

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 097**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

B29C 47/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/US2014/027625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14152692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14767840 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2970516**

54 Título: **Resinas de polímero de propileno**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361791986 P

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

23.11.2018

73 Titular/es:

**BRASKEM AMERICA, INC. (100.0%)
1735 Market Street 28th Floor
Philadelphia, PA 19103-7583, US**

72 Inventor/es:

**MILLER MCLOUGHLIN, KIMBERLY;
PERATT, RODNEY;
MEVERDEN, CRAIG y
STEPHANS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 691 097 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).

DESCRIPCION

Resinas de polímero de propileno

Antecedentes

5 Los materiales poliméricos sintéticos, tales como resinas de polímeros a base de propileno se utilizan ampliamente en la producción de materiales a granel, tales como láminas poliméricas, películas y gránulos, que se utilizan para la fabricación de productos de uso final, tales como dispositivos médicos y envases de productos. Muchas industrias, tales como la industria del embalaje y de los envases, utilizan materiales de polímeros a base de propileno como láminas termoplásticas, películas y gránulos en varios procesos de fabricación, tales como extrusión, moldeo en caliente, y moldeo por inyección, para crear una variedad de productos, El documento US 2012/0288656 describe un artículo que comprende una composición de polipropileno, en el que el artículo se prepara por medio de extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, o moldeo en caliente.

Campo técnico

15 Esta memoria descriptiva se refiere, en general, a resinas de polímeros a base de propileno que tienen propiedades mejoradas, tales como, por ejemplo, resistencia al pandeo y adelgazamiento de cizallamiento en procesos de moldeo en caliente. Esta memoria descriptiva se refiere, en general, a composiciones que comprenden resinas de polímeros a base de propileno y a procesos para la producción y utilización de resinas de polímeros a base de propileno.

20 Los polímeros descritos aquí tienen una frecuencia inicial para adelgazamiento de cizallamiento mucho menor que los polímeros a base de propileno estándar. Por lo tanto, los polímeros demuestran procesabilidad mejorada durante la etapa de extrusión de moldeo en caliente u otros procesos para producen paquetes o envases. Los polímeros descritos aquí fluyen fácilmente bajo presión más baja que la usar y requieren sustancialmente menos energía para proceso.

Sumario

25 Se describe una resina de polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 1. Se describe una lámina extruida que comprende una resina de polímero de propileno de acuerdo con la reivindicación 7. Las reivindicaciones dependientes se refieren a formas de realización.

En una forma de realización no-limitativa, una resina de polímero de propileno comprende un contenido soluble en xileno mayor que 2, y un contenido en mesopentadas en la fracción insoluble en xileno mayor que 93,5. Un artículo de fabricación puede comprender la resina de polímero de propileno.

30 En otra forma de realización no-limitativa, una composición comprende una resina de polímero de propileno. La resina de polímero de propileno tiene un índice de fluidez mayor que 0,4 gramos por 10 minutos, M_w/M_n mayor que 5,5, M_z/M_n mayor que 20, una frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento, $1/K$, menor que 1.2 s^{-1} , donde K es una constante del modelo de Cross, una resistencia de la colada mayor que 15 cN a 190°C , un contenido soluble en xileno mayor que 2, y un contenido mesopentadas en la fracción insoluble en xileno mayor que 93,5% mmmm.

40 En otra forma de realización no-limitativa, un proceso de moldeo en caliente comprende extruir una lámina. La lámina comprende una resina de polímero de propileno. La resina de polímero de propileno tiene un índice de fluidez mayor que 0,4 gramos por 10 minutos, M_w/M_n mayor que 5,5, M_z/M_n mayor que 20, una frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento, $1/K$, menor que 1.2 s^{-1} , donde K es una constante del modelo de Cross, una resistencia de la colada mayor que 15 cN a 190°C , un contenido soluble en xileno mayor que 2, y un contenido en mesopentadas en la fracción insoluble en xileno mayor que 93,5% mmmm.

45 En otra forma de realización no-limitativa, se calienta una lámina extruida hasta una temperatura de al menos 290°C . La lámina se posiciona sobre un molde de vacío. Se aplica una presión de vacío de 2.241,0 kilopascales (325,0 libras por pulgada cuadrada) o menos a la lámina para introducir la lámina en el molde, moldeando en caliente de esta manera un artículos en la forma del molde.

Se entiende que la invención descubierta y descrita en esta memoria descriptiva no está limitada a las formas de realización resumidas en este sumario.

Descripción

50 Se describen y se ilustran varias formas de realización en esta memoria descriptiva para proporcionan una comprensión general de la composición, propiedades y uso de las composiciones de polímero de propileno descubiertas. Se entiende que las varias formas de realización descritas e ilustradas en esta memoria descriptiva son no-limitativas y no-exhaustivas. Por lo tanto, la invención no está limitada por la descripción de las varias formas de realización no-limitativas y no-exhaustivas descritas en esta memoria descriptivas. Los rasgos y características descritas en conexión con varias formas de realización se pueden combinar con los rasgos y características de otras

formas de realización. Tales modificaciones y variaciones están destinadas para ser incluidas dentro del alcance de esta memoria descriptiva. En esta memoria descriptiva, salvo donde se indique otra cosa, todos los parámetros numéricos deben entenderse precedidos y modificados en todos los casos por el término "aproximadamente", en los que los parámetros numéricos poseen la característica de variabilidad inherente de las técnicas de medición subyacentes utilizadas para determinar el valor numérico del parámetro. Al menos, y no como un intento de limitar el alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico descrito en esta memoria descriptiva debería interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos presentados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

Además, cualquier rango numérico enumerado en esta memoria descriptiva está destinado para incluir todos los sub-rangos de la misma precisión numérica incluidos en el rango presentado. Por ejemplo, un rango de "1,0 a 10,0" está destinado a incluir todos los sub-rangos entre (e inclusive) el valor mínimo presentado de 1,0 y el valor máximo presentado de 10,0, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1,0 y un valor máximo igual o menor que 10,0, tal como, por ejemplo, 2,4 a 7,6. Cualquier limitación numérica máxima presentada en esta memoria descriptiva está destinada a incluir todas las limitaciones numéricas inferiores incluidas aquí y cualquier limitación numérica mínima presentada en esta memoria descriptiva está destinada a incluir todas las limitaciones numéricas superiores incluidas allí.

Los artículos gramaticales "uno", "una", "el" y "la", cuando se utilizan en esta memoria descriptiva, están destinados a incluir "al menos uno" o "uno o más", si no se indica otra cosa. Por lo tanto, los artículos se utilizan en esta memoria descriptiva para referirse a uno o más de uno (es decir, a "al menos uno") de los objetos gramaticales del artículo. A modo de ejemplo, "un componente" significa uno o más componentes y, por lo tanto, posiblemente se contempla más de un componente y se puede emplear o utilizar en una implementación de las formas de realización descritas. Además, el uso de un sustantivo en singular incluye el plural, y el uso de un sustantivo en plural incluye el singular, a no ser que el contexto del uso requiera otra cosa.

Las siguientes definiciones y métodos analíticos se utilizan en esta memoria descriptiva.

El término "polímero", cuando se utiliza aquí, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de un tipo diferentes. El término genérico polímero comprende el término "homopolímero", empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero; "copolímero" que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes; y mezclas de polímeros, que se refieren a composiciones que comprenden dos o más polímeros que tienen diferentes estructuras poliméricas.

"Polímero de propileno" cuando se utiliza aquí, deberá significar, polímero que comprende más de 50 % en peso por molécula de unidades monoméricas derivadas de monómero de propileno. Éste incluye homopolímeros o copolímeros de polipropileno (que significan unidades derivadas de dos o más comonómeros), así como mezclas de polímeros, donde polipropileno es la fase de la matriz de la mezcla. "Resina de polímero de propileno", cuando se utiliza aquí, deberá significar una masa macroscópica de material que comprende una pluralidad de moléculas de polímero de propileno, en oposición a moléculas de polímero macroscópicas individuales.

Cuando se utiliza aquí, el término "alfa-olefina" o " α -olefina" incluye alquenos que tienen un enlace doble carbono-carbono entre el primero y el segundo átomos de carbono. Ejemplos de alfa-olefinas incluyen, pero no están limitados a etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, and 1-dodeceno, incluyendo combinaciones de cualquiera de ellos.

Cuando se usa aquí, "índice de fluidez" (también referido como "MFR") se determina de acuerdo con ASTM D1238-10 (230°C, 2.16 kg): Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. Los índices de fluidez se indican en unidades de gramos por 10 minutos (g/10min) o decigramos por minuto (dg/min).

Cuando se utiliza aquí, "meso pentadas" se refiere a cinco grupos metilo sucesivos localizados sobre el mismo lado del plano de la cadena de carbono-carbono en una molécula de polímero de propileno (mmmm, donde "m" representa una meso díada, es decir, dos grupos metilo sucesivos localizados sobre el mismo lado del plano de la cadena de carbono-carbono). Cuando se utiliza aquí, "contenido en meso pensada" se refiere al porcentaje de unidades de meso pentada (mmmm) en resinas de polímero de propileno como se miden a partir de señales de grupos metilo en espectros ^{13}C -RMN de acuerdo con el método descrito en Zambelli et al., *Macromolecules*, 6, 925 (1973), en el que la medición de espectros ^{13}C -RMN se realiza de acuerdo con el método de atribución de pico descrito en Zambelli et al., *Macromolecules*, 8, 687 (1975). Un contenido en meso pentadas de 100 % corresponde a una resina de polímero completamente isotáctica y cuanto más se aproxima el contenido en meso pentadas a 100 %, mayor es la estereo regularidad (es decir, isotacticidad) de la resina de polímero.

Cuando se utiliza aquí, " M_w/M_n " se refiere a la relación entre la masa molecular media en peso y la masa molecular media numérica de una resina de polímero. " M_w/M_n " se conoce también como el índice de polidispersidad (PDI) de una resina de polímero, y es una medida de la distribución del peso molecular de la resina. " M_z/M_n " se refiere a la relación entre la masa molecular media-z y la masa molecular media numérica de una resina de polímero. " M_z/M_n " es una medida de la distribución del peso molecular de una resina de polímero. " M_z/M_w " se refiere a la relación de la masa molecular media-z y la masa molecular media en peso de una resina de polímero. " M_z/M_w " es una medida de

la distribución del peso molecular de una resina de polímero. Las distribuciones del peso molecular de una resina de polímero se pueden determinar utilizando métodos tales como cromatografía de exclusión de tamaño a alta temperatura (HSEC).

5 Cuando se utiliza aquí, “solubles en xileno” se refiere a la fracción o porcentaje en peso de una resina de polímero que es soluble en disolvente de xileno medido de acuerdo con ASTM D5492-10: Standard Test Method for Determination of Xylene Solubles in Propylene Plastics.

10 Cuando se utiliza aquí “pandeo de la lámina” se define como la diferencia en altura entre los bordes soportados de la lámina y el centro de una lámina extruida, donde la lámina está soportada en los bordes por abrazaderas que la constriñen a medida que avanza a lo largo de carriles fijos. El pandeo de la lámina es un problema en procesos de moldeo en caliente. Cuando se calientan láminas a temperaturas adecuadas para la moldeo, se pueden pandear en el centro. Esto puede crear un problema debido a que la lámina tiene el potencial de pandearse contra y en contacto con los elementos calefactores en un horno de moldeo en caliente, que puede encender el material de lámina.

15 Cuando se utiliza aquí, “pandeo por unidad de área” o “pandeo por área unitaria” se define como pandeo en pulgadas dividido por el producto del espesor de la lámina y la anchura de la lámina cuando es extruida desde un troquel.

Cuando se utiliza aquí, “adelgazamiento de cizallamiento” se demuestra, en general, por tensión oscilatoria para mostrar que la viscosidad se reduce a medida que se incrementa la frecuencia de la tensión aplicada.

20 El moldeo en caliente es un proceso que comprende calentar un material termoplástico hasta una temperatura manipulable, típicamente ligeramente por debajo de la temperatura del punto de fundición del material y entonces moldear en vacío o a presión el material en una forma deseada en un molde. Los procesos de moldeo en caliente se pueden utilizar para producir artículos, tales como, por ejemplo, copas de beber, envases de almacenamiento, y similares a partir de resinas de polímero de propileno extruidas.

25 Durante la etapa de calentamiento, es muy deseable alcanzar una distribución uniforme de la temperatura a través de la lámina o película de material termoplástico para conseguir una distribución más uniforme del material en la pieza a producir. Sin embargo, el calentamiento del material termoplástico tiende a causar que el material se combe bajo la influencia de la gravedad. Esta tendencia se conoce como pandeo por moldeo en caliente. La extensión del pandeo por moldeo en caliente es un parámetro importante, ya que controla la “ventana de operación” para el proceso de moldeo en caliente. En otras palabras, la tendencia del material termoplástico al pandeo cuando se calienta limita el tiempo disponible para conseguir una distribución uniforme de la temperatura a través de la lámina y, por lo tanto, limita la ventana de tiempo/temperatura de operación.

30 La incorporación de moléculas de polímero de alto peso molecular en las resinas de polímero de propileno es una manera de mejorar la resistencia al pandeo por moldeo en caliente. Sin embargo, la incorporación de moléculas de polímero de alto peso molecular puede causar un incremento en la viscosidad de la colada y una reducción del índice de fluidez, que puede resultar en resinas que son incompatibles con el equipo de moldeo en caliente, especialmente equipo de moldeo en caliente a escala industrial y comercial. Por ejemplo, la incorporación de moléculas de polímero de alto peso molecular en resinas de polímero de propileno puede resultar en índices de fluidez de aproximadamente 1 g/lOmin que, incluso con distribuciones amplias del peso molecular y propiedades tixotrópicas de adelgazamiento de cizallamiento, no permite el procesamiento de la coladas a tasas comerciales. Esto es así debido a que las operaciones de moldeo en caliente requieren a menudo una velocidad mínima de extrusión de la colada para producir las láminas y películas de polímero de propileno a formar.

35 Las resinas de polímero de propileno con alta isotacticidad exhiben también resistencia mejorada al pandeo por moldeo en caliente. Las resinas de polímero de propileno isotácticas son generalmente polímeros altamente cristalinos caracterizados por estereo regularidad de la cadena de polímero. La estructura de las resinas de propileno isotácticas se caracterizan en términos del grupo metilo fijado a los átomos de carbono terciario de las unidades sucesivas de monómero de propileno que se encuentran en el mismo lado del plano de la cadena principal de carbono-carbono del polímero. Es decir, que los grupos metilo se caracterizan por que están colocados por encima o por debajo del plano de la cadena de polímero. El contenido en mesopentadas es una medida de isotacticidad.

40 En contraste con la estructura isotáctica, las moléculas de polímero de propileno sindiotáctico son aquéllas en las que los grupos metilo fijados a los átomos de carbono terciario de unidades monoméricas sucesivas en la cadena de polímero se encuentran sobre lados alternos del plano del polímero. Los polímeros sindiotácticos son semicristalinos y, como los polímeros isotácticos cristalinos, son insolubles en disolvente xileno. La cristalinidad y la semicristalinidad distinguen ambos polímeros sindiotácticos e isotácticos de un polímero atáctico, que es no-cristalino y altamente soluble en disolvente xileno. Un polímero atáctico no exhibe un orden regular de configuraciones de unidades repetitivas en la cadena de polímero y forma un producto amorfo.

45 El pandeo se puede reducir a una temperatura de procesamiento dada proporcionando una resina de polímero con cristalinidad más alta. Sin embargo, las resinas de polímero con alta cristalinidad pueden requerir temperaturas de procesamiento más altas y fuerza mayor para procesar la resina de polímero y formar artículos. Por lo tanto, las

resinas de polímeros con alta cristalinidad se han limitado a ventanas de procesos estrechas, lo que es un inconveniente. La resina de polímero de propileno inventiva descrita en esta memoria descriptiva, sin embargo, proporciona la ventaja de una combinación de alta cristalinidad y resistencia más alta del material, pero con fuerzas de moldeo reducidas que son menores que las fuerzas de moldeo requeridas por polímeros típicos altamente cristalinos.

Más específicamente, aunque las resinas de polímero de propileno con alta isotacticidad y cristalinidad pueden mejorar la resistencia al pandeo por moldeo en caliente incrementando la rigidez de láminas o películas que comprenden tales resinas, estas propiedades pueden incrementar también las temperaturas y la fuerza de estiramiento en vacío necesarias para moldear en caliente efectivamente una lámina o película del material. Esto puede estrechar de manera indeseable las condiciones de procesamiento, en las que tales resinas se pueden fundir, extruir y/o moldear en caliente.

Las varias formas de realización descritas en esta memoria descriptiva proporcionan composiciones, láminas y películas que comprende una resina de polímero de propileno que exhibe resistencia incrementada a pandeo por moldeo en caliente, manteniendo al mismo tiempo buena procesabilidad de la colada y capacidad de moldeo en caliente industrial/comercial. La resina de polímero de propileno comprende una combinación de alta cristalinidad, distribución amplia del peso molecular, y alta isotacticidad, que proporcionan resistencia mejorada al pandeo por moldeo en caliente. La resina de polímero de propileno posee también propiedades tixotrópicas de adelgazamiento con cizallamiento que proporcionan procesabilidad de la colada y eficiencia de la extrusión. La resina de polímero de propileno demuestra sinergia inesperada entre características que incluyen alta cristalinidad, distribución amplia del peso molecular, alta isotacticidad y comportamiento tixotrópico, que se combinan para proporcionar una resistencia excelente al pandeo sin requerir fuerza de estiramiento en vacío incrementada para el moldeo en caliente u otra fuerza de procesamiento.

En una forma de realización, la resina de polímero de propileno se puede extruir en una lámina que tiene una anchura de al menos 58 cm y un espesor de al menos 0,0012 metros (0,047 pulgadas). La lámina exhibe un pandeo por área unitaria menor que o igual a 0,011 metros (0,42 pulgadas) de pandeo / 0,0006 metros (1 pulgada) cuadrada cuando se asegura en una orientación horizontal y se calienta a una temperatura de al menos 300°C.

En otra forma de realización, la resina de polímero de propileno puede extruirse en una lámina que tiene una anchura de al menos 58 cm y espesor de al menos 0,0014 metros (0,055 pulgadas). La lámina exhibe un pandeo por unidad de área menor que o igual a 0,011 metros (0,42 pulgadas) de pandeo / 0,0006 metros (1 pulgada) cuadrada cuando se asegura en una orientación horizontal y se calienta a una temperatura de al menos 295°C.

En otra forma de realización, la resina de polímero de propileno puede extruirse en una lámina que tiene una anchura de al menos 58 cm y espesor de al menos 0,0019 metros (0,073 pulgadas). La lámina exhibe un pandeo por unidad de área menor que o igual a 0,011 metros (0,42 pulgadas) de pandeo / 0,0006 metros (1 pulgada) cuadrada cuando se asegura en una orientación horizontal y se calienta a una temperatura de al menos 295°C.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por procesabilidad excelente de la colada medida como un índice de fluidez mayor que o igual a 0,4 g/10min o, en varias formas de realización mayor que o igual a 0,50 g/10min, 1,00 g/10min, 2,25 g/10min, 2,50 g/10min, 2,75 g/10min, 3,00 g/10min, 3,25 g/10min, 3,50 g/10min, 3,75 g/10min, 4,00 g/10min, 4,25 g/10min, 4,50 g/10min, 4,75 g/10min, 5,00 g/10min, o 6 g/10min.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por alta isotacticidad medida como un contenido en meso pentadas (% mmmm) mayor que o igual a 93,5% a partir de espectros ¹³C-RMN de acuerdo con métodos descritos en Zambelli et al., *Macromolecules*, 6, 925 (1973) y Zambelli et al., *Macromolecules*, 8, 687 (1975). En varias formas de realización, la resina de polímero de propileno se puede caracterizar un contenido en meso pentadas mayor que o igual a 93,5%, 94,0%, 94,5%, 95,0%, 95,5%, 96,0%, 96,5%, 97,0%, 97,5%, o 98,0%.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por un contenido soluble en xileno moderadamente alto, medido como solubles en xileno mayor que o igual a 2,0% de acuerdo con ASTM D5492-10. En varias formas de realización, la resina de polímero de propileno se puede caracterizar por solubles en xileno mayores que o iguales a 2%, 3%, 4%, 5%, o 6%. Para determinar los solubles en xileno, se disuelve la resina de polímero en xileno hirviendo y entonces se refrigera la solución a 25°C, que resulta en la precipitación de la porción cristalina de la resina. Los solubles en xileno son la porción de la cantidad original que permanece soluble en el xileno frío.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por una distribución amplia del peso molecular medida como M_w/M_n , M_z/M_n , y/o M_z/M_n utilizando métodos tales como cromatografía de exclusión de tamaño a alta temperatura (HSEC).

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por valores M_w/M_n mayores que o iguales a 5,5, o en varias formas de realización mayores que o iguales a 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0 ó 9,0. La resina de polímero de propileno se puede caracterizar valores M_z/M_n mayores que o iguales a 15, o en varias formas de realización, mayores que o iguales a 20, 25, 30 ó 35. La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por valores M_z/M_n mayores que o iguales a 3,5, o en varias formas de realización, mayores que o iguales a 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,5, o 5,0.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por parámetros del modelo de Cross (K, n, y η_0) determinados a partir de mediciones de la viscosidad dinámica. El modelo de Cross para el adelgazamiento de cizallamiento (M.M. Cross, "Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems," J. Colloid Sci. 20, 417-437 (1965),) se refiere a datos de la viscosidad dinámica (η) y de la frecuencia (ω) medidos utilizando un viscosímetro de placa paralela en un ensayo de oscilación, por ejemplo ASTM D4440-08: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology. Un ensayo de oscilación se realiza a una temperatura y un porcentaje de tensión preajustados, y se aplica una tensión sinusoidal de frecuencia (ω) creciente a una muestra fundida y se mide la viscosidad dinámica (η) inducida como una función de la frecuencia. Los parámetros (η y ω) medidos se adaptan a la ecuación del modelo de Cross:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (K\omega^{1-n})}$$

En el modelo de Cross, η_0 es la viscosidad a cero cizallamiento (determinada por extrapolación a cero frecuencia), y los valores K y n son parámetros constantes determinando ajustando los datos. Los parámetros K (segundos) y n (dimensiones) en el modelo de Cross describen el comportamiento del material de adelgazamiento de cizallamiento. La frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento es $1/K(s^{-1})$ y el grado de adelgazamiento de cizallamiento de se da por (1-n). A medida que (1-n) se aproxima a cero, el comportamiento de Newtoniano (viscosidad independiente del índice de cizallamiento). A medida que (1-n) se aproxima a uno, el material exhibe más adelgazamiento de cizallamiento (respuesta más fuerte de viscosidad a índice de cizallamiento). En general, a medida que se incrementa el índice de fluidez, se reduce el comportamiento de adelgazamiento de cizallamiento y se incrementa la frecuencia inicial para adelgazamiento de cizallamiento.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por parámetros del modelo de Cross (K, n, y η_0) determinados a partir de mediciones de la viscosidad dinámica realizadas de acuerdo con ASTM D4440-08 y 200°C y 5% de tensión. Por ejemplo, la resina de polímero de propileno se puede caracterizar por valores K mayores que o iguales a 1,0 segundo, o en varias formas de realización, mayores que o iguales a 1,2, 1,5, 1,7, 1,9, o 2,0 segundos (es decir, valores $1/K$ menores que o iguales a $1,0 s^{-1}$, o en varias formas de realización, menores que o iguales a 0,83, 0,67, 0,59, 0,53 ó $0,50 s^{-1}$). La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por valores $1/K$ menores que o iguales a $1,0 s^{-1}$, o en varias formas de realización, menores que o iguales a 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,60 ó $0,55 s^{-1}$. La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por valores n menores que o iguales a 0,35, o en varias formas de realización, menores que o iguales a 0,30 ó 0,25. La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por valores η_0 (η_{0a}) mayores que o iguales a 10.000 Pa-s, o en varias formas de realización, mayores que o iguales a 10.500; 20.000; 25.000; o 30.000 Pa-s.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por una resistencia de la colada a 190 °C mayor que o igual a 15 cN, o en varias formas de realización, mayor que o igual a 20, 25, 35, 50, 75, 90, 100, o 115 cN. La resistencia de la colada es una propiedad de una colada de polímero que indica la capacidad para resistir la fuerza de estiramiento sin romperse. La resistencia de la colada se puede medir, por ejemplo, utilizando un reómetro Gottfert Rheotens y un dispositivo de ensayo de la resistencia de la colada.

La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por cualquier combinación de las propiedades del material y parámetros de caracterización descritos anteriormente. Incluyendo cualquier combinación o sub-combinación de índice de fluidez ($\geq 0,4 g/10 min.$), contenido en meso pentadas ($\geq 93,5\%$ mmmm), contenido soluble en xileno ($\geq 2,0\%$), M_w/M_n ($\geq 5,5$), M_z/M_n (≥ 20), M_z/M_w ($\geq 3,5$), valores del modelo de Cross K ($\geq 1,0$), valores del modelo de Cross $1/K$ ($\leq 1,0$), valores del modelo de Cross n ($\leq 0,35$), valores del modelo de Cross η_0 ($\geq 10.000 Pa-s$) (donde los parámetros del modelo de Cross se determinan a partir de mediciones a 200°C y 5% de tensión), y resistencia de la colada a 190 °C ($\geq 15 cN$). La resina de polímero de propileno se puede caracterizar por cualquier combinación o sub-combinación de las propiedades del material y de los parámetros de caracterización en los valores umbrales especificados o valores umbrales mayores o menores, como sea aplicable.

En varias formas de realización, la resina de polímero de propileno puede comprender un homopolímero de polipropileno lineal. En varias formas de realización, la resina de polímero de propileno puede comprender un copolímero de propileno/ α -olefina, sólo o en combinación con un homopolímero de polipropileno. Por ejemplo, en varias formas de realización, la resina de polímero de propileno se puede derivar de monómeros de propileno y opcionalmente de aproximadamente 0,0 a 6,0 por ciento en mol de una o más α -olefinas distintas a propileno, tales como etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, y/o 1-dodeceno. En formas de realización, en las que la resina de polímero de propileno comprende dos o más tipos de polímeros (por ejemplo, un homopolímero de polipropileno lineal y un copolímero de propileno/ α -olefina), las resinas pueden producirse combinando en la colada los componentes de polímeros individuales. De manera alternativa, de acuerdo con varias formas de realización, las resinas que comprenden dos o más tipos de polímeros pueden fabricarse utilizando un proceso en-reactor, que puede efectuarse polimerizando el/los monómero/s (propileno, por ejemplo) de un primer componente polímero en un primer reactor en la presencia de un catalizador de polimerización y transfiriendo el componente polímero resultante desde el primer reactor a un segundo reactor (o

cambiando la alimentación a un reactor individual en un proceso del tipo por lotes, por ejemplo), donde los monómeros que comprenden un segundo componente polímero son polimerizados en la presencia del primer componente polímero.

5 La resina de polímero de propileno obtenida a partir de un reactor o reactores de producción se puede mezclar con otros varios componentes incluyendo otros polímeros. Se pueden incorporar una variedad de aditivos en la resina de polímero de propileno para varias finalidades. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizadores, antioxidantes (por ejemplo fenoles impedidos tales como Irganox™ 1010 de la BASF Corporation), fosfitos (por ejemplo, Irgafos™ 168 de la BASF Corporation), aditivos adhesivos (por ejemplo, poliisobutileno), adyuvantes de procesamiento poliméricos (tales como Dynamar™5911 de 3M Corporation o Silquest™ PA-1 de Momentive Performance Materials), sustancias de relleno, colorantes, aclaradores (por ejemplo, Millad 3988i y Millad NX8000 de Milliken & Co.), agentes antibloqueo, secuestrantes de ácidos, ceras, antimicrobios, estabilizadores UV, agentes de nucleación (por ejemplo, NA-11 de Amfine Corporation), blanqueadores ópticos, y agentes antiestáticos. Aditivos tales como aditivos estabilizadores y aditivos de transferencia de calor se pueden mezclar con la resina de propileno por coextrusión, por ejemplo.

15 En varias formas de realización, la resina de polímero de propileno se puede combinar o mezclar de otra manera con otros varios componentes y aditivos para la producción de materiales compuestos de plástico. Los materiales compuestos de plástico de polipropileno, que comprenden la resina de polímero de propileno descrita en esta memoria descriptiva se pueden utilizar en varias aplicaciones, tales como, por ejemplo, moldeo por inyección de partes de automóviles.

20 La resina de polímero de propileno (con o sin aditivos) puede utilizarse para la producción de láminas o películas extruidas, tales como, por ejemplo, láminas o películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP). Las láminas o películas de polipropileno orientadas biaxialmente que comprenden la resina de polímero de polipropileno descrita en esta memoria descriptiva se pueden fabricar extruyendo la resina o co-extruyendo la resina con otros componentes y/o aditivos y estirando la lámina/película extruida en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de la máquina. Las láminas o películas de polipropileno orientadas biaxialmente se pueden utilizar en varias aplicaciones, tales como, por ejemplo, como material de embalaje para envasar productos, tales como alimentos.

25 En general, la película de BOPP puede estar provista con resistencia a la tracción incrementada utilizando una resina de polímero con cristalinidad más alta. Sin embargo, las resinas de polímero con alta cristalinidad requieren una fuerza mayor para estirar el material y para deformar una película a una temperatura de procesamiento dada. Típicamente, las resinas de polímero de alta cristalinidad deben procesarse a temperaturas de estiramiento más altas para salvar esta limitación. Por lo tanto, las resinas de polímero con alta cristalinidad han sido limitadas a equipo de proceso que o bien pueden operar a alta temperatura o proporcionar altas fuerzas de estiramiento a temperaturas (estándar) más bajas. Las resinas de polímero de propileno inventivas descritas en esta memoria descriptiva proporcionan la ventaja de resistencia a la tracción más alta a temperaturas de estiramiento más bajas que la exhibida por resinas de polipropileno típicas de alta cristalinidad.

30 La resina de polímero de propileno (con o sin aditivos) se puede utilizar para la producción de láminas o películas extruidas, tales como, por ejemplo, películas sopladas. Las películas sopladas que comprenden la resina de polímero de propileno descritas en esta memoria descriptiva se pueden fabricar extruyendo la resina o co-extruyendo la resina con otros componentes y/o aditivos y estirando la lámina/película extruida expandiéndola verticalmente utilizando una columna de aire refrigerado. Las películas sopladas se pueden usar en varias aplicaciones, tales como, por ejemplo, como un material de envase para envasar productos tales como alimentos.

35 La resina de polímero de propileno (con o sin aditivos) se puede utilizar también para la producción de artículos moldeados en caliente, tales como, por ejemplo, copas, envases, moldes de envase, componentes de automóviles, y dispositivos médicos.

40 Los artículos moldeados en caliente fabricados con la resina de polímero de propileno se pueden caracterizar por alta rigidez y resistencia. Por ejemplo, la resina de polímero de propileno se puede utilizar para producir una copa moldeada en caliente caracterizada por alta capacidad de carga mayor que o igual a (es decir, al menos) 551,6 kilopascuales (80,0 libras por pulgada cuadrada). La alta resistencia a la carga es la cantidad de fuerza de compresión que un artículo moldeado puede resistir sin aplastarse cuando se oprime entre dos placas en un instrumento de ensayo físico estándar, tales como los disponibles de Instron y MTS.

45 [0053] En varias formas de realización, un proceso de moldeo en caliente comprende extruir una lámina que comprende la resina de polímero de propileno y moldear el caliente la lámina extruida en la forma de un artículo. El moldeo en caliente de productos de calibre relativamente fino comprende o bien alimentar lámina de resina de polímero de propileno desde un rollo o directamente desde una extrusionadora de troquel de ranura a un aparato de moldeo en caliente que comprende un molde de vacío. La lámina de resina de polímero de propileno se puede calentar a una temperatura de moldeo y se puede posicionar en una estación de moldeo que comprende un molde de vacío. Una caja de presión se cierra sobre la lámina caliente y se puede aplicar un vacío para eliminar el aire atrapado y estirar la lámina caliente sobre o dentro del molde para moldear la resina de polímero de propileno en la

forma detallada en el molde. Después del ciclo de moldeo, se puede activar una ráfaga de contra presión de aire desde el lado de vacío del molde para romper el vacío y asistir a la retirada o extracción del artículo moldeado fuera del molde (es decir, una eyección con aire). La lámina moldeada en caliente que comprende los artículos moldeados puede indexarse a una estación de corte en la misma máquina o en una máquina diferente, donde una cuchilla o estampa corta las partes desde la cinta de lámina remanente.

La resina de polímero de propileno extruida en lámina puede tener un índice de fluidez mayor que o igual a 1,0 gramo por 10 minutos, M_w/M_n mayor que 5,5, M_z/M_n mayor que 20, una frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento, $1K$, menor que $1,2 \text{ s}^{-1}$, donde K es una constante del modelo de Cross, una resistencia de la colada de 15 cN a 190°C , un contenido de solubles en xileno mayor que 2, y un contenido en mesopentadas en la fracción insoluble en xileno mayor que 93,5% mmmm. La lámina se puede calentar a una temperatura de al menos 290°C . La lámina caliente se puede posicionar sobre un molde a vacío. Se puede aplicar una presión de vacío (es decir, fuerza de estiramiento de moldeo en caliente) de 2,241.0 kilopascales (325.0 libras por pulgada cuadrada) o menos a la lámina para introducir la lámina en el molde, moldeando en caliente de esta manera un artículo en la forma del molde. En varias formas de realización, la lámina caliente se puede estirar para moldear en caliente un artículo con una presión de vacío menor que o igual a 2.068,4 KPa (300,0 psi), 1.723,7 KPa (250,0 psi), 1.379,0 KPa (200,0 psi), 1.034,2 KPa (150,0 psi), o 689,5 KPa (100,0 psi).

En varias formas de realización, una lámina extruida que comprende una resina de polímero de propileno y que tiene una anchura de al menos 55 cm y un espesor entre 0,0010 metros y 0,021 metros (0,04 y 0,85 pulgadas) se puede pandear menos que 0,011 metros (0.43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina y es calentada a una temperatura de al menos 290°C . Una lámina extruida que comprende una resina de polímero de propileno y que tiene una anchura de al menos 55 cm y un espesor entre 0,0010 metros y 0,013 metros (0,04 y 0,5 pulgadas) se puede pandear menos que 0,011 metros (0.43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina y es calentada a una temperatura de al menos 290°C , y cuando la lámina es forzada dentro de la calidad del molde, el moldeo requerido puede ser menor que o igual a 26,89 MPa (3900 psi) por 0,025 metros (pulgada) de espesor de lámina.

[0055] En varias formas de realización, una lámina extruida que comprende una resina de polímero de propileno y que tiene una anchura de al menos 55 cm y un espesor entre 0,01 metros y 0,02 metros (0,51 y 0,7 pulgadas) se puede pandear menos que 0,011 metros (0.43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina y es calentada a una temperatura de al menos 290°C , y cuando la lámina se fuerza dentro de una cavidad del molde, la fuerza de moldeo requerida puede ser menor que o igual a 35,16 MPa (5100 psi) por 0,025 metros (pulgada) de espesor de lámina. En algunas formas de realización, la fuerza de moldeo se puede aplicar a la superficie superior de la lámina. En varias formas de realización, una lámina extruida que comprende una resina de polímero de propileno y que tiene una anchura de al menos 55 cm y un espesor mayor que 0,018 metros (0,71 pulgadas) se puede pandear menos que 0,011 metros (0.43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina y es calentada a una temperatura de al menos 290°C , y cuando la lámina se fuerza dentro de una cavidad del molde, la fuerza de moldeo requerida puede ser menor que o igual a 30,33 MPa (4400 psi) por 0,025 metros (pulgada) de espesor de lámina. En algunas formas de realización, la fuerza de moldeo se puede aplicar a la superficie superior de la lámina.

La combinación de resistencia excelente al moldeo en caliente exhibida por la resina de polímero de propileno (menor que o igual a 5,1 cm (2.0 pulgadas)) y la fuerza de estiramiento baja de moldeo en caliente para formar láminas que comprenden la resina de polímero de propileno (menor que o igual a 2,241.0 KPa (325,0 psi)) es un resultado sorprendente e inesperado. La consecución de excelente resistencia al pandeo sin requerir fuerza incrementada de estiramiento de moldeo en caliente se considera resultado de una sinergia inesperada entre características, que incluyen alta cristalinidad, distribución amplia del peso molecular, alta isotacticidad y comportamiento tixotrópico de la resina de polímero de propileno.

Los ejemplos no-limitativos y no exhaustivos que siguen están destinados para describir varias formas de realización no-limitativas y no-exhaustivas sin restringir el alcance de las formas de realización descritas en esta memoria descriptiva.

EJEMPLOS

Ejemplos 1-5

Se produjo una serie de cuatro resinas de homopolímeros de polipropileno inventivas en una planta piloto utilizando catalizador Ziegler Natta. Las resinas fueron mezcladas fundidas en una extrusora de doble tornillo ZSK30 con 1500 ppm de anti-oxidante B215 (disponible en el mercado de varios proveedores, incluyendo Chemtura), 750 ppm de estearato de calcio y 600 ppm de un agente de nucleación, bajo la marca T1637N, disponible en el mercado de Amfine, y 500 ppm de and 500 ppm de glicidil monoestearato, disponible bajo la marcha GMS 40V. La extrusora fue accionada a la velocidad del tornillo de 325 rpm y la temperatura de fusión de 237°C , medida por termopar en la estampa.

5 Las resinas extrusionadas fueron ensayadas para ensayo de viscosidad cinámica en un viscómetros de placas paralelas, funcionando a 200°C con 5% de tensión como una función del índice de cizallamiento utilizando un ensayo de oscilación. En un ensayo de oscilación, se aplica una tensión sinusoidal de frecuencia creciente (ω) a una muestra fundida y se mide la viscosidad dinámica (η) inducida como una función de frecuencia. Un ejemplo de tal ensayo es ASTM D4440-08: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology.

Los datos de la viscosidad dinámica (η) y la frecuencia (ω) se ajustaron al modelo de Cross para adelgazamiento de cizallamiento (M.M. Cross, "Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems," J. Colloid Sci. 20, 417-437 (1965),):

10

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + (K\omega^{1-n})}$$

15 En el modelo de Cross, η_0 es la viscosidad a cero cizallamiento (determinada por extrapolación a cero frecuencia), y los valores K y n son parámetros constantes determinando ajustando los datos. La viscosidad compleja normalizada (η/η_0) fue representada como una función de la frecuencia de cizallamiento (ω) para las series de seis (6) resinas de homopolímero de polipropileno. Los parámetros constantes K y n en el modelo de Cross indican el comportamiento de adelgazamiento de cizallamiento. La frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento es 1/K y el grado de adelgazamiento de cizallamiento se da por (1-n). A medida que (1-n) se aproxima a cero, el comportamiento de Newtoniano (viscosidad independiente del índice de cizallamiento). A medida que (1-n) se aproxima a uno, el material exhibe más adelgazamiento de cizallamiento (respuesta más fuerte de viscosidad a índice de cizallamiento). En general, a medida que se incrementa el índice de fluidez, se reduce el comportamiento de adelgazamiento de cizallamiento y se incrementa la frecuencia inicial para adelgazamiento de cizallamiento.

20 Como se muestra en la Tabla 1, las resinas de polímero de propileno inventivas con índices de fluidez similares al ejemplo comparativo muestran adelgazamiento de cizallamiento a frecuencias mucho más bajas (0,69 s⁻¹ frente a 1,40 s⁻¹). La resina inventiva con índice de fluidez más alto (4,8) muestra también adelgazamiento de cizallamiento a frecuencia significativamente más baja que el ejemplo comparativo (0,82 s⁻¹ frente a 1,40 s⁻¹).

25

Tabla 1

	MFR	K(s)	1/(K s ⁻¹)	n	Eta _a (Pa·s) ^o	Mw/Mn	Mz/Mw	Mz/Mw	Fuerza de fusión @ 190°C, cN	% en peso, XS	% mmmm, XI
Ejemplo 1	1	1,7	0,59	0,27	30073	7,7	32	4,1	123	2,2	96,2
Ejemplo 2	1,3	1,6	0,62	0,28	24683	7,4	31	4,2	93	3,2	94,8
Ejemplo 3	2	1,5	0,69	0,30	19645	7,6	31	4,1	53	2,5	96,3
Ejemplo 4	4,8	1,2	0,82	0,35	10645	8,3	35	4,3	25	2,3	96,8
Ejemplo 5 (comparativo)	2,2	0,72	1,4	0,31	15119	4,4	13	3,0	8,5	1,5	96,6

- Las series de cuatro (4) resinas de polímeros de propileno inventivas fueron ensayadas también para resistencia de la colada utilizando un reómetro Rheotens disponible de Goettfert. Los gránulos de polímero fueron fundidos y forzados a través de una estampa a temperatura constante. La resistencia de la colada se tomó por dos rodillos de estiramiento montados debajo de la salida de la estampa, y la fuerza requerida para estirar la colada fundida de polímero se midió como una función del índice de estiramiento. La fuerza se indicó como “resistencia de la colada” en unidades de centi-Newtons (cN) en la Tabla 1. En general, la resistencia de la colada se reduce típicamente a medida que se incrementa la MFR del polímero. El ejemplo comparativo tiene una resistencia de la colada de 10 cN y MFR 2,2 dg/min. En comparación, los polímeros inventivos tienen una resistencia de la colada mucho más alta comparada con el ejemplo comparativo, incluso con valores MFR de hasta 4,8 dg/min.
- Las series de cuatro (4) resinas de polímeros de propileno inventivas fueron ensayadas también para distribución del peso molecular utilizando cromatografía de exclusión de tamaño a alta temperatura (HSEC) y para isotacticidad por resonancia magnética nuclear (RMN), medida como contenido en meso pentadas (% mmmm) de la fracción insoluble en xileno determinada de acuerdo con los métodos descritos en Zambelli et al., *Macromolecules*, 6, 925 (1973) y Zambelli et al., *Macromolecules*, 8, 687 (1975). Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 1.
- Como se muestra en la Tabla 1, las resinas de polímeros de propileno inventivas tienen distribuciones muy amplias del peso molecular, como se muestra por los valores de M_z/M_n más altos y de M_w/M_n más altos que los ejemplos comparativos. Los polímeros inventivos tienen también isotacticidad alta, como se define por el contenido en mesopentadas (% mmmm) de la fracción insoluble en xileno. Típicamente, los polímeros de propileno con alta isotacticidad exhiben concentraciones muy bajas de solubles en xileno. Los polímeros inventivos tienen % mmmm, XI mayor que 94,5% contenidos solubles en xileno mayores que 2%. El ejemplo de polímero inventivo con % mmmm mayor que 96,5% tiene 2,3% soluble en xileno. Para comparación, el polímero del ejemplo comparativo con % mmmm mayor que 96,5%, disponible en el mercado de Braskem bajo la marca F020HC2, tiene 1,5 soluble en xileno.

Examples 6-17:

- Las resinas de polímero inventivas fueron extruidas a través de un troquel de lámina para moldear láminas de 58 cm de anchura. Las láminas fueron transportadas sobre una pila de rodillos, luego soportadas en los bordes por carriles y avanzadas a través de un horno de convección para calentar las láminas a temperaturas adecuadas para el moldeo en caliente (moldeo). Después de salir del horno, las láminas calientes fueron avanzadas hasta una estación de moldeo, en la que se aplicó fuerza descendente por los llamados martinets fijados a servo motores. Uno de los martinets fue ajustado con un transductor de fuerza y sensor de localización. La fuerza descendente deformó las láminas calientes y las forzó dentro de moldea, proporcionando copas moldeadas. Durante el moldeo, y después de que se aplicó la fuerza descendente inicial, se aplicó una pequeña cantidad de presión de vacío en los moldes para eliminar el aire que, en otro caso, se habría atrapado en los moldes y para asegurar que los artículos moldeados adoptan las formas detalladas de los moldes.
- Las temperaturas de la lámina se midieron por un sensor de infrarrojos montado alrededor de las láminas entre la salida del horno y la estación de moldeo. Las temperaturas de las láminas se indican en la Tabla 2. La temperatura superior del horno indicada en la Tabla 2 es un valor de la temperatura de referencia, mantenida por controlador electrónico en el molde en caliente, que ajusta los calentadores dentro del horno en base a circuitos de regeneración de termopar.
- El pandeo de la lámina se define como diferencia en altura entre los bordes soportados de la lámina y el centro de una lámina. Como se ha indicado anteriormente, el pandeo de la lámina puede ser un problema en procesos de moldeo en caliente. Cuando las láminas son calentadas a temperaturas adecuadas para el moldeo, se pueden pandear en el centro. Esto puede crear un problema debido a que una lámina tiene el potencial de pandearse contra y contactar con los elementos calefactores en el horno, lo que puede prender el material de la lámina.
- Las alturas en los centros de las láminas se midieron por un sensor Doppler suspendido directamente por encima de las láminas entre la salida del horno y la estación de moldeo. Las diferencias en altura entre la altura del borde fijo de las láminas y las alturas medidas de los centros de las láminas se indican como pandeo en la Tabla 2. La cantidad de pandeo depende de la temperatura de la lámina, de la anchura de la lámina, y del espesor de la lámina. Por lo tanto, el pandeo por unidad de área se define como pandeo en pulgadas dividido por el producto del espesor de la lámina y la anchura de la lámina a medida que es extruida desde el troquel.

La fuerza punta de moldeo indicada en la Tabla 2 se define como la cantidad de fuerza requerida para deformar la lámina y presionarla dentro del molde. La fuerza de moldeo se define por transductores montados dentro del martinete que contacta y deforma la lámina en la estación de moldeo. La fuerza máxima ejercida se refiere como la fuerza punta.

- Los artículos moldeados en los Ejemplos 6-17 eran copas, tales como las utilizadas para bebidas o envases de servicio de alimentos. La carga superior de la copa es la cantidad de fuerza de compresión que las copas moldeadas pueden resistir sin aplastarse cuando se oprimen entre dos placas en un instrumento de ensayo físico estándar, tales como los disponibles de Instron y MTS.

5 Como se muestra en la Tabla 2, los polímeros inventivos exhiben pandeo significativamente menor por unidad de
área que los ejemplos comparativos, que incluyen la resina de polímero comparativa del Ejemplo 5 así como
polipropileno disponible comercialmente FT021N, disponible de Braskem. Como se ha indicado anteriormente, el
pandeo se puede reducir a una temperatura de procesamiento dada proporcionando una resina de polímero con
cristalinidad más alta. No obstante, las resinas de polímeros con alta cristalinidad requieren temperaturas de
procesamiento más altas y fuerza mayor para procesar las resinas de polímero y moldear artículos. Por lo tanto, las
resinas de polímero con alta cristalinidad han sido limitadas a ventanas de proceso estrechas, lo que es un
inconveniente. La resina de polímero de propileno descrita en esta memoria descriptiva, sin embargo, proporciona la
10 ventaja de una combinación de alta cristalinidad y resistencia más alta del material, pero con fuerzas de moldeo
reducidas que son menores que las fuerzas de moldeo requeridas por polímeros típicos altamente cristalinos.

Tabla 2

	Composición de la lámina	Espesor de la lámina (pulg.)	T lámina para moldeo (°C)	T superior del horno (°C)	Pandeo (pulg.)	Pandeo/lunidad de área (1/pulg.)	Fuerza punta de moldeo (psi)	Fuerza punta de moldeo/espesor lámina (psi/pulg.)	Carga superior copa (lbf)
Ejemplo 7	La resina de polímero del Ejemplo 1	0,047	315	359	0,21	0,20	180	3830	68
Ejemplo 8	La resina de polímero del Ejemplo 2	0,047	304	357	0,45	0,42	175	3723	56
Ejemplo 9 (comparativo)	La resina de polímero del Ejemplo 5	0,047	297	357	0,64	0,60	200	4255	68
Ejemplo 10 (comparativo)	FT021N disponible comercial	0,047	306	352	0,83	0,77	179	3809	59
Ejemplo 11	La resina de polímero del Ejemplo 3	0,055	299	360	0,48	0,38	270	4909	30
Ejemplo 12	La resina de polímero del Ejemplo 4	0,055	299	357	0,5	0,40	280	5091	33,6
Ejemplo 13 (comparativo)	La resina de polímero del Ejemplo 5	0,055	301	355	0,56	0,45	290	5273	33,7
Ejemplo 14 (comparativo)	FT021N disponible comercial	0,055	298	350	1,2	0,96	291	5291	28
Ejemplo 15	La resina de polímero del Ejemplo 4	0,073	298	371	0,7	0,42	319	4370	79
Ejemplo 16 (comparativo)	La resina de polímero del Ejemplo 5	0,073	304	373	0,8	0,48	335	4589	71
Ejemplo 17 (comparativo)	FT021N disponible comercial	0,073	292	361	1,5	0,90	333	4562	68

Ejemplos 18-20

Las resinas de polímero inventivas fueron tomadas como polvos directamente desde el reactor, luego fueron extruidas con aditivos de estabilización para formar gránulos. Además, se ensayaron dos grados disponibles en el comercio. Un grado es F020HC2, que está disponible en el comercio de Braskem. Este grado se tomó como polvo directamente desde el proceso de polimerización antes de la extrusión y fue extruido en una extrusionadora de laboratorio con aditivos de estabilización. El otro grado es FF025A, que está disponible en el comercio de Braskem y tiene un contenido alto de solubles en xileno y está diseñado para facilitar el estiramiento en procesos BOPP. Los gránulos fueron alimentados a una extrusionadora de tornillo individual, fundidos y transportados a través de un troquel de ranura montado sobre un rodillo refrigerado para proporcionar una película fundida con espesor de 0.0005 metros (0.020 pulgadas). Las muestras de ensayo que tenían una longitud de 0,05 metros (dos pulgadas) y una anchura de 0,05 metros (dos pulgadas) fueron cortadas desde las películas fundidas utilizando un proceso manual dotado con un troquel de corte.

Las muestras de ensayo fueron sujetadas entonces en el horno de un instrumento de estiramiento de película TMLong, equilibradas a la temperatura del horno y fijadas biaxialmente para formar películas con longitud de 0,30 metros (12 pulgadas), anchura de 0,30 metros (12 pulgadas), y un rango de espesor de 17,8 a 20,3 μm (0,7 a 0,8 milésimas de una pulgada). Las temperaturas del horno de estiramiento se ajustaron a 138 °C, 143 °C, y 149 °C (280°F, 290°F, y 300°F). Durante el estiramiento biaxial simultáneo, unos transductores de presión montados en los clips que retienen las películas midieron la fuerza requerida para estiramiento con tasa de tensión constante. La fuerza medida en cada temperatura de referencia del horno en el límite de elasticidad de la película se indica en la Tabla 3 como límite elástico en unidades de psi. El límite elástico MD (en la dirección de la máquina) se define como la fuerza requerida para estirar la película en la dirección que coincide con la longitud de rodillo de fundición cuando se produjo la película fundida. El límite elástico TD (en la dirección transversal) se define como la fuerza requerida para estirar la película en la dirección perpendicular al rodillo de fundición. Una temperatura de estiramiento óptima se puede definir alineando al menos tres valores del límite de elasticidad (valores y) y tres temperaturas correspondientes del horno (valores x) en una línea, luego interpolando para calcular la temperatura del horno que proporcionaría un límite elástico de 2,4 MPa (350 psi). Las temperaturas de estiramiento MD óptimas y las temperaturas de estiramiento TD óptimas se indican en la Tabla 3. Han sido calculadas utilizando los valores del límite elástico indicados también en la Tabla 3.

Las películas estiradas biaxialmente que fueron producidas utilizando los polímeros inventivos fueron ensayadas para resistencia a la tracción utilizando métodos normalizados ASTM, tal como ASTM D882 - 12. La tensión punta se indica en la Tabla 3, en la que para el Ejemplo 18 31802 psi es aproximadamente 219,3 MPa; para el ejemplo comparativo 19, 33320 psi es aproximadamente 229,7 MPa, y para el ejemplo comparativo 20 30492 psi es aproximadamente 210,2 MPa.

Como se demuestra por los ejemplos, la resina inventiva proporciona temperaturas de estiramiento MD y TD óptimas más bajas que el ejemplo comparativo 19, proporcionando al mismo tiempo resistencia comparable de la película, indicada como tensión punta en el ensayo de tracción de la película. La resina inventiva proporciona una resistencia significativamente mayor que el grado BOPP estándar, FF025A.

Como se ha indicado anteriormente, puede proporcionarse una película BOPP con resistencia a la tracción incrementada utilizando una resina de polímero con cristalinidad más alta. Pero las resinas de polímero con alta cristalinidad requieren una fuerza mayor para estirar la resina de polímero y para moldear una película a una temperatura de procesamiento alta. Típicamente, las resinas de polímero de alta cristalinidad deben procesarse a temperaturas de estiramiento más altas para salvar esta limitación. Por lo tanto, las resinas de polímero con alta cristalinidad han sido limitadas a equipo de proceso que o bien pueden funcionar a alta temperatura o proporcionan fuerzas de estiramiento altas a temperaturas (estándar) más bajas. La resina de polímero de propileno inventiva descrita en esta memoria descriptiva proporciona la ventaja de alta cristalinidad y resistencia a la tracción más alta a temperaturas de estiramiento más bajas que las exhibidas por resinas de polipropileno típicas de alta cristalinidad.

Tabla 3

	MD límite elástico				TD límite elástico			Estiramiento MD óptimo temp (°F)	Estiramiento TD óptimo temp (°F)	Espesor de la película estirada (pulgadas)	Tensión punta en ensayo de tracción de película (psi)
	Límite elástico (psi) @ T _{horno} 280 °F	Límite elástico (psi) @ T _{horno} 290 °F	Límite elástico (psi) @ T _{horno} 300 °F	Límite elástico (psi) @ T _{horno} 280 °F	Límite elástico (psi) @ T _{horno} 290 °F	Límite elástico (psi) @ T _{horno} 300 °F					
Ejemplo 18	520	416	300	597	476	345	295,6	299,7	0,00073	31802	
Ejemplo 19 (comparativo)	551	467	322	582	530	389	298,2	304,5	0,00076	33320	
Ejemplo 20 (comparativo)	374	288	179	422	346	231	282,9	288,2	0,00081	30492	

REIVINDICACIONES

- 1.- Una resina de polímero de propileno, que comprende:
- a. un contenido soluble en xileno mayor que 2 % medido de acuerdo con D5492-10;
 - 5 b. un contenido en mesopentadas en la fracción soluble en xileno mayor que 93,5 % mmmm a partir de espectros ¹³C-RMN
 - c. un M_w/M_n mayor que 5,5;
 - d. un M_z/M_n mayor que 20; y
 - 10 e. una frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento, $1/K$, menos que $1,2 \text{ s}^{-1}$, donde K es una constante del modelo de Cross determinada de acuerdo con ASTM D4440-08 a 200°C y 5 % de tensión, y una resistencia de la colada mayor que 15 cN a 190°C.
- 2.- La resina de polímero de propileno de la reivindicación 1, que tiene un índice de fluidez mayor que 0.4g/10min como se determina de acuerdo con ASTM D 1238-10 a 230°C y 2,16 kg.
- 3.- La resina de polímero de propileno de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la resina de polímero de propileno comprende un homopolímero de propileno.
- 15 4.- La resina de polímero de propileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina de polímero de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno y otra alfa-olefina.
- 5.- Un artículo fabricado a partir de una resina de polímero de propileno, que comprende:
- a. un contenido soluble en xileno mayor que 2 % medido de acuerdo con D5492-10;
 - 20 b. un contenido en mesopentadas en la fracción soluble en xileno mayor que 93,5 % mmmm a partir de espectros ¹³C-RMN
 - c. un M_w/M_n mayor que 5,5;
 - d. un M_z/M_n mayor que 20; y
 - 25 e. una frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento, $1/K$, menos que $1,2 \text{ s}^{-1}$, donde K es una constante del modelo de Cross determinada de acuerdo con ASTM D4440-08 a 200°C y 5 % de tensión, y una resistencia de la colada mayor que 15 cN a 190°C.
- 6.- El artículo de la reivindicación 5, en el que la resina de polímero de propileno tiene un índice de fluidez mayor que 0,4g/10min determinado de acuerdo con ASTM D 1238-10 a 230°C y 2,16 kg.
- 7.- Una lámina extruida que comprende una resina de polímero de propileno, que tiene:
- 30 a. un índice de fluidez mayor que 0.4 gramos por 10 minutos determinado de acuerdo con ASTM D 1238-10 a 230°C y 2,16 kg;
 - b. un M_w/M_n mayor que 5,5 y un M_z/M_n mayor que 20; y
 - c. una frecuencia crítica para el inicio del adelgazamiento de cizallamiento, $1/K$, menor que $1,2 \text{ s}^{-1}$, donde K es una constante del modelo de Cross determinada de acuerdo con ASTM D4440-08 a 200°C y 5 % de tensión;
 - 35 d. una resistencia de la colada mayor que 15 cN a 190°C;
 - e. un contenido soluble en xileno mayor que 2 % medido de acuerdo con D5492-10; y
 - f. un contenido en mesopentadas en la fracción soluble en xileno mayor que 93,5 % mmmm a partir de espectros ¹³C-RMN
- en el que la lámina extruida es termoformable a una temperatura de al menos 290°C.
- 40 8.- La lámina extruida de la reivindicación 7, que tiene una anchura de al menos 55 cm y un espesor entre 0,0010 metros y 0,021 metros (0,04 a 0,85 pulgadas), que después del calentamiento a temperatura adecuada para moldeo exhibe un pandeo por unidad de área menor que 0,01 metros (0,43 pulgadas), cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina.
- 45 9.- La lámina extruida de la reivindicación 7, que tiene una anchura de al menos 55 mm y un espesor entre 0.0010 metros y 0.01 metros (0,04 y 0,5 pulgadas), que después de calentar a la temperatura adecuada para moldeo se

ES 2 691 097 T3

pandea menos que 0,01 metros (0,43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina, en la que cuando la lámina es forzada dentro de la cavidad del molde requiere menos que o igual a 26,89 MPa (3900 psi) de fuerza de moldeo por 0,025 metros (pulgada) de espesor de lámina.

- 5 10.- La lámina extruida de la reivindicación 7, que tiene una anchura de al menos 55 mm y un espesor entre 0.01 y 0.02 metros (0,51 y 0,7 pulgadas), que después de calentar a la temperatura adecuada para moldeo se pandea menos que 0,01 metros (0,43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina, en la que cuando la lámina es forzada dentro de la cavidad del molde requiere menos que o igual a 35,16 MPa (5100 psi) de fuerza de moldeo por 0,025 metros (pulgada) de espesor de lámina, en la que la fuerza se aplica a la superficie superior de la lámina.
- 10 11.- La lámina extruida de la reivindicación 7, que tiene una anchura de al menos 55 mm y un espesor mayor que 0,018 metros (0,71 pulgadas), que después de calentar a la temperatura adecuada para moldeo se pandea menos que 0,01 metros (0,43 pulgadas) por unidad de área cuando está soportada sólo en los bordes de la lámina, en la que cuando la lámina es forzada dentro de la cavidad del molde requiere menos que o igual a 30,33 MPa (4400 psi) de fuerza de moldeo por 0,025 metros (pulgada) de espesor de lámina, en la que la fuerza se aplica a la superficie superior de la lámina.
- 15