

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 681**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/US2012/035520**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2012 WO12149368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12777256 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2702099**

54 Título: **Copolímero heterofásico multimodal y artículos termoformados a partir del mismo**

30 Prioridad:

**28.04.2011 US 201113096163**

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

**17.11.2017**

73 Titular/es:

**BRASKEM AMERICA, INC. (100.0%)  
1735 Market Street  
Philadelphia, PA 19103, US**

72 Inventor/es:

**CROWN, ALECHIA;  
WILSON, DEBRA, R. y  
KAARTO, JOHN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 642 681 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

Copolímero heterofásico multimodal y artículos termoformados a partir del mismo

### Antecedentes

5 La presente divulgación se dirige a composiciones y artículos que contienen un copolímero heterofásico de polipropileno.

La técnica del termoformado reconoce la necesidad de copolímeros de propileno resistentes al impacto con propiedades variadas y mejoradas. Los copolímeros de propileno resistentes al impacto con tenacidad y resistencia máximas se buscan continuamente, en particular para aplicaciones de termoformado en las que la reducción del espesor es un objetivo. El mercado de los recipientes termoformados es el punto de atención a través del cual el camino a la reducción del espesor converge con los esfuerzos por mejorar los materiales poliméricos moldeables. Los recipientes termoformados con espesor de pared lateral cada vez menor, por ejemplo, requieren un copolímero de propileno resistente al impacto con rigidez y resistencia al impacto mejoradas. Los vasos desechables son el objeto continuo de tales esfuerzos de reducción del espesor.

15 Existe la necesidad de copolímeros de propileno resistentes al impacto con tenacidad y resistencia mejoradas junto con una procesabilidad adecuada para operaciones de termoformado. Existe la necesidad adicional de un copolímero de propileno resistente al impacto con tenacidad y reducción del espesor máximas.

### Sumario

La presente divulgación se refiere a un copolímero heterofásico multimodal, es decir, una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene una fase continua multimodal y una fase discontinua elastomérica. La presente composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal exhibe una tenacidad mejorada a la vez que conserva la resistencia al impacto y una procesabilidad adecuada para aplicaciones de termoformado. La fase continua tiene una distribución de pesos moleculares amplia que proporciona a la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal una adaptabilidad para ser termoformada en un equipo de termoformado estándar.

La presente invención proporciona lo siguiente:

[1] Una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que comprende:

A. de aproximadamente un 85 % en peso a aproximadamente un 98 % en peso de una fase continua multimodal compuesta por dos o más polímeros basados en propileno que comprende

- 30 (i) un primer polímero basado en propileno con una MFR de aproximadamente 0,1 g/10 min a aproximadamente 1,5 g/10 min;  
 (ii) un segundo polímero basado en propileno que tiene al menos una propiedad diferente de la del primer polímero basado en propileno;  
 35 (iii) teniendo la fase continua un índice de polidispersidad (PI) de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,0;

B. de aproximadamente un 15 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de un polímero elastomérico dispersado en la fase continua, comprendiendo el polímero elastomérico de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso de unidades derivadas del etileno; y

40 teniendo la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal una MFR de aproximadamente 1,5 g/10 min a aproximadamente 6,0 g/10 min; un módulo de flexión superior a aproximadamente 1654,74 MPa; y una resistencia al impacto Izod con entalla de aproximadamente 0,534 J/cm a aproximadamente 2,136 J/cm, ensayada de acuerdo con las normas ASTM D 256 y ASTM D 4101 usando barras de tracción con entalla moldeadas por inyección y una temperatura de ensayo de 23 °C.

45 [2] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que la fase continua comprende más de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso del primer polímero basado en propileno en base al peso total de la fase continua.

[3] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que el segundo polímero basado en propileno tiene una MFR mayor que la MFR del primer polímero basado en propileno.

50 [4] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que el primer polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno y el segundo polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno diferente al primer homopolímero de propileno.

[5] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que la fase continua tiene una MFR de aproximadamente 2,0 g/10 min a aproximadamente 6,0 g/10 min.

5 [6] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que el copolímero comprende de aproximadamente un 3,0 % en peso a aproximadamente un 6,5 % en peso de unidades derivadas del etileno.

[7] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que el copolímero tiene una MFR de aproximadamente 3,0 g/10 min a aproximadamente 5,0 g/10 min.

10 [8] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que el polímero elastomérico (B) es un copolímero de etileno/propileno que comprende de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 65 % en peso de unidades derivadas del etileno.

15 [9] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] que comprende una fase continua (A) con un PI de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,0; y de aproximadamente un 7,0 % en peso a aproximadamente un 9,0 % en peso de polímero elastomérico (B) que comprende un copolímero de etileno/propileno, comprendiendo la composición de copolímero de aproximadamente un 3,8 % en peso a aproximadamente un 5,9 % en peso de etileno total (Et).

[10] La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1] en la que el copolímero es una composición de copolímero nucleado.

[11] Una lámina que comprende el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de [1].

[12] Un artículo termoformado que comprende:

20 la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal descrita en [1].

[13] El artículo termoformado de [12], seleccionándose el artículo termoformado de entre el grupo que consiste en una lámina, un recipiente, un vaso, y combinaciones de los mismos.

[14] Un recipiente termoformado que comprende:

25 la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tal como se describe en [1], el recipiente termoformado que tiene una resistencia a la compresión de carga superior, medida usando un Instron 5500 con una celda de carga capaz de medir de 0 a 444,82 N a un desplazamiento de 2,54-5,08 cm, al menos un 10 % mayor que la resistencia a la compresión de carga superior, medida del mismo modo, de un segundo recipiente termoformado compuesto por un copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que comprende el componente (B) y que tiene la misma MFR que el copolímero de propileno resistente al  
30 impacto multimodal, estando los recipientes termoformados en condiciones estándar.

[15] El recipiente termoformado de [14] siendo el recipiente termoformado un vaso.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición de copolímero de propileno resistente al impacto mejorada.

35 Una ventaja de la presente divulgación es un copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que proporciona una rigidez mejorada y que se puede moldear en un equipo de termoformado estándar incluyendo un equipo de termoformado de embutición profunda.

Una ventaja de la presente divulgación es una resina de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal con alta tenacidad y que requiere solo una mínima cantidad de elastómero para la resistencia.

Una ventaja de la presente divulgación es un artículo termoformado mejorado.

40 Una ventaja de la presente divulgación es un artículo termoformado que tiene una tenacidad mejorada a la vez que conserva la resistencia al impacto deseada.

Una ventaja de la presente divulgación es un vaso termoformado mejorado.

Una ventaja de la presente divulgación es un recipiente termoformado con espesor reducido.

45 Una ventaja de la presente divulgación es un recipiente termoformado con una resistencia a la compresión de carga superior mejorada y una buena procesabilidad.

Una ventaja de la presente divulgación es un vaso termoformado con una resistencia a la compresión de carga superior mejorada.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista en perspectiva de un vaso termoformado de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La figura 2 es una representación esquemática de un dispositivo de ensayo de la compresión de carga superior.

**5 Descripción detallada**

La presente divulgación proporciona una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal. Un "copolímero de propileno resistente al impacto multimodal", tal como se usa en el presente documento, es una composición polimérica heterofásica que tiene una fase continua con una fase discontinua dispersada en la misma, estando compuesta la fase continua por dos o más polímeros basados en propileno. En una realización, la fase continua es una fase continua (o matriz) y la fase discontinua es un polímero elastomérico (o elastómero).

Un "polímero basado en propileno", tal como se usa en el presente documento, es un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero polimerizado. El polímero basado en propileno puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno. Ejemplos no limitantes de comonómeros adecuados incluyen etileno,  $\alpha$ -olefinas  $C_{4-20}$  tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares; diolefinas  $C_{4-20}$  tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitropentadieno; compuestos vinil aromáticos  $C_{8-40}$  que incluyen estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos vinil aromáticos  $C_{8-40}$  sustituidos con halógeno tales como cloroestireno y fluoroestireno.

En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno.

La fase discontinua está dispersada en la fase continua. En una realización, la fase discontinua es un polímero elastomérico. Tal como se usa en el presente documento un "polímero elastomérico" es un polímero similar al caucho que se puede estirar hasta al menos dos veces su longitud original y que se retrae muy rápidamente hasta aproximadamente su longitud original, cuando la fuerza que ejerce el estiramiento es liberada. Ejemplos no limitantes de polímeros elastoméricos adecuados incluyen caucho natural (NR), poliisopreno sintético (IR), caucho de butilo (copolímero de isobutileno e isopreno, IIR), cauchos de butilo halogenados (caucho de cloro-butilo: CIIR; caucho de bromo-butilo: BIIR), polibutadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo, cauchos de nitrilo hidrogenados, caucho de cloropreno (CR), policloropreno, neopreno, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina  $C_{3-10}$ , EPR (caucho de etileno-propileno), y caucho EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno), caucho de epoclorohidrina (ECO), caucho poliacrílico (ACM, ABR), caucho de silicona, caucho de fluorosilicona, fluoroelastómeros, perfluoroelastómeros, poliéter bloque amidas (PEBA), polietileno clorosulfonado (CSM), acetato de etileno-vinilo (EVA), elastómeros termoplásticos (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV), poliuretano termoplástico (TPU), olefinas termoplásticas (TPO), caucho de polisulfuro, y mezclas de los mismos. El polímero elastomérico puede estar curado o no curado.

En una realización, el polímero elastomérico es un copolímero de etileno/propileno.

En una realización, se proporciona una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal e incluye (A) de aproximadamente un 85 % en peso, o aproximadamente un 86 % en peso, a aproximadamente un 90 % en peso, o aproximadamente un 95 % en peso, o aproximadamente un 96 % en peso, o aproximadamente un 98 % en peso de una fase continua y (B) de aproximadamente un 2 % en peso, o aproximadamente un 4 % en peso, o aproximadamente un 5 % en peso, a aproximadamente un 10 % en peso, o aproximadamente un 14 % en peso, o aproximadamente un 15 % en peso de un polímero elastomérico. El porcentaje en peso de la fase continua y del polímero elastomérico es en base al peso total de la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal.

La fase continua (A) incluye un primer polímero basado en propileno y un segundo polímero basado en propileno. El primer polímero basado en propileno tiene una MFR de aproximadamente 0,1 g/10 min, o 0,5 g/10 min, a aproximadamente 1,0 g/10 min o 1,5 g/10 min. El segundo polímero basado en propileno es diferente al primer polímero basado en propileno. Los polímeros basados en propileno que son "diferentes a" otros polímeros basados en propileno son polímeros que tienen al menos una propiedad no común (no la misma), siendo las propiedades no limitantes la velocidad de flujo del fundido (MFR), el índice de polidispersidad (PI), el punto de fusión, los solubles en xileno (XS), y/o el contenido de comonómero.

El primer polímero basado en propileno y el segundo polímero basado en propileno forman una fase continua con un PI (o PI de la fase continua) de aproximadamente 4,0, o aproximadamente 4,5, a aproximadamente 5,0, o aproximadamente 5,5 o aproximadamente 6,0.

En una realización, la fase continua del copolímero de propileno resistente al impacto multimodal incluye más de un 50 % en peso, o aproximadamente un 55 % en peso, a aproximadamente un 70 % en peso o aproximadamente un 65 % en peso, o aproximadamente un 60 % en peso del primer polímero basado en propileno, y menos de un 50 % en peso, o aproximadamente un 45 % en peso, a aproximadamente un 30 % en peso o aproximadamente un 35 %

## ES 2 642 681 T3

en peso, o aproximadamente un 40 % en peso del segundo polímero basado en propileno. El porcentaje en peso es en base al peso total de la fase continua.

5 En una realización, el primer polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno y el segundo polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno diferente al primer homopolímero de propileno. El segundo homopolímero de propileno tiene una MFR mayor que la MFR del primer homopolímero de propileno. El primer homopolímero de propileno tiene una MFR de aproximadamente 0,1 g/10 min, o aproximadamente 0,5 g/10 min, a aproximadamente 1,0 g/10 min o 1,5 g/10 min. El segundo homopolímero de propileno tiene una MFR de aproximadamente 3,5 g/10 min, o aproximadamente 4,5 g/10 min, a aproximadamente 8,5 g/10 min, o aproximadamente 7,5 g/10 min, o aproximadamente 6,5 g/10 min. La fase continua contiene el primer homopolímero de propileno y el segundo homopolímero de propileno tiene una MFR (o MFR de la fase continua) de aproximadamente 2 g/10 min, o aproximadamente 3 g/10 min, a aproximadamente 6 g/10 min, o aproximadamente 5 g/10 min, o aproximadamente 4 g/10 min.

15 En una realización, el polímero elastomérico (B) dispersado en la fase continua es un copolímero de etileno/propileno. El copolímero de etileno/propileno contiene de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso de unidades derivadas del etileno. El porcentaje en peso de las unidades derivadas del etileno es en base al peso total del copolímero de etileno/propileno, conocido también como contenido de etileno o Ec.

20 En una realización, el polímero elastomérico (B) es un copolímero de etileno/propileno con de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 65 % en peso, o aproximadamente un 60 % en peso de unidades derivadas del etileno. El porcentaje en peso es en base al peso total del copolímero de etileno/propileno.

En una realización, la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal contiene de aproximadamente 3,0, o aproximadamente 3,5, a aproximadamente 4,0, o aproximadamente 4,5 unidades derivadas del etileno. El porcentaje en peso de etileno es en base al peso total del copolímero de propileno resistente al impacto multimodal, o Et (etileno total).

25 La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene un módulo de flexión superior a aproximadamente 1654,74 MPa, o de aproximadamente 1654,74 MPa a aproximadamente 2068,425 MPa, o de aproximadamente 1861,58 MPa. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene también una resistencia al impacto Izod con entalla a temperatura ambiente (Ta) de aproximadamente 1,068 J/cm a aproximadamente 2,136 J/cm, o de aproximadamente 1,602 J/cm.

30 En una realización, el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal es nucleado y tiene un módulo de flexión superior a aproximadamente 1654,74 MPa, o de aproximadamente 1654,74 MPa a aproximadamente 2068,425 MPa, o de aproximadamente 1861,58 MPa; y tiene también una resistencia al impacto Izod con entalla a temperatura ambiente (Ta) de aproximadamente 1,068 J/cm a aproximadamente 2,136 J/cm, o de aproximadamente 1,602 J/cm.

35 La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene una MFR (o MFR global) de aproximadamente 1,5 g/10 min, o aproximadamente 2 g/10 min, o aproximadamente 3 g/10 min, a aproximadamente 4,0 g/10 min, o aproximadamente 5,0 g/10 min, o aproximadamente 6,0 g/10 min. En una realización, la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene una MFR (o MFR global) de aproximadamente 3,0 g/10 min, a aproximadamente 5,0 g/10 min, o de aproximadamente 3,8 g/10 min.

40 En una realización, el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal incluye una fase continua (A) que tiene un PI de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 5,5, y de aproximadamente un 7,0 % en peso a aproximadamente un 7,5 % en peso de polímero elastomérico (B). La fase continua incluye un primer homopolímero de propileno y un segundo homopolímero de propileno diferente al primer homopolímero de propileno. El polímero elastomérico (B) incluye un copolímero de etileno/propileno que tiene de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 65 % en peso de unidades derivadas del etileno (Ec). La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal incluye de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso de etileno (Et). El copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene una MFR (MFR global) de aproximadamente 3,5 g/10 min, a aproximadamente 4,0 g/10 min. El copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tiene un módulo de flexión de aproximadamente 1723,69 MPa a aproximadamente 1861,58 MPa; y una resistencia al impacto Izod a Ta de aproximadamente 1,068 J/cm a aproximadamente 1,602 J/cm. En una realización, el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal es nucleado y exhibe las propiedades expuestas en este párrafo.

El copolímero de propileno resistente al impacto multimodal puede comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

55 En una realización, el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal está en forma de una película. La película puede tener una o más de cualquiera de las propiedades anteriores desveladas para la composición mencionada previamente.

Para el polímero basado en propileno, el módulo de flexión es directamente proporcional al nivel de cristalinidad presente en el polímero. El grado de cristalinidad de un polipropileno está regido principalmente por la tacticidad de las cadenas poliméricas. La tacticidad de la cadena polimérica es en base al alineamiento de los grupos metilo pendientes dentro de la cadena polimérica. La configuración estereoquímica de la cadena principal del polipropileno puede ser isotáctica, sindiotáctica o atáctica. Las cadenas poliméricas isotácticas consisten en grupos metilo pendientes alineados en la misma dirección a lo largo de la cadena principal del polímero. Las cadenas poliméricas sindiotácticas consisten en grupos metilo alineados en una estereoespecificidad alternante a lo largo de la cadena principal del polímero. Las cadenas poliméricas atácticas consisten en una orientación aleatoria de grupos metilo pendientes a lo largo de la cadena principal del polímero. El polipropileno isotáctico exhibe la cristalinidad más elevada.

En una realización, el primer homopolímero de propileno y/o el segundo homopolímero de propileno tienen cada uno principalmente una estereoconfiguración isotáctica de la cadena polimérica. Esto da lugar a la formación de estructuras helicoidales que permiten la formación posterior de laminillas y cristales esferulíticos - la microestructura que da como resultado un módulo de flexión elevado. A medida que aumenta la isotacticidad en el polímero, aumenta el módulo de flexión o la tenacidad. A medida que aumenta la isotacticidad disminuyen los solubles en xileno.

La distribución de pesos moleculares (MWD) influye también en la morfología global para el polímero basado en propileno. Mientras que la tacticidad del polímero dicta la capacidad de las cadenas poliméricas para formar esferulitas cristalinas, la MWD controla la agilidad de las moléculas para formar macroestructuras cristalinas eficaces y determina también la velocidad de cristalización. El índice de polidispersidad (PI) es una medición indirecta de la MWD, y es directamente proporcional a la MWD. A medida que aumenta el PI (o la MWD), el módulo del polímero aumenta también.

El polímero elastomérico dispersado en la fase continua proporciona resistencia al impacto. El polímero elastomérico actúa como modificador de impacto al interrumpir la propagación de la fractura a través de la fase continua. La eficacia del polímero elastomérico para el endurecimiento del material depende de la naturaleza del modificador, así como de la cantidad y de la dispersión. La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del polímero elastomérico para el endurecimiento del material depende de la naturaleza del modificador, así como de la cantidad y de la dispersión. La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del polímero elastomérico influye en la eficacia de la resistencia al impacto - cuanto menor es la T<sub>g</sub>, más eficaz es el modificador.

En la realización, la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal se produce en un sistema de polimerización dual bucle/fase gaseosa. El sistema de polimerización dual bucle/fase gaseosa incluye al menos tres reactores: un primer reactor de suspensión (primer bucle), un segundo reactor de suspensión (segundo bucle) y un reactor de fase gaseosa. Los tres reactores operan en serie. El primer polímero basado en propileno se produce en el primer reactor de suspensión, el segundo polímero basado en propileno se produce en el segundo reactor de suspensión (en presencia del primer polímero basado en propileno), y el elastómero se produce en el reactor de fase gaseosa (en presencia de la fase continua multimodal).

La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal es opcionalmente nucleada. La adición de un agente de nucleación puede optimizar la tenacidad y/o causar el inicio de la cristalización del polímero a una temperatura más alta, lo que da como resultado un mayor grado de cristalinidad (en comparación con el mismo copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que no es nucleado) y una distribución de la cristalinidad más uniforme.

En una realización, la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal es una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal nucleada. Tal como se usa en el presente documento "nucleación" es el procedimiento mediante el cual se usan compuestos y composiciones para producir una cristalización más rápida y/o unas temperaturas de cristalización del polímero más elevadas. La nucleación es un procedimiento después del reactor en el que se mezcla un agente de nucleación (normalmente mezcla en estado fundido) con la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal. Tal como se usa en el presente documento, "agentes de nucleación" son compuestos usados para proporcionar sitios de nucleación para el crecimiento de cristales durante el enfriamiento de una formulación de poliolefina fundida. Los agentes de nucleación aumentan la velocidad a la que se producen los fenómenos de nucleación, permitiendo con frecuencia una cristalización significativa a temperaturas mayores que las posibles en ausencia de tal agente. La nucleación aumenta la tenacidad del polímero. Una "composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal nucleada" es un copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que ha sido sometido a nucleación. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la nucleación mejora la tenacidad y las propiedades ópticas del polímero basado en propileno en comparación con el polímero basado en propileno desprovisto de agente de nucleación.

Ejemplos no limitantes de agentes de nucleación adecuados incluyen 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbencilideno) sorbitol (en lo sucesivo en el presente documento DMDBS), disponible en Milliken Chemical con el nombre comercial Millad® 3988, benzoato de sodio, 2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato de sodio (de Asahi Denka Kogyo K.K., conocido como NA-11), bis[2,2'-metileno-bis-(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato] de aluminio (también de Asahi Denka Kogyo

K.K., conocido también como NA-21), talco, y similares.

En una realización, el agente de nucleación es NA-11.

La presente divulgación proporciona un artículo. El artículo es un artículo moldeado. Ejemplos no limitantes de artículos moldeados incluyen un artículo moldeado por inyección, un artículo extruido, un artículo de perfil extruido, un artículo termoformado, y un artículo moldeado por soplado. Ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen películas (película colada y/o película soplada), flejados, cintas, cordeles, tuberías, tubos, revestimientos para alambres y cables, láminas y láminas corrugadas, vasos, cubos, botellas, recipientes, cajas, piezas de automóvil, electrodomésticos, bienes de consumo, dispositivos de cierre y tapas. Una "lámina" tal como se usa en el presente documento, es una estructura polimérica que tiene un espesor superior o igual a 254 micrómetros.

Un "artículo termoformado", tal como se usa en el presente documento, es una lámina termoplástica calentada al menos hasta su punto de reblandecimiento y adaptada a lo largo del contorno de un molde con presión (positiva y/o negativa). El artículo termoformado se retira después del molde tras enfriar por debajo de su punto de reblandecimiento. Ejemplos no limitantes de artículos termoformados incluyen láminas, bandejas, recipientes, tapas y vasos.

Un ejemplo no limitante de un procedimiento de termoformado para un recipiente comienza con una lámina (o una película) de material termoplástico. La lámina se produce normalmente usando una extrusora, una boquilla plana, y una calandra de tres cilindros de cilindros colados en coquilla. La lámina se puede enrollar en un rodillo o se puede cortar en longitudes que se alimentarán después en un termoformador. La lámina se puede alimentar también directamente en línea a un termoformador. En el termoformador, la lámina termoplástica se calienta en un horno hasta una temperatura adecuada para el termoformado, es decir, esta temperatura puede estar por debajo, por encima o en el punto de fusión del material termoplástico dependiendo del procedimiento usado. La lámina/película calentada se alimenta (se indexa) después en una cavidad de un molde y se conforma en un artículo en condiciones que usan vacío y/o presión y, opcionalmente, asistencia mecánica (macho). La cavidad del molde confiere la forma al recipiente a medida que el material plástico es empujado dentro del molde y el molde también enfría el material hasta una temperatura significativamente por debajo de su punto de fusión de modo que el artículo haya solidificado adecuadamente para mantener su forma tras su retirada del molde. El tiempo de procesamiento para una operación de termoformado es normalmente de entre 3 y 10 segundos para un artículo tal como un vaso, aunque puede ser más corto para artículos más pequeños/firmes, o más largo para el termoformado de láminas gruesas. Se pueden encontrar descripciones adicionales del termoformado de polipropileno en el libro: "Polypropylene. The Definitive User's Guide and Databook" de Maier y Calafut, publicado por *Plastics Design Library*, 1998.

En una realización, el artículo termoformado está compuesto por la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tal como se ha desvelado anteriormente.

La resina usada en el artículo termoformado tiene una MFR de aproximadamente 1,5 g/10 min a aproximadamente 6,0 g/10 min, y un módulo de flexión superior a 1654,74 MPa, o superior a un valor de 1654,74 MPa a aproximadamente 2068,425 MPa. El artículo termoformado tiene también una resistencia al impacto Izod con entalla a temperatura ambiente (Ta) de aproximadamente 1,068 J/cm a aproximadamente 2,136 J/cm. En una realización adicional, el artículo termoformado es un recipiente.

Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal proporciona inesperadamente artículos termoformados, y recipientes termoformados en particular, con una tenacidad mejorada (un módulo de flexión superior a 1654,74 MPa) mientras que mantiene simultáneamente una resistencia al impacto adecuada (una resistencia al impacto Izod con entalla a Ta de 1,068 J/cm a 2,136 J/cm). La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal también tiene ventajosamente un PI de la fase continua mejorado (4,0-6,0), que es excelente para aplicaciones de termoformado y la procesabilidad del termoformado en particular.

La presente divulgación proporciona un recipiente termoformado. En una realización, se proporciona un recipiente termoformado y está compuesto por una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal puede ser cualquier composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal desvelada en el presente documento.

El recipiente termoformado fabricado a partir del presente copolímero de propileno resistente al impacto multimodal (en lo sucesivo "el recipiente multimodal") tiene una resistencia a la compresión de carga superior al menos un 10 % mayor que la resistencia a la compresión de carga superior de un segundo recipiente termoformado fabricado a partir de un copolímero de propileno resistente al impacto monomodal (en lo sucesivo "el recipiente monomodal"). Un "copolímero de propileno resistente al impacto monomodal" es una composición polimérica heterofásica que tiene una fase continua y una fase discontinua dispersada en la misma, estando compuesta la fase continua por un único polímero basado en propileno. En una realización, el recipiente multimodal y el recipiente monomodal tienen cada uno un copolímero de propileno resistente al impacto multimodal/monomodal respectivo con (i) una fase continua con la misma, o sustancialmente la misma, MFR y (ii) la misma, o sustancialmente la misma, fase discontinua.

El presente recipiente termoformado (el recipiente multimodal) y el segundo recipiente termoformado (el recipiente monomodal) se forman en condiciones estándar. El término "condiciones estándar", tal como se usa en el presente documento, son parámetros del procedimiento de termoformado que son las mismas (o sustancialmente las mismas) en dos o más artículos termoformados. Un ejemplo no limitante de artículos termoformados formados en condiciones estándar incluye la introducción de la misma cantidad de polímero en dos moldes de termoformado idénticos (o el mismo molde de termoformado en diferentes tiempos) en las mismas, o sustancialmente las mismas, condiciones de termoformado (temperatura, presión, tipo de molde, y duración del molde). El termoformado en cada molde se lleva a cabo en las mismas condiciones de termoformado. Las propiedades del artículo (espesor de la pared lateral, resistencia a la carga superior, etc.) se miden para cada artículo termoformado. De este modo, el termoformado en condiciones estándar permite una evaluación comparable de las características estructurales y/o las propiedades poliméricas del recipiente multimodal y del recipiente monomodal.

En una realización, el recipiente multimodal tiene una resistencia a la compresión de carga superior que es al menos un 10 % mayor, o al menos de un 10 % a un 20 % mayor, que la resistencia a la compresión de carga superior del recipiente monomodal, habiendo sido termoformados el recipiente multimodal y el recipiente monomodal en condiciones estándar.

En una realización, el recipiente multimodal es un vaso y el recipiente monomodal es un vaso (formados en condiciones estándar).

La presente divulgación proporciona un vaso termoformado. En una realización, se proporciona un vaso termoformado 10 e incluye una pared inferior cerrada 12, una parte superior abierta 14 en un extremo opuesto a la pared inferior cerrada 12, tal como se muestra en la figura 1. Una pared lateral 16 se extiende entre la pared inferior cerrada 12 y la parte superior abierta 14 y define una altura H del vaso termoformado 10. El diámetro de la pared lateral 16 puede ser constante o puede ser variable a lo largo de la altura H.

El vaso termoformado 10 puede conformarse hasta un volumen según se desee. Ejemplos no limitantes de volúmenes de vaso adecuados varían de 59 ml a 710 ml, o 946 ml o, incluso, 1893 ml y cualquier valor intermedio entre ellos. El vaso termoformado 10 tiene una masa de 5 gramos a 25 gramos.

En una realización, el vaso termoformado 10 tiene una altura H de 146 mm, la pared inferior 12 con una longitud de 59 mm, una parte superior abierta 14 con una longitud de 98 mm, y una pared lateral 16 con una longitud de 112 mm.

La pared lateral 16 tiene un espesor de aproximadamente 127 micrómetros a aproximadamente 381 micrómetros o de aproximadamente 178 micrómetros a aproximadamente 254 micrómetros.

En una realización, el vaso termoformado 10 está compuesto por cualquier composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal tal como se ha desvelado anteriormente.

En una realización, el vaso termoformado está compuesto por una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal nucleado.

En una realización, el vaso termoformado alberga un volumen de 590 ml, tiene una masa de aproximadamente 19 g, y tiene una resistencia a la compresión de carga superior mayor que 169,32 N, o mayor que de 169,32 N a aproximadamente 195,72 N.

En una realización, cualquiera de los anteriores artículos termoformados es adecuado para aplicaciones de contacto con alimentos.

Cualquiera de las composiciones de copolímero de propileno resistente al impacto multimodales y/o artículos termoformados pueden incluir uno o más de los siguientes aditivos: antioxidantes, antiestáticos, antiácidos, antiadherentes (es decir, para un desencajado mejorado), estabilizantes, lubricantes, agentes de desmoldeo, absorbentes/estabilizantes de ultravioleta, tintes, pigmentos, agentes antifúngicos, antimicrobianos, adyuvantes de elaboración, ceras, agentes deslizantes, y cualquier combinación de los anteriores.

El presente artículo termoformado, el presente recipiente termoformado y/o los presentes vasos termoformados pueden comprender dos o más realizaciones desveladas en el presente documento.

## DEFINICIONES

Todas las referencias a la tabla periódica de los elementos en el presente documento se referirán a la tabla periódica de los elementos publicada y protegida por derechos de autor por CRC Press, Inc., 2003. Asimismo, cualquier referencia al grupo o grupos serán al grupo o grupos reflejados en esta tabla periódica de los elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos. A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en base al peso. Para los fines de la práctica de patentes en Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente, o publicación mencionada en el presente documento se incorporan al mismo como referencia en su totalidad (o la versión estadounidense

equivalente de la misma se incorpora así como referencia), especialmente con respecto a la divulgación de técnicas de síntesis, definiciones (hasta el punto no inconsistente con cualquier definición proporcionada en el presente documento) y el conocimiento general de la técnica.

5 Cualquier valor numérico mencionado en el presente documento incluye todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, en incrementos de una unidad, con tal de que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que la cantidad de un componente, o un valor de una propiedad física o de composición, tal como, por ejemplo, la cantidad de un componente de una mezcla, la temperatura de reblandecimiento, el índice de fluidez, etc., está entre 1 y 100, se pretende que todos los valores individuales tales como 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tales como de 1 a 20, 10 55 a 70, 197 a 100, etc., estén enumerados expresamente en esta memoria descriptiva. Para valores que son menores que uno, una unidad se considera que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y se considera que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados, están indicadas expresamente en esta solicitud. Los subintervalos denotados por "mayor que" o "superior a" y/o "menor que" o "inferior a" se considera que están 15 indicados expresamente para cualquier intervalo desvelado en el presente documento. En otras palabras, cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento incluye cualquier valor o subintervalo dentro del intervalo indicado. Los intervalos numéricos se han enumerado, tal como se discute en el presente documento, con referencia al índice de fluidez, la velocidad de flujo del fundido y otras propiedades.

20 El término "aproximadamente" incluye cualquier valor numérico presentado y la varianza superior/inferior respecto al mismo.

El término "alquilo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un radical hidrocarbonilo acíclico, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado. Ejemplos no limitantes de radicales alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, 2-propenilo (o alilo), vinilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), etc. Los radicales alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

25 El término "arilo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un sustituyente aromático que puede ser un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados entre sí, unidos covalentemente, o unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El anillo o anillos aromáticos pueden incluir fenilo, naftilo, antraceno y bifenilo, entre otros. Los radicales arilo tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

30 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímero", tal como se usan en el presente documento, es una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Tal mezcla puede ser con separación de fases o sin separación de fases. Tal mezcla puede contener o puede no contener una o más configuraciones de dominio, tal como se determina mediante espectroscopía de transmisión electrónica, dispersión de luz, dispersión de rayos x, y otros procedimientos conocidos en la técnica.

35 El término "composición", tal como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

40 El término "que compone", y derivados del mismo, no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se haya desvelado o no el mismo en el presente documento. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término "comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "consiste esencialmente en" excluye del ámbito de cualquier recitado que le sigue cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término " que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros 45 enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

El término "polímero basado en olefina" es un polímero que contiene, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de una olefina, por ejemplo, etileno o propileno, en base al peso total del polímero. Ejemplos no limitantes de polímeros basados en olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

50 El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado mediante polimerización de monómeros del mismo tipo o de diferente tipo. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, termopolímeros, interpolímeros y así sucesivamente. El término "interpolímero" significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Este incluye, si bien no se limita a los mismos, copolímeros (que se refieren normalmente a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que se refieren normalmente a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que se refieren normalmente a polímeros preparados a partir de cuatro tipos 55 diferentes de monómeros o comonómeros), y similares.

El término "alquilo sustituido", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un alquilo tal como se acaba de describir en el que uno o más átomos de hidrógeno unidos a cualquier carbono del alquilo está reemplazado por otro grupo tal como halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, haloalquilo, hidroxilo, amino, fosforo, alcoxi, amino, tio, nitro y combinaciones de los mismos. Alquilos sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, bencilo, trifluorometilo y similares.

#### PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

La caracterización por RMN  $^{13}\text{C}$  (contenido de etileno) se lleva a cabo tal como sigue:

##### Preparación de la muestra

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- $\text{d}_2$  / ortodichlorobenceno que contiene  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  0,025 M a 0,20 g de una muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogeneizan mediante calentamiento del tubo y su contenido a 150 °C usando un bloque térmico y una pistola de calentamiento. Cada muestra se inspecciona visualmente para asegurar la homogeneidad.

##### Parámetros de adquisición de datos

Los datos se recogen usando un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una sonda CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura. Los datos se adquieren usando 1280 transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 s, ángulos de inclinación de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de la muestra de 120 °C. Todas las mediciones se llevan a cabo en muestras no giratorias con acoplamiento de los modos. Las muestras se dejan equilibrar térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de datos.

Se determina el módulo de flexión, 1 % de secante, de acuerdo con la norma ASTM D790/D4101 usando barras de tracción moldeadas por inyección con las dimensiones siguientes: 0,32 cm x 1,27 cm x 16,51 cm.

Se mide la temperatura de distorsión térmica (HDT) a 0,46 MPa de acuerdo con la norma ASTM D 648/D 4101.

##### Viscosidad intrínseca (IV)

Los polímeros se analizan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en una unidad cromatográfica de alta temperatura PL-GPC220 de Polymer Laboratories equipada con tres columnas de lecho mixto lineales, 300 x 7,5 mm (PL gel Mixed B de Polymer Laboratories (tamaño de partícula de 10 micrómetros)). La temperatura del horno se ajusta a 160 °C con la zona caliente del automuestreador a 160 °C y la zona templada a 145 °C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. El caudal de flujo es de 1,0 mililitro/minuto y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros. Se prepara para inyección una solución de la muestra al 0,15 % en peso disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado con nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160 °C con mezclado suave. El peso molecular se determina usando diez patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares (de Polymer Laboratories, EasiCal PSI que varían entre 580 y 7 500 000 g/mol) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares equivalentes del polipropileno se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para el polipropileno en la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^a$$

en la que  $K_{pp} = 1,90\text{E}-04$ ,  $a_{pp} = 1,725$  y  $K_{ps} = 1,26\text{E}-04$ ,  $a_{ps} = 0,702$ .

La respuesta del detector LS (Precision Instruments), el viscosímetro diferencial (Viscotek), y el detector del índice de refracción (Polymer Labs) se calibran usando la respuesta del detector a una muestra de HDPE establecida, 18-4, con  $M_w = 115\ 000$  y  $IV = 1,845$  dl/g, operado a 2,000 mg/ml.

La IV se mide usando el detector del viscosímetro sobre el GPC. La IV del copolímero resistente al impacto ICP y la fase continua (matriz) se pueden medir directamente.

La isotacticidad se mide usando un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una sonda CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura. Los datos se adquieren usando 320 transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 s (4,7 s de retardo + 1,3 s tiempo de adq.), ángulos de inclinación de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de la muestra de 120 °C. Todas las mediciones se llevan a cabo en muestras no giratorias con acoplamiento de los modos. Las muestras se homogeneizan inmediatamente antes de la inserción en el cambiador de muestras de RMN calentado (125 °C), y se dejan equilibrar térmicamente en la sonda durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  se referencia internamente a la pentada isotáctica mmmm a 21,90 ppm.

## ES 2 642 681 T3

La velocidad de flujo del fundido (MFR) se mide de acuerdo con el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D 1238-01 a 230 °C bajo un peso de 2,16 kg para polímeros basados en propileno.

5 La resistencia al impacto Izod con entalla se ensaya de acuerdo con las normas ASTM D 256 y ASTM D 4101 usando barras de tracción con entalla moldeadas por inyección y una temperatura de ensayo de temperatura ambiente (23 °C).

10 El índice de polidispersidad (PI) se mide usando un reómetro de cono y plato Rheometrics 800 de TA Instruments, operado a 180 °C, usando el procedimiento de Ziechner y Patel, (1981) "A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" *Proc. of the 2nd World Congress of Chemical Eng.*, Montreal, Canadá. En este procedimiento se determina el módulo de cruce, y el PI se define como 100 000/módulo de cruce (en pascales). El polímero se comprime a 185 °C a presión durante 6 minutos.

El análisis mecánico dinámico (DMA) se lleva a cabo a 180 °C, a un barrido de frecuencias de 500 a 0,01 radianes por segundo.

La resistencia a la compresión de carga superior se mide usando un Instron 5500 con una celda de carga capaz de medir de 0 a 444,82 N a un desplazamiento de 0-2,54 cm y de acuerdo con el procedimiento siguiente:

15 Etapa 1 - Todos los ensayos se operan a 22,8 °C y 50 % de humedad.

Etapa 2 - Instalar la sujeción Instron apropiada asociada a la compresión de carga superior del vaso. Véase la figura 2.

20 Etapa 3 - Usar el procedimiento 29, "Ensayo de aplastamiento del vaso", dentro del programa del Instron Series IX. Este ajusta la velocidad de compresión a 12,7 cm/min, y especifica un recorrido de compresión total de 2,54 cm.

Etapa 4 - Medir la longitud del vaso.

Etapa 5 - Cargar el vaso entre dos sujeciones de compresión.

Etapa 6 - Ajustar la sujeción de compresión usando una unidad de control Instron para reducir la sujeción a una distancia de 0,16 cm del contacto con el vaso.

25 Etapa 7 - Pulsar Inicio de Ensayo, y observar para asegurar que no hay contacto entre la sujeción de apoyo (1) y la sujeción de compresión (2). Véase la figura 2. Detener inmediatamente el ensayo si el contacto es inminente.

Etapa 8 - Retirar la muestra de la sujeción y devolver la sujeción superior a su posición inicial de ajuste, usando el botón de retorno en la estructura del cuadro de mando.

30 Etapa 9 - Repetir las etapas 6-9 para cuantas muestras sean necesarias dentro del conjunto.

Etapa 10 - Pulsar Fin de muestra para exportar e imprimir los datos.

Etapa 11 - La curva de la carga frente al desplazamiento en el Instron se usa para generar todos los resultados del ensayo. Estos incluyen carga máxima, desplazamiento a la carga máxima, energía a la rotura, carga a 1,27 cm, y carga al rendimiento inicial.

35 Los solubles en xileno (XS) se miden de acuerdo con el procedimiento siguiente: Se disuelven 0,4 g de polímero en 20 ml de xilenos con agitación a 130 °C durante 30 minutos. La solución se enfría después hasta 25 °C y al cabo de 30 minutos la fracción de polímero insoluble se separa mediante filtración. El filtrado resultante se analiza mediante análisis de polímeros por inyección de flujo usando una columna ViscoGEL H-100-3078 Viscotek con una fase móvil de THF que fluye a 1,0 ml/min. La columna está acoplada a una matriz de triple detector Viscotek Modelo 302, con dispersión de luz, un viscosímetro y detectores de refractómetro que operan a 45 °C. La calibración del instrumento se mantiene con los patrones de poliestireno PolyCAL® Viscotek.

40

Se proporcionan a continuación ejemplos de la presente divulgación.

### Ejemplos

45 Se producen cinco polímeros en un sistema de polimerización dual bucle/fase gaseosa. Los polímeros se dan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Operación #	XS % en peso	Fc % en peso	Ec % en peso	Et % en peso	IV	ICP	matriz	PI	MFR global (dg/min)	Mód. flexión 1 % secante MPa	N- Izod Ta J/cm	HDT a 0,46 MPa °C	Producción config.
1	8,9	7,1	57,8	4,1	1,8	1,8	1,8		3,96	1599,58	1,1214	NIM	monomodal/gas
2*	1,3	N/A	N/A	N/A	1,6	N/A	1,6	5,1	3,34	1999,47	0,4272	130	bimodal/sin gas
**3*	8,4	7,3	59,1	4,4	1,7	1,7	1,9		3,58	1723,68	1,1214	NM	bimodal/gas
**9*	7,7	7,0	60,7	4,3	1,6	1,6	1,9		3,72	1861,58	1,6020	120	bimodal/gas
10*	8,3	7,8	58,0	4,5	NM	NM	NM		3,73	1723,68	1,8690	118	monomodal/gas

IV medida usando TCB a 160 °C N/A = no aplicable  
 NM = no medida  
 \* = nucleado, paquete de aditivo en 750 ppm benzoato de sodio, 1000 ppm l-1010, 1000 ppm 1-168, 3500 ppm GMS.  
 \*\* Ejemplo de acuerdo con la invención.

## ES 2 642 681 T3

La operación 9 tiene un módulo un 8-16 % mayor a valores de N-Izod a Ta similares en comparación con las operaciones 1, 2, 3 y 10.

5 La resina de la operación 03, de la operación 09, y una muestra comparativa se extruyen y se termoforman en una línea de termoformado OMV Modelo F25 en las condiciones de termoformado (a continuación) expuestas en la tabla 3 siguiente.

10 La línea de termoformado OMV Modelo F25 (F25) está equipada con un molde de vaso de 473,18 ml de una única cavidad de diámetro 409. El tiempo de ciclo para el F25 es de aproximadamente 3,5 segundos (17 recorridos/min) y la temperatura del molde es de 20 °C. El F25 tiene un macho auxiliar en la parte superior de la caja con presión de aire de formado y vacío en el fondo o lado de la cavidad. Para todas las operaciones la temperatura de la lámina en el horno es de aproximadamente 160 °C en la superficie y se estima en 120-130 °C en el núcleo de la lámina.

La muestra comparativa es un copolímero de propileno/etileno resistente al impacto nucleado (en lo sucesivo muestra comparativa) con las propiedades expuestas en la tabla 2.

Tabla 2 Propiedades de la muestra comparativa

Propiedad	Valor	ASTM
Densidad - Gravedad específica (Procedimiento B)	0,902 grav esp 23/23 °C	D792
Velocidad de flujo del fundido (230 °C/2,16 kg - l)	3,8 g/10 min	D1238
Resistencia a la tracción @ Rendimiento	32,40 MPa	D638
Elongación a la tracción @ Rendimiento	7,0 %	D638
Módulo de flexión	1 % secante 1,5858 MPa	D790
Resistencia al impacto Izod con entalla (22,78 °C)	1,0680 J/cm	D256
DTUL @ 0,46 MPa - No recocido	117,78 °C	D648

15

Tabla 3

<u>Resina/Mezcla</u>			
Muestra comparativa + 4 % mezcla madre (MB) blanca			
Operación 3 + 4 % MB			
Operación 9 + 4 % MB			
Parámetros	Muestra comparativa	Operación 3	Operación 9
Ranura de la boquilla (mm)	2,03	2,03	2,03
Espesor de la lámina (vaso de 19 g)	2,03	2,00	2,08
Espesor de la lámina (vaso de 17 g)	1,90	1,93	1,95
Espesor de la lámina (vaso de 16 g)			1,83
Temperatura de fusión	209 °C	211 °C	212 °C
Temperatura del cilindro superior	75 °C	75 °C	80 °C
Temperatura del cilindro intermedio	85 °C	85 °C	85 °C
Temperatura del cilindro inferior	80 °C	80 °C	85 °C
Velocidad (kg/h)	115,51	104,13	113,53

(continuación)

Resina/Mezcla			
Muestra comparativa + 4 % mezcla madre (MB) blanca			
Operación 3 + 4 % MB			
Operación 9 + 4 % MB			
Parámetros	Muestra comparativa	Operación 3	Operación 9
Velocidad lineal (cm/min)	85,34	85,34	85,34
Amp extrusora	99	93	94
Bomba de engranajes r.p.m.	29,5	26,6	29
Banco rotatorio	Tamaño lápiz	Tamaño lápiz	Tamaño lápiz

5 Cada muestra comparativa de polímero, operación 3, operación 9, se termoforman en un vaso de 591,47 ml con un espesor de pared lateral de 254-381 micrómetros en las condiciones de termoformado (es decir, condiciones estándar) siguientes.

Los vasos se producen en una línea de termoformado OMV Modelo F25 equipada con un molde de vaso de 591,47 ml de una única cavidad. El tiempo de ciclo para el F25 es de aproximadamente 3 segundos (17-18 recorridos/min) y la temperatura del molde es de 16-20 °C. El F25 tiene un macho auxiliar en la parte superior a presión y vacío en el fondo.

10 Las propiedades de los vasos termoformados se proporcionan en la tabla 4.

TABLA 4 - Vasos termoformados de 591,47 ml

	Peso actual 19,0 g - Objetivo		
	Muestra comparativa	Operación 3	Operación 9
Peso real (g)	18,8	19,1	19,0
30 min Carga superior promedio (N)	269,11	253,99	315,82
4 semanas Carga superior promedio (N)	377,65	350,96	394,11
65,56 °C Carga superior (kg)	16,87	17,46	19,76
Espesor min pared lateral (mm)	0,3556 En el medio	0,3556 En el medio	0,381 En el medio
Espesor en el borde (mm)	0,3302	0,3048	0,3302
Espesor en el fondo (mm)	1,5494	1,5494	1,4732

15 La operación 9 exhibe una mejora de la resistencia a la compresión de carga superior de más de un 10 % en comparación con la operación 3 a temperatura ambiente. A 65,56 °C, la resistencia a la compresión de carga superior para la operación 9 también mayor en más de un 10 % en comparación con la operación 3 y con la muestra comparativa. La resina de la operación 9 muestra una rigidez mejorada para artículos termoformados y recipientes termoformados tales como vasos termoformados en particular. La resina de la operación 9 muestra una rigidez mejorada a temperaturas mayores.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que comprende:

A. de aproximadamente un 85 % en peso a aproximadamente un 98 % en peso de una fase continua multimodal compuesta por dos o más polímeros basados en propileno que comprende

- 5 (i) un primer polímero basado en propileno con una MFR de aproximadamente 0,1 g/10 min a aproximadamente 1,5 g/10 min;
- (ii) un segundo polímero basado en propileno que tiene al menos una propiedad diferente de la del primer polímero basado en propileno;
- 10 (iii) teniendo la fase continua un índice de polidispersidad (PI) de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,0;

B. de aproximadamente un 15 % en peso a aproximadamente un 2 % en peso de un polímero elastomérico dispersado en la fase continua, comprendiendo el polímero elastomérico de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso de unidades derivadas del etileno; y

15 teniendo la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal una MFR de aproximadamente 1,5 g/10 min a aproximadamente 6,0 g/10 min; un módulo de flexión superior a aproximadamente 1654,74 MPa; y una resistencia al impacto Izod con entalla de aproximadamente 0,534 J/cm a aproximadamente 2,136 J/cm, ensayada de acuerdo con las normas ASTM D 256 y ASTM D 4101 usando barras de tracción con entalla moldeadas por inyección y una temperatura de ensayo de 23 °C.

20 2. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase continua comprende más de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso del primer polímero basado en propileno en base al peso total de la fase continua.

25 3. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el segundo polímero basado en propileno tiene una MFR mayor que la MFR del primer polímero basado en propileno.

4. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el primer polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno y el segundo polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno diferente al primer homopolímero de propileno.

30 5. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fase continua tiene una MFR de aproximadamente 2,0 g/10 min a aproximadamente 6,0 g/10 min.

6. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero comprende de aproximadamente un 3,0 % en peso a aproximadamente un 6,5 % en peso de unidades derivadas del etileno.

35 7. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene una MFR de aproximadamente 3,0 g/10 min a aproximadamente 5,0 g/10 min.

8. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero elastomérico (B) es un copolímero de etileno/propileno que comprende de aproximadamente un 55 % en peso a aproximadamente un 65 % en peso de unidades derivadas del etileno.

40 9. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una fase continua (A) con un PI de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,0; y de aproximadamente un 7,0 % en peso a aproximadamente un 9,0 % en peso de polímero elastomérico (B) que comprende un copolímero de etileno/propileno, comprendiendo la composición de copolímero de aproximadamente un 3,8 % en peso a aproximadamente un 5,9 % en peso de etileno total (Et).

45 10. La composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero es una composición de copolímero nucleado.

11. Una lámina que comprende el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1.

12. Un artículo termoformado que comprende:

la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1.

50 13. El artículo termoformado de acuerdo con la reivindicación 12, seleccionándose el artículo termoformado de entre el grupo que consiste en una lámina, un recipiente, un vaso, y combinaciones de los mismos.

14. Un recipiente termoformado que comprende:

5 la composición de copolímero de propileno resistente al impacto multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo el recipiente termoformado una resistencia a la compresión de carga superior, medida usando un Instron 5500 con una celda de carga capaz de medir de 0 a 444,82 N de fuerza a un desplazamiento de 2,54-5,08 cm, al menos un 10 % mayor que la resistencia a la compresión de carga superior, medida del mismo modo, de un segundo recipiente termoformado compuesto por un copolímero de propileno resistente al impacto multimodal que comprende el componente (B) y que tiene la misma MFR que el copolímero de propileno resistente al impacto multimodal, estando los recipientes termoformados bajo condiciones estándar.

15. El recipiente termoformado de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el recipiente termoformado es un vaso.

10

Figura 1

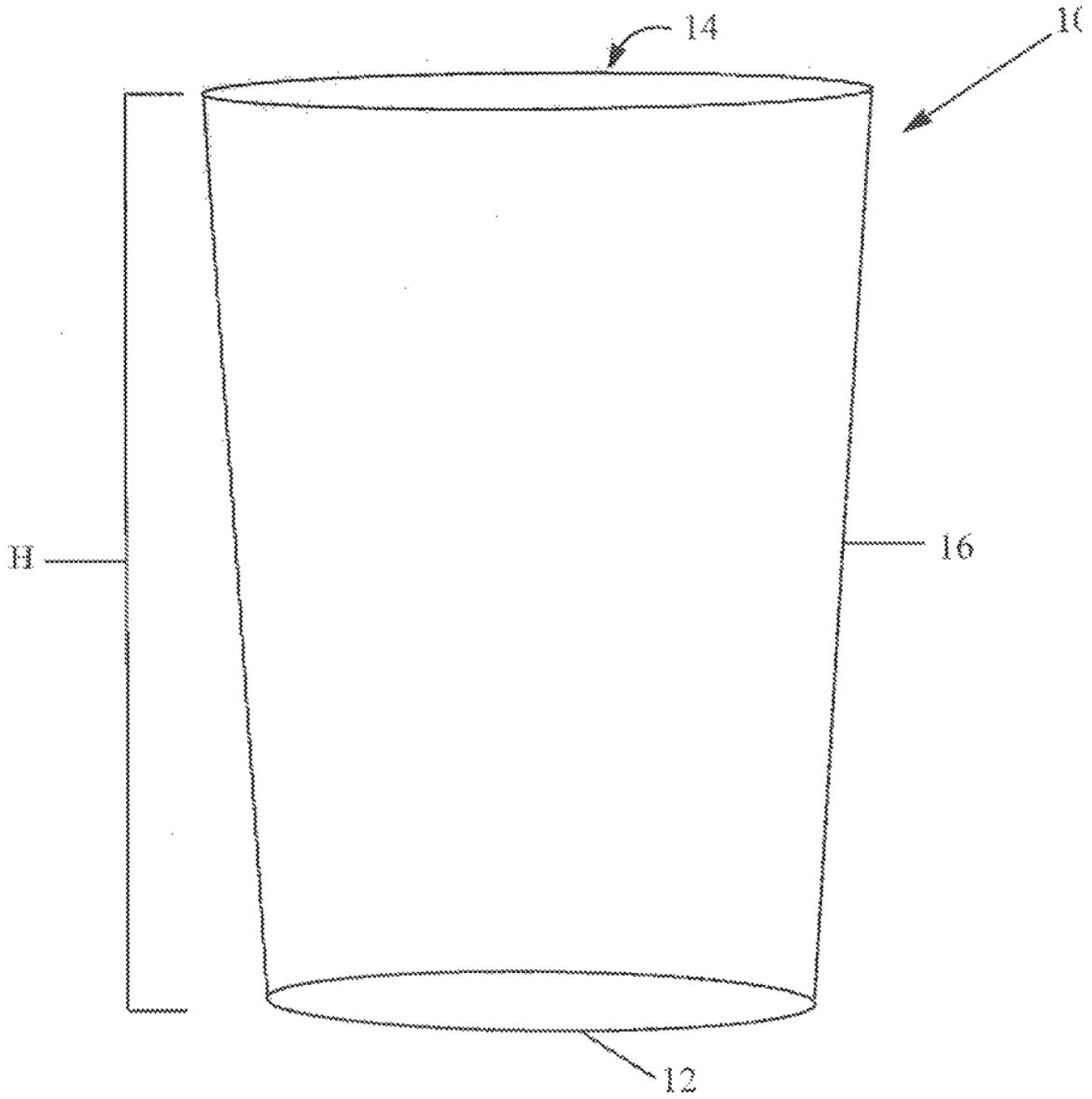


Figura 2

