formar la mezcla de polipropileno. De acuerdo con una realización, al menos uno de los aditivos de nucleación beta y el inhibidor de nucleación alfa puede estar en forma de un concentrado maestro (masterbatch). Según una realización, el paso a) y el paso b) pueden llevarse a cabo en una única operación de compounding.

De acuerdo con otra realización, el paso b) puede además comprender la peletización de la composición de polipropileno prerrecocida.

Se proporciona un método para preparar una composición de polipropileno espumado. El método comprende calentar la composición de polipropileno espumable a una temperatura de espumado que sea superior a T_1 e inferior a T_2 . Este paso de calentamiento puede realizarse a una presión inferior a 1 atmósfera. Por ejemplo, la presión puede ser de 0,95 atm, o 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,60, 0,55 o 0,50 atm o menos.

EJEMPLOS

Métodos:

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC, por sus siglas en inglés): Los experimentos de DSC se realizaron en un instrumento Discovery 250 fabricado por TA Instruments con muestras de 5 a 7 miligramos. Las muestras se analizaron bajo nitrógeno y el instrumento se calibró utilizando un estándar de Indio, como se describe en los Ejemplos.

Para las pruebas no isotérmicas, se siguió la norma ASTM 3418-21. Específicamente, la muestra se equilibró a 50°C durante un minuto, se aumentó a 10°C/minuto hasta 210°C, se mantuvo a 210°C durante cinco minutos, se enfrió a -10°C/minuto hasta 50°C, se mantuvo a 50°C durante un minuto, luego se recalentó a 190°C a 10°C/minuto y finalmente se enfrió a 50°C para finalizar la prueba. Este método proporciona datos de cristalización, como la temperatura de cristalización y la entalpía durante la traza de enfriamiento. La segunda traza de calentamiento proporciona datos de temperatura de fusión y entalpía.

Para las pruebas de DSC con recocido a diferentes temperaturas, se utilizó un procedimiento interno. A continuación se proporcionan los detalles del procedimiento.

Compounding: Para la preparación del compounding, el polvo de polipropileno de reactor se mezcló con los aditivos antes de ser introducido en el extrusor. La mezcla se realizó en un mezclador de alta intensidad durante un minuto. El mezclador de alta intensidad era un modelo 18JSS de Prodex Corporation.

Después de que el polvo se mezcló, se añadió a un extrusor de un solo tornillo de 1 ¼". El extrusor era un modelo AK 125 24 AC 5HP ULT de American Kuhne. El ajuste de temperatura del extrusor fue 410° F / 420° F / 420° F / 430° F / 430° F para Zona 1 (alimentación) / Zona 2 / Zona 3 / Sujeción / Matriz 1 / Matriz 2. El extrusor estaba equipado con una pantalla de malla de 100. Después de la matriz, los hilos pasaron a través de un baño de agua mantenido a temperatura ambiente y se peletizaron.

Índice de Fluidez en Fusión (MFI): Las mediciones de MFI se realizaron de acuerdo con la norma ASTM-D1238-20. El equipo de prueba era un plastómetro Tinius Olsen, modelo MP600 o MP1200. Cada prueba consume aproximadamente 7 gramos de pellets. Todas las pruebas de MFI se realizaron a 230°C según la norma ASTM, utilizando un orificio con un diámetro de 2,095 mm y una longitud de 8,00 mm. La temperatura de fusión fue de 230°C.

Mw, Mn: El peso molecular y el peso molecular promedio en número (Mw, Mn) se determinaron mediante permeación en gel. El instrumento GPC utilizado fue un Polymer Char GPC-IR equipado con tres columnas. Las dos primeras columnas eran columnas lineales Shodex AT-80 M/S (N.º de parte 34200). La tercera columna era una columna Waters Ultrastyrigel High Temperature Linear (N.º de parte 35554). Se colocaron muestras de 16 mg en un vial de 10 ml, al que el automuestreador GPC-IR agregó automáticamente 8 ml del disolvente tricloroibenzeno (TCB). Las muestras se analizaron a una temperatura de 135-145°C. El análisis del eluato se realizó mediante un detector infrarrojo. Se utilizaron muestras de poliestireno.

Porcentaje de cristalinidad: El porcentaje de cristalinidad se determinó midiendo el calor de fusión de cada muestra, luego dividiendo ese resultado por el calor de fusión

de una muestra 100% cristalina de polipropileno. El valor para un polipropileno 100% cristalino utilizado en este caso es 207 J/g. El calor de fusión de cada muestra se determina utilizando pruebas no isotérmicas según la norma ASTM 3418-21 o durante las rampas de calentamiento después del recocido.

Punto de fusión de finalización y punto de fusión de inicio: La determinación del punto de fusión de inicio y de finalización se realizó en rampas de calentamiento no isotérmicas. Se determinaron extendiendo la línea base y la línea tangente de la curva de fusión, definiendo esas temperaturas en el punto donde ambas líneas se intersectan. La Figura 9 ilustra un ejemplo de la temperatura de finalización. La Figura 22 también proporciona una ilustración de cómo determinar los puntos de fusión de inicio y de finalización.

Todos los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Todas las partes, por ejemplo, partes por millón (ppm), son partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-3, Ejemplo Comparativo 1: Efecto del aditivo de nucleación beta y del inhibidor de nucleación alfa en el comportamiento de fusión del polipropileno de alta cristalinidad

Se utilizó como polímero base un homopolímero de polipropileno (TotalEnergies 3270) con un índice de fluidez en fusión MFI de 2 gm/10 minutos medido por ASTM D1238-20 para preparar las siguientes cuatro composiciones que se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1: Composiciones para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos 1-4				
	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 1 Efecto de la adición de aditivo de nucleación beta	Ejemplo 2 Efecto de la adición de inhibidor de nucleación alfa	Ejemplo 3 Efecto de la adición de aditivo de nucleación beta e inhibidor de nucleación alfa
Irganox® 1010 (antioxidante)	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm
Irgafos® 168 (antioxidante)	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm
Estearato de calcio	2000 ppm	2000 ppm	-	-

(neutralizador de ácidos)				
NJ Star NU-100 (aditivo de nucleación beta)	-	2000 ppm	-	2000 ppm
Estearato de potasio (inhibidor de nucleación alfa)	-	-	2000 ppm	2000 ppm
TotalEnergies 3270 PP	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio

Irganox[®] 1010 (BASF) es una marca registrada para el tetrakis[3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propionato] de pentaeritritol. El número del Servicio de Resúmenes Químicos (CAS, por sus siglas en inglés) es 6683-19-8. Irgafos[®] 168 (BASF) es un nombre comercial para el tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito y su número CAS es 31570-04-4. El número CAS del estearato de calcio es 1592-23-0. El número CAS del estearato de potasio es 593-29-3. El NJ Star NU-100 (New Japan Chemical Co.) es N,N-diciclohexil-2,6-naftaleno dicarboxamida. Su número CAS es 153250-52-3.

Se realizaron pruebas DSC de la siguiente manera para determinar el efecto del aditivo de nucleación beta y del inhibidor de nucleación alfa en el comportamiento de fusión del polipropileno, tanto individualmente como en combinación.

1. Rampa de 20°C/min hasta 210°C. Mantener durante 5 minutos.
2. Rampa de -20°C/min hasta 50°C. Mantener durante 1 minuto.
3. Rampa de 20°C/min hasta 120°C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 120 ° C.
4. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
5. Rampa de 20°C/min hasta 190°C. Mantener durante 1 minuto.
6. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
7. Rampa de 20°C/min hasta 130°C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 130 °C.
8. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
9. Rampa de 20°C/min hasta 190°C. Mantener durante 1 minuto.
10. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
11. Rampa de 20°C/min hasta 140°C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 140 °C.

12. Rampa de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 23°C . Mantener durante 1 minuto.
13. Rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 190°C . Mantener durante 1 minuto.
14. Rampa de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 23°C . Mantener durante 1 minuto.
15. Rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 150°C . Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 150°C .
16. Rampa de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 23°C . Mantener durante 1 minuto.
17. Rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 190°C . Mantener durante 1 minuto.
18. Rampa de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 23°C . Mantener durante 1 minuto.
19. Rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 160°C . Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 160°C .
20. Rampa de $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 23°C . Mantener durante 1 minuto.
21. Rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 190°C . Mantener durante 1 minuto.
22. Enfriar a temperatura ambiente y finalizar la prueba.

Los resultados de DSC para el Ejemplo Comparativo 1, como se muestra en la Figura 3, muestran cómo respondió el polímero base, una resina de polipropileno de alta cristalinidad, a los pasos de recocido a cada temperatura de mantenimiento. Ninguna de las temperaturas de recocido generó el comportamiento de doble pico deseado, que es útil para producir las espumas de polipropileno. En su lugar, el resultado fue un desplazamiento de la porción de menor fusión de la endoterma hacia temperaturas más altas. Esto formó un hombro más pronunciado en las porciones izquierdas de la traza DSC, que progresivamente se desplazó hacia el cuerpo principal del pico. Este comportamiento cambió con el tratamiento térmico a 160°C , lo que desplazó la temperatura del pico de fusión hacia una temperatura más alta, manteniendo al mismo tiempo una forma unimodal. Esto muestra que el recocido del polipropileno de alta cristalinidad no produce el comportamiento de doble pico que es típico en el polipropileno de copolímero aleatorio utilizado para las calidades de polipropileno expandido. A todas las temperaturas de recocido, parecía que no había especies no fundidas significativas presentes a 190°C . El desarrollo del pico de fusión más alto puede cuantificarse con respecto al aumento del número de especies de fusión más alta a temperaturas sucesivamente más altas. La cuantificación puede definirse por la 'temperatura de fusión final (T_{es})', definida de manera similar a la temperatura de fusión inicial. La temperatura de fusión final se determina tomando la temperatura de encuentro entre la pendiente de la curva de fusión y la línea base. El desplazamiento en la temperatura del pico de fusión se muestra en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2, las temperaturas de recocido de 120°C a 150°C solo desplazaron el pico aproximadamente 1°C en total. Sin embargo, la temperatura de recocido de 160°C produjo un aumento de casi 4°C en la temperatura de fusión.

Tabla 2: Temperatura del pico de fusión y temperatura de fusión final para el Ejemplo Comparativo 1 a diversas temperaturas de recocido.		
Temperatura de recocido (°C)	Temperatura del pico de fusión (°C)	Temperatura de Fusión Final (°C)
120	167,58	172,71
130	167,75	172,85
140	168,13	173,22
150	168,58	174,03
160	172,50	179,96

La Tabla 1 también muestra que se observó un cambio similar en la temperatura de fusión final. Las temperaturas de recocido de 120°C a 150°C provocaron que la temperatura de fusión final (T_{es}) se desplazara un poco más de 1°C hacia valores más altos. El desplazamiento fue de casi 6°C cuando la temperatura de recocido se incrementó de 150°C a 160°C.

La introducción de 2000 ppm de aditivo beta de nucleación en el Ejemplo 1 produjo endotermas de fusión bimodales cuando la muestra fue recocida a temperaturas de 120°C a 150°C, como se muestra en la Figura 4. Además, estos datos ilustran que el tamaño y la forma de los dos picos de fusión y su forma cambiaron dependiendo de la temperatura de recocido. Una temperatura de recocido más alta resultó en que el segundo pico de fusión, más alto, también fuera más elevado. Además, las temperaturas de recocido más altas también resultaron en un área mayor bajo el segundo pico de fusión, lo que indica un mayor número de cristales de alto punto de fusión. El segundo pico de fusión más alto también se desplazó hacia temperaturas de fusión más elevadas. Claramente, todos estos efectos se deben a la presencia del aditivo de nucleación beta. La Figura 5 muestra los mismos datos de DSC que la Figura 4, pero representados en un rango de temperatura más reducido para ilustrar con mayor claridad el efecto del aditivo de nucleación beta sobre el segundo pico de fusión a las distintas temperaturas de recocido. Estas especies de mayor fusión son importantes en el procesamiento de EPP (polipropileno expandido). Sin pretender adherirse a una teoría específica, estos cristallitos de alta fusión podrían generar enlaces físicos, lo que a su vez contribuiría a establecer una estructura que permita preservar la integridad de la espuma, incluso a temperaturas elevadas.

Las características de los picos de fusión en el polímero que incluye el aditivo de nucleación beta (Ejemplo 1) se presentan en la Tabla 2. Los dos picos (de fusión más

baja y de fusión más alta) tuvieron una diferencia de aproximadamente 12°C a casi 13°C. Esta dispersión es más estrecha que los 20°C típicos para los copolímeros aleatorios de propileno y etileno, pero sigue siendo significativa y, lo más importante, no está presente en absoluto en el mismo polímero recocido de la misma manera, sin el aditivo de nucleación beta, como se muestra en la comparación anterior.

Ejemplo 1.

Tabla 3: Temperaturas de fusión máximas y temperatura de fusión final para el Ejemplo 1 (TotalEnergies 3270 y aditivo de nucleación beta).				
Temperatura de Recocido (°C)	Temperatura de fusión del pico inferior (°C)	Temperatura de fusión del pico superior (°C)	Variación de Temperatura (Tm2-Tm1) (°C)	Temperatura de fusión final (°C)
120	156,65	168,41	11,76	173,48
130	156,26	169,16	12,90	173,76
140	156,61	169,24	12,63	174,32
150	158,81	171,61	12,80	178,68
160	N/A	179,45	N/A	185,06

Las temperaturas de fusión final para el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 1 también fueron determinadas para evaluar el efecto de la adición del aditivo de nucleación beta. Sorprendentemente, se descubrió que añadir el aditivo de nucleación beta promovía la formación de especies de fusión más alta, en lugar de simplemente ayudar a generar especies de fusión más baja dentro del rango típico de los cristallitos beta. Este efecto es importante para muchas aplicaciones que requieren resistencia a altas temperaturas, incluida la sección de la caldera de vapor en el proceso de EPP. En la Tabla 3 se presentan los datos que avalan esta afirmación. Como se puede ver en la Tabla 3, el aditivo de nucleación beta es más efectivo para generar especies de mayor fusión a las temperaturas de recocido más altas de 150°C y 160°C.

Tabla 4: Comparación de la temperatura de fusión final entre el Ejemplo Comparativo y el Ejemplo 1.		
Temperatura de recocido (°C)	Ejemplo Comparativo 1 Temperatura de Fusión Final (°C)	Ejemplo 1 Temperatura de Fusión Final (°C)

120	172,71	173,48
130	172,85	173,76
140	173,22	174,32
150	174,03	178,68
160	179,96	185,06

A continuación, en el Ejemplo 2, se determinó el efecto de agregar un inhibidor de nucleación alfa sobre la respuesta a diversas temperaturas de recocido. Las curvas DSC para el Ejemplo 2 en comparación con el Ejemplo Comparativo 1 se muestran en la Figura 5. Como se puede observar en la Figura 5, el recocido a 120°C proporcionó un perfil unimodal. Sin embargo, sorprendentemente, el tratamiento de recocido a temperaturas de 130°C, 140°C y 150°C generó picos endotérmicos de fusión bimodales. A medida que la temperatura de recocido aumentaba, el segundo pico de fusión se convirtió en el pico de temperatura y se desplazó hacia temperaturas más altas. Finalmente, al igual que en el Ejemplo 1, donde se agregó un aditivo nucleante beta, a una temperatura de recocido de 160°C, el pico se volvió unimodal. Sin embargo, presentaba una fuerte inclinación a temperaturas más bajas.

De manera similar a la adición del aditivo nucleante beta en el Ejemplo 1, cuando se agregó el inhibidor de nucleación alfa en el Ejemplo 2, a una temperatura de recocido de 160°C, se generaron más especies de fusión alta en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

Las características de estos picos de fusión mostrados en la Figura 5 se enumeran en la Tabla 4. Los dos picos presentan una diferencia de aproximadamente 13°C. Esta dispersión es más estrecha que los 20°C típicos del polipropileno copolímero aleatorio, pero sigue siendo considerable y, lo más importante, no se observa en el Ejemplo Comparativo que no incluye el inhibidor de nucleación alfa.

Tabla 5: Temperaturas de fusión máxima y temperatura de fusión final para el Ejemplo 2, que incluye el inhibidor de nucleación alfa (TotalEnergies 3270 inhibido por nucleación alfa).				
Temperatura de Recocido (°C)	Temperatura de fusión del pico inferior (°C)	Temperatura de fusión del pico superior (°C)	Variación de Temperatura (Tm2-TM1) (°C)	Temperatura de fusión final (°C)
120	N/A	167,47	N/A	173,48
130	155,16	168,39	13,23	174,88
140	155,72	169,09	13,37	175,31

150	157,47	170,81	13,34	179,80
160	N/A	179,42	N/A	185,18

Como se ve en las curvas de DSC en la Figura 5 y en la Tabla 4, la adición de un inhibidor de nucleación alfa resultó en la formación de más especies de fusión más altas. Este resultado es inesperado, ya que los cristalitos alfa tienen un punto de fusión más alto que los cristales beta, y es importante para muchas aplicaciones que requieren resistencia a altas temperaturas, especialmente en la parte de la cámara de vapor del proceso de EPP.

La Tabla 6 presenta los datos que muestran este efecto. La Tabla 6 muestra que el efecto de las especies de fusión más alta en presencia del inhibidor de nucleación alfa es mayor a las temperaturas de recocido más altas de 150°C y 160°C.

Tabla 6. Comparación de la temperatura de fusión final entre el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2.		
Temperatura de Recocido (°C)	Ejemplo Comparativo 1 Temperatura de fusión final (°C)	Ejemplo 2 Temperatura de fusión final (°C)
120	172,71	173,48
130	172,85	174,88
140	173,22	175,31
150	174,03	179,80
160	179,96	185,18

El ejemplo 3 incluye tanto el aditivo de nucleación beta como el inhibidor de nucleación alfa. En la Figura 7 se muestra el impacto del inhibidor de nucleación alfa combinado con el aditivo de nucleación beta sobre el comportamiento de fusión. Como se muestra en la figura, estos dos aditivos pueden utilizarse conjuntamente para producir la forma deseada de endotermia bimodal en la fusión. Las características de estos picos de fusión se enumeran en la Tabla 7. Los dos picos tienen una diferencia de más de 11,5°C a poco más de 12,5°C. Esta diferencia es más estrecha que los 20°C típicos para el polipropileno copolímero aleatorio, pero sigue siendo significativa y no se observa en el homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad

Tabla 7: Comportamiento de fusión del Ejemplo 3.				
Temperatura de Recocido	Temperatura de fusión del	Temperatura de fusión del	Variación de Temperatura (Tm2-TM1)	Temperatura de fusión final (°C)

(°C)	pico inferior (°C)	pico superior (°C)	(°C)	
120	155,93	167,82	11,89	173,28
130	155,92	168,57	12,65	173,94
140	156,32	168,88	12,56	174,39
150	158,17	170,81	12,64	178,24
160	N/A	179,08	N/A	184,14

El efecto sobre la temperatura de fusión final a estas diversas temperaturas de recocido del aditivo de nucleación beta utilizado junto con el inhibidor de nucleación alfa se discute a continuación.

Sorprendentemente, la adición de un inhibidor de nucleación alfa junto con un aditivo de nucleación beta favoreció la formación de especies de mayor fusión. Este resultado no era esperado, ya que la forma alfa de los cristales tiene una temperatura de fusión más alta que los cristallitos beta. Las implicaciones son importantes para muchas aplicaciones que requieren resistencia a altas temperaturas, incluida la parte del autoclave en el proceso de EPP. La Tabla 8 presenta los datos que respaldan esta afirmación. Como se puede ver en la Tabla 8, el efecto potenciador del inhibidor de nucleación alfa es mayor a las temperaturas de recocido más altas de 150°C y 160°C.

Tabla 8. Comparación de la temperatura de fusión final entre el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 3.		
Temperatura de Recocido (°C)	Ejemplo Comparativo 1 Temperatura de fusión final (°C)	Ejemplo 3 Temperatura de fusión final (°C)
120	172,71	173,28
130	172,85	173,94
140	173,22	174,39
150	174,03	178,24
160	179,96	184,14

En la Figura 8 se muestra una evaluación visual del recocido de cada Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos 1-3 a 150 °C. Curiosamente, la intensidad del pico del Ejemplo 3 mostró una altura intermedia para ambos picos, situándose entre la del Ejemplo 1, que contenía únicamente el aditivo de nucleación beta, y la del Ejemplo 2, que contenía solo el inhibidor de nucleación alfa. Por lo tanto, la combinación del aditivo de nucleación beta y el inhibidor de nucleación alfa actúa de manera sorprendente, trabajando juntos para

proporcionar el comportamiento deseado de picos de fusión duales. La combinación del aditivo beta nucleante y el inhibidor alfa nucleante puede utilizarse para ajustar el comportamiento de cristalización a un nivel óptimo para la industria.

Un segundo hallazgo es que el inhibidor de nucleación alfa, a la temperatura de recocido de 150°C, proporcionó un tamaño de pico más equilibrado entre el primero y el segundo pico de fusión. La marcada respuesta frente al aditivo beta nucleante resalta que las cinéticas de cristalización pueden diferir entre ambos aditivos, proporcionando al especialista dos herramientas distintas para modificar y optimizar el rendimiento en un proceso de recocido determinado. Lo que resulta óptimo para un proceso como el de polipropileno expandido (EPP) podría ser completamente distinto en el recocido de hilos de película hendida, por ejemplo.

El efecto del inhibidor de nucleación alfa, el aditivo de nucleación beta y sus combinaciones en la formación de cristalitos de mayor punto de fusión se ilustra en la Figura 9. La temperatura de fusión final para el Ejemplo Comparativo 1 (sin aditivo de nucleación beta y sin inhibidor de nucleación alfa) de referencia TotalEnergies 3270 es de 179,96°C. Por otro lado, los picos de las endotermas de mayor fusión para el Ejemplo 1-3 oscilan entre 179,08°C y 179,45°C. Es evidente que la combinación de estos aditivos generó una cantidad significativa de especies cristalinas que funden por encima de 180°C, así como una fracción que alcanza temperaturas de fusión superiores a 185°C.

Es bien sabido en la técnica que los cristalitos pueden actuar como enlaces físicos cruzados. En consecuencia, a temperaturas elevadas, las formulaciones de los Ejemplos 1-3 presentan una mayor resistencia a la deformación, lo que da lugar a puntos de ablandamiento Vicat más elevados y temperaturas de deflexión térmica superiores. Esto también haría que estas formulaciones fueran más viscosas que la formulación de la Ejemplo Comparativo 1, ya que los cristalitos residuales incrementarían significativamente la resistencia al flujo de la masa fundida. Este atributo es deseable en procesos de espumado como el EPP, porque se requieren especies de alto punto de fusión para ayudar a mantener la integridad estructural en el proceso de formación en autoclave de vapor. Se espera que los cristalitos de alto punto de fusión sean útiles en otros procesos donde el polímero se ablanda para su posterior conformado, como en el termoformado y en el moldeo por inyección y estirado por soplado de preformas.

Ejemplo comparativo 2 y Ejemplos 4-8. Efecto de la adición de polipropileno de alta cristalinidad en el comportamiento de fusión del copolímero aleatorio de propileno/etileno catalizado por Ziegler-Natta, en combinación con el aditivo de nucleación beta y el inhibidor de nucleación alfa

Materiales y condiciones de prueba

TotalEnergies 6575 se utilizó como polvo de polímero base en la fabricación de los seis compuestos que se enumeran a continuación en la Tabla 9. Este polímero es un polipropileno Ziegler-Natta con un MFR de 8. Su temperatura de fusión es de aproximadamente 145°C. Este MFR y temperatura de fusión son típicos para los RCP utilizados en aplicaciones EPP. Todos los seis compuestos contenían 1000 ppm de Irganox® 1010 y 1000 ppm de Irgafos® 168 como antioxidantes. Los números de los compuestos y sus descripciones se encuentran a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9: Composiciones del Ejemplo Comparativo 2 y de los Ejemplos 4-8.						
	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Irganox 1010 (antioxidante)	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm
Irgafos 168 (antioxidante)	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm
Estearato de calcio (neutralizador de ácidos)	2000 ppm	2000 ppm	2000 ppm	2000 ppm	2000 ppm	2000 ppm
NJ Star NU-100 (aditivo de nucleación beta)	-	2000 ppm	-	2000 ppm	-	-
Estearato de potasio (inhibidor de nucleación alfa)	-	-	2000 ppm	2000 ppm	-	2000 ppm
TotalEnergies 3270 PP	-	-	-	-	5%	5%
TotalEnergies 6575 PP	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio	equilibrio

Las pruebas DSC para las composiciones mostradas en la Tabla 9 se realizaron de la siguiente manera:

1. Rampa de 20 °C/min hasta 210 °C. Mantener durante 5 minutos.
2. Rampa de -20 °C/min hasta 50 °C. Mantener durante 1 minuto.
3. Rampa de 10 °C/min hasta 120 °C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 120 °C.
4. Rampa de -10 °C/min hasta 23 °C. Mantener durante 1 minuto.
5. Rampa de 20 °C/min hasta 210 °C. Mantener durante 1 minuto.
6. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
7. Rampa de 10°C/min hasta 130°C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 130 °C.
8. Rampa de -10 °C/min hasta 23 °C. Mantener durante 1 minuto.
9. Rampa de 20 °C/min hasta 210 °C. Mantener durante 1 minuto.
10. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
11. Rampa de 10°C/min hasta 140°C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 140 °C.
12. Rampa de -10°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
13. Rampa de 20°C/min hasta 210°C. Mantener durante 1 minuto.
14. Rampa de -20°C/min hasta 23°C. Mantener durante 1 minuto.
15. Rampa de 10°C/min hasta 150°C. Mantener durante 15 minutos. Este es el recocido a 150 ° C.
16. Rampa de -10 °C/min hasta 23 °C. Mantener durante 1 minuto.
17. Rampa de 20 °C/min hasta 210 °C. Mantener durante 1 minuto.
18. Rampa de -20 °C/min hasta 50 °C. Mantener durante 1 minuto.
19. Enfriar a temperatura ambiente y finalizar la prueba.

Resultados

El análisis comienza con cómo respondió la línea base del Ejemplo Comparativo 2 (TotalEnergies 6575) a los pasos de recocido a cada temperatura de recocido. La endotermia de fusión se transformó en el rango de temperaturas de recocido de 120°C a 150°C, como se observa en la Figura 10.

- El recocido a 120°C creó una amplia zona de fusión inferior entre aproximadamente 125°C y 135°C, que luego subió a un pico a 145°C.
- El recocido a 130°C y 140°C hizo que el hombro de fusión inferior se volviera menos pronunciado. También aumentó la altura del pico y desplazó la temperatura de pico final, especialmente a la temperatura de recocido de 140°C.
- El recocido a 150°C fue transformador. Se formó un pequeño pico más allá de los 160°C, coincidiendo cualitativamente con lo deseado en la tecnología de doble pico. El pico de fusión más bajo fue bimodal y muy amplio.

Estos resultados ilustran que, aunque algunos aspectos del comportamiento de fusión del Ejemplo Comparativo 2 (TotalEnergies 6575) son similares a los del Ejemplo Comparativo 1 (TotalEnergies 3270), como se muestra en la Figura 3, el polipropileno copolímero aleatorio del Ejemplo Comparativo 2 también presenta algunas características distintivas. En particular, no se observó la formación de un endoterma de fusión trimodal en las pruebas del Ejemplo Comparativo 1 TotalEnergies 3270 hasta una temperatura de recocido de 160°C. Debido a que los resultados del Ejemplo Comparativo 2 demostraron que los picos de fusión trimodales son posibles, el término "multimodal" se utilizará para describir tal comportamiento. Tal como se utiliza en este documento, "multimodal" significa endoterma de fusión que exhibe dos o más temperaturas de fusión.

Las complejidades de las endotermas de fusión del Ejemplo Comparativo 2 se muestran en la Tabla 10. La temperatura de fusión inicial aumenta con temperaturas de recocido más altas hasta una temperatura de recocido de 150°C, después de lo cual descende a poco más de 111°C. En el mismo rango de 120°C a 140°C, la temperatura de fusión final aumentó, pero no tan rápidamente. Como resultado, el rango de temperatura de fusión (es decir, la diferencia entre la temperatura de fusión final y la temperatura de fusión inicial) se redujo. A la temperatura de recocido de 150°C, el comportamiento cambió. La amplitud de la temperatura de fusión aumentó a más de 55°C, la temperatura de fusión final alcanzó casi los 167°C y apareció un claro pico de fusión a más de 160°C. Este punto de fusión superior a 160°C es crucial en el procesamiento de EPP, ya que las especies cristalinas que se funden alrededor de los 160°C son importantes para mantener la estructura general de la espuma, como se observa en el comportamiento de doble pico de fusión del polipropileno.

Tabla 10: Temperatura de fusión inicial, temperatura(s) de fusión del pico, temperatura de fusión final y amplitud de la temperatura de fusión para el Ejemplo Comparativo 2.						
Temperatura de recocido °C	Temperatura de fusión inicial °C	Temperatura de fusión del pico #1 (°C)	Temperatura de fusión del pico #2 °C	Temperatura de fusión del pico #3 °C	Temperatura de fusión final #1 °C	Diferencia de temperatura de fusión °C
120	124,82	145,52	N/A	N/A	152,9	28,08
130	133,45	145,56	N/A	N/A	153,0	19,55
140	144,32	151,54	N/A	N/A	158,5	14,18
150	111,48	139,73	148,48	163,11	166,9	55,42

La introducción del aditivo de nucleación beta en TotalEnergies 6575 en el Ejemplo 4 generó endotermas adicionales de fusión. Esto muestra que existen interacciones fuertes presentes (Figura 11). Las observaciones cualitativas del Ejemplo 4 frente al ejemplo base Comparativo 2 incluyen:

- Un pico/hombro de fusión más pronunciado a baja temperatura en el Ejemplo 4.
- Un rango más amplio de la endotermia de fusión a 130°C y 140°C en el Ejemplo 4. Esto implica una ventana de procesamiento más robusta para EPP.
- El recocido a 150°C produjo un pico de fusión más pronunciado por encima de 160°C (Figura 12).

Estas características en conjunto deberían ser atractivas en procesos que utilizan recocido, como el EPP, ya que la inclusión del aditivo nucleante beta modificó el comportamiento de fusión. Además, la formación de más especies de fusión a mayor temperatura de recocido asegura que existan especies cristalinas que ayuden a mantener la estructura de espumado en EPP.

Las complejidades de las endotermas de fusión del Ejemplo 4 se muestran en la Tabla 11. A diferencia del Ejemplo Comparativo 2, tres de las cuatro temperaturas de recocido produjeron endotermas de fusión multimodales. La temperatura de fusión máxima tendió a ser más baja en el Ejemplo 4 que en el Ejemplo Comparativo 2. Además, la temperatura de fusión final del Ejemplo 4 tendió a ser más alta. Como resultado, la deseable amplitud de temperatura de fusión del Ejemplo 4 se incrementó a lo largo del rango de temperaturas de recocido probadas.

Tabla 11: Temperatura de fusión inicial, temperatura(s) de fusión del pico, temperatura de fusión final y amplitud de la temperatura de fusión para el Ejemplo 4.						
Temperatura de recocido °C	Temperatura de fusión inicial °C	Temperatura de fusión del pico #1 (°C)	Temperatura de fusión del pico #2 °C	Temperatura de fusión del pico #3 °C	Temperatura de fusión final #1 °C	Diferencia de temperatura de fusión °C
120	124,02	136,05	147,56	N/A	154,8	30,8
130	133,22	137,45	N/A	N/A	155,0	21,8
140	109,10	138,86	154,12	N/A	161.	51,9
150	110,26	138,53	148,34	162,55	166,2	55,9

El Ejemplo 5 mostró que la introducción del inhibidor de nucleación alfa en TotalEnergies 6575 tuvo un efecto menor que el efecto del aditivo de nucleación beta (Figura 13). Las observaciones cualitativas del Ejemplo 5 en comparación con la línea base del Ejemplo Comparativo 2 parecen casi idénticas, con una excepción. El recocido del Ejemplo 5 a 150°C produjo un pico de fusión más pronunciado superior a 160°C (Figura 14). Para algunos procesos de EPP, esto podría ser atractivo. Esto sugiere que el RCP con inhibidor de nucleación alfa probablemente se procesará de manera muy similar a los grados estándar de RCP, pero con más especies de alto punto de fusión necesarias para mantener la estructura del proceso de espumado de EPP.

Los datos de las endotermas de fusión del Ejemplo 5 se muestran en la Tabla 12. Los datos son casi idénticos a los del Ejemplo Comparativo 2. Este resultado es alentador, ya que ilustra que la técnica de prueba DSC tiene una excelente reproducibilidad. También brinda una gran confianza en que el pico de fusión más grande (superior a 160°C) mostrado en la Figura 14 es genuino y no un artefacto de prueba.

Tabla 12: Temperatura de fusión inicial, temperatura(s) de fusión del pico, temperatura de fusión final y amplitud de temperatura de fusión para el Ejemplo 5 N21053-3.						
Temperatura de recocido °C	Temperatura de fusión inicial °C	Temperatura de fusión del pico #1 (°C)	Temperatura de fusión del pico #2 °C	Temperatura de fusión del pico #3 °C	Temperatura de fusión final #1 °C	Diferencia de temperatura de fusión °C
120	124,54	145,75	N/A	N/A	153,1	28,6
130	133,59	145,78	N/A	N/A	153,1	19,5
140	144,33	151,90	N/A	N/A	158,5	14,2
150	118,84	139,68	149,29	163,18	166,9	56,1

El Ejemplo 6, que combinó el inhibidor de nucleación alfa y el aditivo de nucleación beta en el TotalEnergies 6575, tuvo un efecto sinérgico sobre el comportamiento de fusión (Figura 12). Las observaciones cualitativas del Ejemplo 6 frente al Ejemplo Comparativo 2 incluyen:

- Todas las curvas de DSC mostraron endotermas de fusión multimodales.
- Se observó un pico/resalte de fusión baja más pronunciado.
- Se observó un rango más amplio de la endotermia de fusión a 130°C y 140°C. Esto proporciona una ventana de procesamiento más amplia y deseable para el EPP.

- Al igual que con las composiciones del Ejemplo 4 y Ejemplo 5, la composición del Ejemplo 6, cuando se somete a un tratamiento térmico a 150°C, generó un pico de fusión más pronunciado por encima de 160°C (Figura 13).

Las tendencias generales del Ejemplo 6 son similares a las del Ejemplo 4, pero no son una réplica exacta; el inhibidor de nucleación alfa junto con el aditivo de nucleación beta proporcionaron un comportamiento de fusión diferente al de cualquiera de los dos por separado.

Los datos del endoterma de fusión del Ejemplo 6 mostrados en la Tabla 13 son similares al comportamiento del Ejemplo 4. La amplitud de la temperatura de fusión es muy similar en cada temperatura de recocido, al igual que la mayoría de las temperaturas pico de fusión. El comportamiento de fusión es diferente al del ejemplo comparativo 2 puro.

Tabla 13: Temperatura de fusión inicial, temperatura(s) de fusión del pico, temperatura de fusión final y amplitud de temperatura de fusión para el Ejemplo 6.						
Temperatura de recocido °C	Temperatura de fusión inicial °C	Temperatura de fusión del pico #1 (°C)	Temperatura de fusión del pico #2 °C	Temperatura de fusión del pico #3 °C	Temperatura de fusión final #1 °C	Diferencia de temperatura de fusión °C
120	123,71	135,87	147,10	N/A	153,6	29,9
130	133,02	137,97	146,57	N/A	155,1	22,1
140	108,53	139,48	152,31	N/A	161,1	52,6
150	111,77	139,27	149,18	162,93	167,0	55,2

La Figura 14 muestra las curvas del segundo ciclo de fusión en DSC de los Ejemplos 4 y 6 después de un tratamiento térmico a 130°C. La Figura 14 muestra cómo el aditivo de nucleación beta y el inhibidor de nucleación alfa actúan juntos en comparación con el aditivo de nucleación beta solo en TotalEnergies 6575. El Ejemplo 6 tiene un primer pico más bajo y forma un segundo pico distinto, como se muestra en la Figura 15. Este resultado es contraintuitivo; una persona experta no habría esperado que la adición de un inhibidor de nucleación alfa mejorara la formación de especies de mayor punto de fusión, ya que los cristalitos alfa son las especies de mayor fusión en el polipropileno.

En contraste, el Ejemplo 4 solo tiene un hombro pronunciado en lugar de un segundo pico distinto (*es decir*, una línea tangente después del primer pico nunca iguala

cero para un mínimo local, lo que proporcionaría una delimitación definida matemáticamente entre el primer y el segundo pico).

En experimentos adicionales, se compuso un 5% de un polipropileno de alta cristalinidad, TotalEnergies 3270, en el TotalEnergies 6575 como modificador de resina para crear el Ejemplo 7.

Se puede ver que la introducción de un 5% de TotalEnergies 3270 con TotalEnergies 6575 tiene un efecto en el comportamiento de fusión después del recocido a 150 °C (Figura 18, Figura 19). El pico de fusión alto, superior a 160°C, domina la forma de la curva DSC. Por lo tanto, pequeñas adiciones de un polipropileno de alta cristalinidad, como el TotalEnergies 3270, mejoraron el tamaño de este pico de fusión alto.

Otros efectos de agregar el polipropileno de alta cristalinidad son los siguientes. Después de un recocido a 140°C, la adición del polipropileno de alta cristalinidad provocó un desplazamiento hacia especies de fusión más alta (Figura 20). Este desplazamiento hacia temperaturas más altas también se duplica a temperaturas de recocido más bajas. Este comportamiento podría ser útil para aplicaciones fuera del EPP, como aplicaciones médicas, donde los artículos necesitan ser autoclavados a altas temperaturas sin que se distorsionen.

La adición del 5% de TotalEnergies 3270 se muestra en la Tabla 14. El cambio más significativo fue elevar la temperatura de fusión final. Esta característica en sí misma es útil, ya que proporciona una temperatura de recocido más alta sin eliminar los cristalitas de alta fusión. Esta característica podría proporcionar un rango de temperatura de recocido más robusto en los procesos de EPP. Este desplazamiento también aumenta la amplitud de la temperatura de fusión, ya que la temperatura inicial tiende a permanecer similar a la de la resina base TotalEnergies 6575.

Tabla 14: temperatura de fusión inicial, temperatura(s) de fusión del pico, temperatura de fusión final y amplitud de temperatura de fusión para el Ejemplo 7.						
Temperatura de recocido °C	Temperatura de fusión inicial °C	Temperatura de fusión del pico #1 (°C)	Temperatura de fusión del pico #2 °C	Temperatura de fusión del pico #3 °C	Temperatura de fusión final #1 °C	Diferencia de temperatura de fusión °C
120	122,92	148,45	N/A	N/A	159,1	36,2
130	133,38	147,87	N/A	N/A	158,2	24,8
140	144,64	152,11	N/A	N/A	159,9	15,3
150	108,86	136,54	147,6	161,8	167,8	58,9

A continuación, el Ejemplo 8 se compuso con 5% de TotalEnergies 3270 y 2000 ppm de inhibidor de nucleación alfa. Si no hubiera un comportamiento complementario, el Ejemplo 8 debería reflejar el rendimiento del Ejemplo 7. Las desviaciones con respecto al Ejemplo 7 apoyarían un efecto sinérgico, particularmente si son cualitativamente similares a las tendencias de otros compuestos de los Ejemplos 4-6.

Los resultados iniciales de DSC para el Ejemplo 8 siguieron el patrón general encontrado con el Ejemplo 7N21053-5 (Figura 18). El Ejemplo 8 produjo un pico de fusión muy fuerte a más de 160°C cuando se recalentó a 150°C. (Figura 21) A temperaturas de recocido más bajas, la temperatura del pico de fusión se desplazó a temperaturas más bajas y se desarrolló un hombro de fusión más bajo.

Hubo un efecto sutil pero consistente al formular TotalEnergies 6575 con TotalEnergies 3270 y el inhibidor de nucleación beta juntos, como se observa en el Ejemplo 8 y la Figura 21. La temperatura de fusión final fue consistentemente más alta que la composición del Ejemplo 7 (TotalEnergies 6575/TotalEnergies 3270 – 95/5%). La temperatura de fusión inicial permaneció igual entre el Ejemplo 7 y el Ejemplo 8, pero la formulación del Ejemplo 8 presentó una mayor amplitud de temperatura de fusión.

Tabla 15. Temperatura de fusión inicial, temperatura(s) de fusión del pico, temperatura de fusión final y amplitud de la temperatura de fusión para el Ejemplo 8.						
Temperatura de recocido °C	Temperatura de fusión inicial °C	Temperatura de fusión del pico #1 (°C)	Temperatura de fusión del pico #2 °C	Temperatura de fusión del pico #3 °C	Temperatura de fusión final #1 °C	Diferencia de temperatura de fusión °C
120	122,97	148,52	N/A	N/A	159,7	36,7
130	133,41	148,25	N/A	N/A	159,0	25,6
140	144,53	152,58	N/A	N/A	160,5	16,0
150	108,86	136,49	148,44	162,06	168,4	59,5

Tabla 16: La temperatura de fusión final se desplaza con la adición de 2000 ppm de inhibidor de nucleación alfa (Ejemplo 5) y/o 5% de TotalEnergies 3270 (Ejemplos 7 y 8).						
Temperatura de recocido (°C).	Ejemplo Comparativo 2 °C	Ejemplo 7	Ejemplo 7 Desplazamiento de Temperatura final en °C en relación con el Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 5 °C	Ejemplo 8 °C	Ejemplo 8 Desplazamiento de Temperatura final en °C en relación con el Ejemplo Comparativo 5
120	152,9	159,1	6,2	153,1	159,7	6,6
130	153,0	158,2	5,2	153,1	159,0	5,9
140	158,5	159,9	1,4	158,5	160,5	2,0
150	166,9	167,8	0,9	166,9	168,4	1,5
Temperatura de recocido (°C).	Ejemplo comparativo 2 °C	Ejemplo 5	Ejemplo 5 Desplazamiento de Temperatura final en °C en relación con el Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 7 °C	Ejemplo 8 °C	Ejemplo 8 Desplazamiento de Temperatura final en °C en relación con el Ejemplo Comparativo 7
120	152,9	153,1	0,2	159,1	159,7	0,6
130	153,0	153,1	0,1	158,2	159,0	0,6
140	158,5	158,5	0,0	159,9	160,5	0,8
150	166,9	166,9	0,0	167,8	168,4	0,6

La presente divulgación se refiere a la modificación del comportamiento de fusión de un polipropileno copolímero aleatorio (RCP) mediante un proceso de recocido a diversas temperaturas, junto con la adición de pequeñas cantidades de aditivos nucleantes beta, inhibidores de nucleación alfa y polipropileno de alta cristalinidad. Mediante el uso de estos aditivos/modificadores, se lograron características beneficiosas:

- Se incrementaron especies de fusión de mayor temperatura ($\geq 160^{\circ}\text{C}$) después del recocido, como se muestra visualmente en el tamaño de los picos de endotermia de fusión en comparación con la línea base del RCP puro.
- La temperatura de fusión final generalmente se desplazó a una temperatura más alta.
- Se generaron endotermas de fusión multimodales en comparación con la base de RCP puro.
- El ancho de la temperatura de fusión, definido como la temperatura de fusión final menos la temperatura de fusión inicial, aumentó.

En conjunto, estos resultados demuestran que el rendimiento térmico del RCP mejoró para adaptarse mejor a las aplicaciones finales que requieren un paso de acondicionamiento/recocido a alta temperatura. La producción de polipropileno expandido (EPP) es un ejemplo comercial en el que se practica esto. Otras aplicaciones incluyen artículos sometidos a esterilización a alta temperatura (como esterilización en autoclave y con vapor) y otras técnicas de procesamiento de polipropileno donde el artículo es recalentado para un nuevo conformado (como el termoformado de láminas o el moldeo por estirado por inyección de preformas).

En algunas realizaciones, la invención aquí descrita puede interpretarse como excluyendo cualquier elemento o proceso que no afecte de manera significativa las características básicas y novedosas de la composición o proceso. Además, en algunas realizaciones, la invención puede interpretarse como excluyendo cualquier elemento o proceso no especificado en el presente documento.

Aunque la invención está ilustrada y descrita en este documento con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que la invención se limite a los detalles mostrados. Más bien, se pueden realizar diversas modificaciones en los detalles dentro del alcance y el rango de equivalentes de las reivindicaciones, sin apartarse de la invención.