

GRÁNULOS DE POLIPROPILENO LIGERAMENTE VISCORREDUCIDO

REFERENCIA RECÍPROCA CON SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente de los EE.UU. Nro. 14/832.350, presentada el 21 de agosto de 2015, que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad.

CAMPO

Las realizaciones de la presente divulgación se relacionan en general con poliolefina granulada. Más particularmente, las realizaciones de la presente divulgación se relacionan con polipropileno viscorreducido granulado.

ANTECEDENTES

Las poliolefinas, en particular el polipropileno, puede tener su peso molecular promedio (Mw) reducido o su caudal de fusión (MFR, por sus siglas en inglés (*melt flow rate*)) aumentado mediante la degradación controlada del polímero. La degradación controlada de la poliolefina se puede lograr por la reacción con un generador de radicales libres durante la cual se produce la escisión de la molécula del polímero, lo que resulta en un peso molecular general reducido o un caudal de fusión elevado. Dicha degradación controlada también se denomina viscorreducción ("*visbreaking*"), reología controlada o degradación de peróxido. Dado que las eficiencias económicas alientan pocos cambios en los reactores de polimerización, la capacidad de producir grados mejorados de polímero viscorreducido cobra creciente importancia.

Las poliolefinas viscorreducidas se pueden procesar mediante granulación para formar gránulos poliméricos, que posteriormente se pueden usar en otras aplicaciones, tales como la formación de artículos.

SÍNTESIS

La presente divulgación proporciona un proceso. El proceso incluye la viscorreducción de polipropileno en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-

triperoxonano para obtener polipropileno viscorreducido. El proceso incluye granular el polipropileno viscorreducido para obtener gránulos. La proporción entre el caudal de fusión (MI_2) de los gránulos y el caudal de fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. Las velocidades de
5 flujo en fusión (MI_2) se determinan de acuerdo con la norma ASTM (Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés) D-1238 a 190 °C y una carga de 2,16 kg.

La presente divulgación proporciona un proceso que incluye la viscorreducción de polipropileno en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano para
10 obtener polipropileno viscorreducido. La proporción entre el caudal de fusión (MI_2) del polipropileno viscorreducido y el caudal de fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. Las velocidades de flujo en fusión (MI_2) se determinan de acuerdo con la norma ASTM (Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés) D-1238 a 190
15 °C y una carga de 2,16 kg.

La presente divulgación proporciona la viscorreducción de polipropileno en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. La proporción entre el caudal de fusión (MI_2) de los gránulos y el caudal de fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. Las velocidades de
20 flujo en fusión (MI_2) se determinan de acuerdo con la norma ASTM (Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés) D-1238 a 190 °C y una carga de 2,16 kg.

La presente divulgación proporciona gránulos de polipropileno viscorreducido en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. La proporción entre el
25 caudal de fusión (MI_2) de los gránulos y el caudal de fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. Las velocidades de flujo en fusión (MI_2) se determinan de acuerdo con la norma ASTM (Sociedad

Estadounidense para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés) D-1238 a 190 °C y una carga de 2,16 kg.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente divulgación se puede comprender a partir de la siguiente descripción
5 detallada cuando se lee conjuntamente con las figuras adjuntas.

Las Figuras 1A-1D ilustran diversos gránulos poliméricos.

La Figura 2 ilustra un diagrama de flujo de un proceso de acuerdo con una o más realizaciones.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 A continuación se proporciona una descripción detallada. La siguiente divulgación incluye realizaciones, versiones y ejemplos específicos, pero la divulgación no está limitada a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona con capacitación normal en la técnica realice y use la divulgación cuando la información en esta solicitud se combina con la información
15 y la tecnología disponibles.

A continuación se muestran diversos términos tal como se usan en la presente. En la medida en que un término usado en una reivindicación no esté definido a continuación, se le deberá dar a este la definición más amplia que las personas relacionadas con la técnica relevante le han dado a ese término según se refleja
20 en publicaciones impresas y en patentes emitidas. Asimismo, a menos que se especifique lo contrario, todos los compuestos descritos en la presente pueden estar sustituidos o sin sustituir y la lista de compuestos incluye a los derivados de estos.

Asimismo, a continuación se pueden establecer expresamente los diversos
25 rangos y/o limitaciones numéricas. Se deberá reconocer que, a menos que se indique lo contrario, se considera que los valores extremos son intercambiables. Cuando se indican expresamente rangos numéricos o limitaciones, se ha de

entender que tales rangos o limitaciones expresos incluyen rangos o limitaciones iterativos de magnitudes similares comprendidas dentro de los rangos o limitaciones expresamente indicados (por ejemplo, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 5 0,13, etc.).

Ciertas realizaciones de la presente divulgación se relacionan con un proceso para la formación de gránulos poliméricos. El proceso incluye la viscorreducción de polipropileno en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano para obtener polipropileno viscorreducido. El 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7- 10 triperoxonano puede estar presente en el polipropileno viscorreducido en una cantidad que oscila, por ejemplo, entre mayor que 0 ppm y como máximo 400 ppm, o entre 50 ppm y 350 ppm, o entre 100 ppm y 300 ppm, o entre 150 ppm y 250 ppm (todas ellas en peso). La viscorreducción del polipropileno puede incluir el poner en contacto el polipropileno con 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7- 15 triperoxonano en condiciones suficientes para inducir la reacción del 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano con el polipropileno para dar por resultado la escisión de las moléculas del polipropileno de forma tal que el caudal de fusión del polipropileno viscorreducido aumenta en relación con el caudal de fusión del polipropileno antes de la viscorreducción. Las condiciones suficientes para inducir 20 la reacción del 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano con el polipropileno para dar por resultado la escisión de las moléculas de polipropileno pueden incluir mezclado, cizallamiento, sometimiento a tensión, calentamiento, o combinaciones de estos. Por ejemplo, entre otras, las condiciones suficientes para inducir la reacción del 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano con el polipropileno para 25 dar por resultado la escisión de las moléculas del polipropileno pueden incluir calentar el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano y el polipropileno a una temperatura suficiente para extrusión por fusión, mezclar el 3,6,9-trietil-3,6,9-

trimetil-1,4,7-triperoxonano y el polipropileno, extrudir una mezcla de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano y polipropileno, o sus combinaciones. La viscorreducción está gobernada por una relación de Arrhenius, y las condiciones suficientes para inducir una reacción de viscorreducción entre 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano y polipropileno pueden variar ampliamente según el equipo usado y el caudal de fusión inicial del polipropileno, por ejemplo. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, la reacción de viscorreducción se puede producir con una temperatura de extrusión comprendida entre aproximadamente 140 y 330 °C o aproximadamente 190 y 290 °C; un tiempo de residencia en la extrusora comprendido entre aproximadamente 15 segundos y aproximadamente 5 minutos o 30 segundos y aproximadamente 3 minutos; y una presión comprendida entre aproximadamente 689 kPa y 48.263 kPa (100 y 7.000 psi) o aproximadamente 2.068 y 20.684 kPa (300 y 3000 psi), o aproximadamente 3.447 y 17.237 kPa (500 y 2.500 psi), o aproximadamente 6895 y 15.858 kPa (1.000 y 2.300 psi), o aproximadamente 10.342 y aproximadamente 15.168 kPa (aproximadamente 1.500 y aproximadamente 2.200 psi), o aproximadamente 13.790 kPa (2.000 psi).

En algunas realizaciones, la viscorreducción del polipropileno incluye mezclar mediante fusión el polipropileno con el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. La obtención del compuesto mediante fusión del polipropileno con el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano se puede realizar mediante extrusión por fusión en una extrusora, tal como una extrusora de tornillo simple o doble, por ejemplo.

En ciertas realizaciones, el polipropileno no se somete a viscorreducción en presencia de 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano para obtener el polipropileno viscorreducido, que está comercialmente disponible de AKZONOBEL® como LUPERSOL™ 101. En algunas realizaciones, el

polipropileno no se somete a viscorreducción en presencia de ningún generador de radicales libres que no sea 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, los generadores de radicales libres pueden incluir peróxidos, tales como peróxidos orgánicos.

- 5 En algunas realizaciones, una proporción entre un caudal de fusión (MI_2) del polipropileno viscorreducido y un caudal de fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1, mayor que 1:1 y a lo sumo 3:1, mayor que 1:1 y a lo sumo 2,5:1, o mayor que 1:1 y a lo sumo 2:1. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, las velocidades de flujo en
- 10 fusión se pueden determinar usando un pistón de peso muerto Plastometer que extrude polipropileno a través de un orificio de dimensiones específicas a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg de acuerdo con la norma ASTM D1238. A menos que se indique lo contrario, todas las velocidades de flujo en fusión (MI_2) divulgadas en la presente se determinan de acuerdo con la norma
- 15 ASTM D-1238 a 190 °C y una carga de 2,16 kg.

En algunas realizaciones, el proceso incluye granular el polipropileno viscorreducido para obtener gránulos. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, el polipropileno viscorreducido puede salir y extrudirse a través del orificio de una matriz. La granulación puede incluir el cortar la hebra en gránulos

20 a medida que la hebra sale del extrusor a través del orificio en la matriz. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, una cuchilla puede cortar la hebra en gránulos a medida que la hebra sale de la extrusora a través del orificio de la matriz.

En algunas realizaciones, una proporción entre un caudal de fusión (MI_2) de los

25 gránulos y un caudal de fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1, o mayor que 1:1 y a lo sumo 3:1, o mayor que 1:1 y a lo sumo 2,5:1.

El proceso se puede caracterizar por la reducción en la producción de gránulos marginales o fuera de grado en comparación con un proceso que de otra forma sería idéntico en el cual el polipropileno no es viscorreducido en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, pero es viscorreducido en presencia

5 de un generador de radicales libres distinto de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, tal como 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, el proceso puede incluir la producción de gránulos en general esféricos de un tamaño uniforme generalmente deseado, también denominados en la presente gránulos de primera. Tal como se usa en la

10 presente, los gránulos marginales y fuera de grado pueden incluir gránulos que no son generalmente esféricos, que no tienen el tamaño uniforme generalmente deseado, o combinaciones de estos. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, los gránulos marginales y fuera de grado pueden incluir gránulos largos, gránulos grandes, gránulos de tamaño no uniforme (por ejemplo, trozos),

15 gránulos que tienen una cola, gránulos en racimo, cadenas de gránulos, gránulos embadurnados, gránulos aplastados, gránulos congelados en la matriz, gránulos con espuma, codos, cabello de ángel, huesos de perro, o combinaciones de estos, como se ilustra en las Figuras 1A-1D. Los gránulos largos incluyen gránulos que son más largos en al menos una dirección que los gránulos de

20 primera. Los gránulos grandes son gránulos que pueden ser generalmente esféricos, pero que tienen un diámetro mayor que los gránulos de primera. Los gránulos con tamaño no uniforme incluyen cualquier gránulo que no tiene el tamaño generalmente uniforme deseado, tales como trozos. Los gránulos que tienen una cola son gránulos que tienen una protuberancia en un borde del

25 gránulo que es pequeña en relación con el gránulo. Los racimos de gránulos son grupos de gránulos apilados entre sí. Los gránulos embadurnados son gránulos que tienen una forma generalmente aplanada y embadurnada en relación con la

forma generalmente esférica de los gránulos de primera. Los huesos de perro son gránulos que tienen generalmente la forma de un hueso de perro. Las cadenas de gránulos incluyen dos o más gránulos conectados por un enlace relativamente delgado de material polimérico. Los gránulos aplastados incluyen gránulos que han sido aplastados. Los gránulos congelados en la matriz incluyen gránulos que han solidificado en el orificio de la matriz. Los codos incluyen gránulos que tienen la forma general de un codo o un macarrón. Los gránulos con espuma incluyen gránulos que contienen burbujas gaseosas o vacíos. Los cabellos de ángel incluyen hebras delgadas de material polimérico que no tienen la forma de gránulos.

En algunas realizaciones, se puede determinar mediante inspección visual si el gránulo es o no es un gránulo de primera, un gránulo marginal o un gránulo fuera de grado. Se puede establecer una escala comprendida entre "0" y "4", en la cual "0" se define como gránulos que visualmente aparecen como más cercanos a ser gránulos de primera; "1" se define como gránulos que visualmente aparecen como gránulos de primera menos que los gránulos calificados "0", pero más que los gránulos calificados "2"; "2" se define como gránulos que visualmente aparecen como gránulos de primera menos que los gránulos calificados "1", pero más que los gránulos calificados "3"; y "4" se define como gránulos que menos visualmente aparecen como gránulos de primera. En tal escala, los gránulos calificados "0", "1" y "2" se pueden definir como gránulos de primera, mientras que los gránulos calificados "3" y "4" se pueden definir como gránulos marginales y gránulos fuera de grado. En algunas realizaciones, el proceso se caracteriza por una velocidad de producción de gránulos de primera que es mayor que 90 %, y una velocidad de producción de gránulos marginales y fuera de grado menor que 10 %. Una velocidad de producción de gránulos de primera que es mayor que 90 % significa que es mayor que 90 % por el número de gránulos producidos que se

califican como gránulos de primera (por ejemplo, calificados "0", "1" o "2" mediante inspección visual), y menos que 10 % por el número de gránulos producidos que se califican como gránulos marginales o fuera de grado (por ejemplo, calificados "3" o "4" mediante inspección visual). En algunas realizaciones, el proceso se caracteriza por una velocidad de producción de gránulos de primera que es mayor que 95 %, y una velocidad de producción de gránulos marginales y fuera de grado menor que 5 %. En algunas realizaciones, el proceso se caracteriza por una velocidad de producción de gránulos de primera que es mayor que 99 %, y una velocidad de producción de gránulos marginales y fuera de grado menor que 1 %. En algunas realizaciones, el proceso se caracteriza por la eliminación en la producción de gránulos marginales y fuera de grado, en el cual una velocidad de producción de gránulos de primera es 100 % y una velocidad de producción de gránulos marginales y fuera de grado es 0 %.

3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano

El generador de radicales libres, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, es un peróxido orgánico disponible comercialmente elaborado por AKZONOBEL® con el nombre comercial TRIGONOX® 301. Generalmente, TRIGONOX® 301 está disponible comercialmente como una solución al 41 % en un hidrocarburo isoparafínico (por ejemplo ISOPAR® M, disponible comercialmente elaborado por EXXONMOBIL®). En la Tabla 1 se enumeran algunas propiedades de TRIGONOX® 301.

TABLA 1 - TRIGONOX® 301

Nombre comercial	Peso molecular	Contenido de oxígeno activo del peróxido	Apariencia a 25 °C	Oxígeno activo
TRIGONOX® 301	264.3	18,16%	Líquido claro a ligeramente turbio	7,3-7,6%

La reactividad de los peróxidos orgánicos generalmente está dada por sus semividas ($t_{1/2}$) a diversas temperaturas. Por ejemplo, la semivida de TRIGONOX® 301 en clorobenceno es: 0,1 hora a 170°C (338°F); 1 hora a 146°C
 5 (295°F) y 10 horas a 125°C (257°F). La semivida a otras temperaturas se puede calcular usando las siguientes ecuaciones y constantes:

$$K_d = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$T_{1/2} = (\ln 2)/k_d$$

$$E_a = 150,23 \text{ kJ/mol}$$

$$10 \quad A = 1,02E+15s^{-1}$$

$$R = 8,3142 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$T = (273,15 + ^\circ\text{C})\text{K}$$

Como se señaló anteriormente, la cantidad usada de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano es 400 ppm o menor. Por lo tanto, cuando se usa una
 15 solución al 41 % en un hidrocarburo isoparafínico, una cantidad de solución usada sería 980 ppm o menor, tal que la cantidad de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano se mantenga en 400 ppm o menor. El mantener la cantidad de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano en 400 ppm o menor permite lograr una proporción entre un caudal de fusión (MI_2) de los gránulos y un caudal de
 20 fusión (MI_2) del polipropileno antes de la viscorreducción que es mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1.

Polímero

En algunas realizaciones, antes de la viscorreducción el polipropileno es un polipropileno de grado reactor en la forma de un polvo, gránulos o pelusa. El
 25 polipropileno de grado reactor se puede obtener directamente de un reactor de polimerización en el cual este se produce, opcionalmente sin procesamiento adicional antes de la viscorreducción.

El polipropileno puede tener, por ejemplo, al menos aproximadamente 50 % en peso, o al menos aproximadamente 70 % en peso, o al menos aproximadamente 75 % en peso, o al menos aproximadamente 80 % en peso, o al menos aproximadamente 85 % en peso, o al menos aproximadamente 90 % en peso, o al menos 95 % en peso, o al menos 99 % en peso o aproximadamente 100 % en peso de polipropileno en relación con el peso total del polímero.

En algunas realizaciones, el polipropileno puede ser, por ejemplo, un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de propileno, un copolímero de impacto de propileno, un polipropileno sindiotáctico, un polipropileno isotáctico o un polipropileno atáctico. En otras realizaciones, los polímeros basados en propileno pueden ser un polipropileno "mini-aleatorio". Un polipropileno mini-aleatorio tiene menos que aproximadamente 1,0 % en peso del comonómero. En ciertas realizaciones, el comonómero en el polipropileno mini-aleatorio es etileno.

Los copolímeros de impacto de polipropileno pueden incluir una fase homopolímera de polipropileno o un componente unido a una fase copolímica o componente. El copolímero de impacto de polipropileno puede tener más que 6,5 % en peso a menos que 20 % en peso de etileno, o desde 8,5 % en peso a menos que 18 % en peso de etileno, o desde 9,5 % en peso a menos que 16 % de etileno sobre la base del peso total del copolímero de impacto de polipropileno.

La fase copolimérica del copolímero de impacto de polipropileno puede ser un copolímero aleatorio de propileno y etileno, también denominado caucho etileno/propileno (EPR, por sus siglas en inglés). El copolímero de impacto de polipropileno muestra distintas fases homopoliméricas que están interrumpidas por cortas secuencias o bloques que tienen una disposición aleatoria de etileno y propileno. En comparación con los copolímeros aleatorios, los segmentos de bloques que incluyen el EPR pueden tener ciertas características poliméricas (por ejemplo, viscosidad intrínseca) que difieren de las del copolímero en su totalidad.

Sin desear quedar limitados por la teoría, la porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno tiene características gomosas que, cuando se incorporan en la matriz del componente homopolimérico, pueden funcionar para brindar aumento de la resistencia al impacto al copolímero de impacto de polipropileno.

- 5 En una realización, la porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno forma más que 14 % en peso del copolímero de impacto de polipropileno, alternativamente más que 18 % en peso del copolímero de impacto de polipropileno, alternativamente entre 14 % en peso y 18 % en peso del copolímero de impacto de polipropileno.
- 10 La cantidad de etileno presente en la porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno puede ser entre 38 % en peso y 50 % en peso, alternativamente entre 40 % en peso y 45 % en peso sobre la base del peso total de la porción de EPR. La cantidad de etileno presente en la porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno se puede determinar de modo espectrofotométrico
- 15 usando el método de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Específicamente, se registra el espectro FTIR de una muestra polimérica para una serie de muestras que tienen un contenido conocido de etileno EPR. Se calcula la relación de transmisión a $720\text{ cm}^{-1}/900\text{ cm}^{-1}$ para cada concentración de etileno y entonces se puede construir una curva de calibración. Luego se puede
- 20 realizar un análisis de regresión lineal sobre la curva de calibración para derivar una ecuación que luego se usa para determinar el contenido de etileno EPR para una muestra de material.

La porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno puede exhibir una viscosidad intrínseca diferente de la del componente homopolimérico de propileno. En la presente, viscosidad intrínseca se refiere a la capacidad de un

25 polímero en solución para aumentar la viscosidad de dicha solución. En la presente, viscosidad se define como la resistencia al flujo debido a la fricción

interna. En una realización, la viscosidad intrínseca de la porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno puede ser mayor que 1 dl/g, alternativamente entre 2,0 dl/g y 3,0 dl/g, alternativamente entre 2,4 dl/g y 3,0 dl/g, alternativamente entre 2,4 dl/g y 2,7 dl/g, alternativamente entre 2,6 dl/g y 2,8 dl/g.

- 5 La viscosidad intrínseca de la porción de EPR del copolímero de impacto de polipropileno se determina de acuerdo con la norma ASTM D5225.

En una realización, el copolímero de impacto de polipropileno puede tener un caudal de fusión (MFR) de entre 0,5 g/10 min. y 500 g/10 min., o entre 1 g/10 min. y 100 g/10 min., o entre 1,5 g/10 min. y 50 g/10 min., o entre 2,0 g/10 min. y 20
10 g/10 min., o entre 30 g/10 min. y 70 g/10 min, o entre 40 g/10 min. y 60 g/10 min, o aproximadamente 50 g/10 min.

Las excelentes propiedades de flujo según se indica mediante una alta MFR permiten un alto rendimiento en la manufactura de componentes poliméricos moldeados. En una realización, el copolímero de impacto de polipropileno es una
15 resina de grado reactor sin modificación, que también puede denominarse un polipropileno con orden bajo.

Los ejemplos representativos de copolímeros de impacto de polipropileno adecuados incluyen, entre otros, 4944WZ y 4944CWZ, que están comercialmente disponibles elaborados por Total Petrochemicals USA, Inc. En las Tablas 2A, 2B y
20 2C se indican ciertas propiedades de las resinas, propiedades mecánicas y propiedades térmicas, respectivamente, de las resinas 4944WZ y 4944CWZ, respectivamente.

TABLA 2A - Propiedades de las resinas

Resina	MFR, g/10 min, ASTM D1238 a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg	Densidad, g/cm³, ASTM D-1505	Rango de fusión, °C
4944WZ	50	0,905	160-165
4944CWZ	50	0,905	160-165

5 TABLA 2B - Propiedades mecánicas

Resina	Límite de elasticidad durante la tracción, ASTM D-638	Elongación durante la tracción, %, ASTM D-638	Módulo de flexión, psi (M Pa), ASTM D-790	Impacto Izod (entalla) a 23 °C, pie- lb/pulgada (J/m), ASTM D-256
4944WZ	3.650 (25)	5	195.000 (1.350)	1,4 (75)
4944CWZ	3.700 (25)	5	210.000 (1.450)	1,5 (80)

TABLA 2C - Propiedades térmicas

Resina	Punto de reblandecimiento Vicat, °C, ASTM D-1525	Temperatura de deflexión térmica, °C, ASTM D-648
4944WZ	150	90
4944CWZ	150	90

10

El polipropileno también puede ser un homopolímero de polipropileno, un homopolímero de polipropileno de alta cristalinidad, un copolímero aleatorio de polipropileno, o un polipropileno de alta resistencia a la fusión, inclusive los divulgados en la Publicación de Patente de los EE.UU. Nro. 2013/0253121 A1,

15 que se incorporan a la presente a modo de referencia en su totalidad.

En algunas realizaciones, el polipropileno es el único polímero presente en los gránulos.

El polipropileno puede contener uno o más aditivos conocidos por aquellos con capacitación normal en la técnica. Los aditivos pueden incluir estabilizantes, lubricantes, clarificantes, neutralizadores de ácido, aditivos para resistencia a la radiación, agentes de detección ultravioleta, oxidantes, antioxidantes, agentes anti-estática, absorbentes de luz ultravioleta, retardantes de combustión, antibloqueantes, modificadores del coeficiente de fricción, aceites de procesamiento, agentes de liberación de moldes, agentes colorantes, pigmentos, agentes nucleantes, rellenos, y otros similares. Los aditivos pueden ser adecuados para las necesidades particulares o los deseos de un usuario o fabricante, y se pueden usar diversas combinaciones de aditivos.

Artículos

En algunas realizaciones, los gránulos se pueden procesar para elaborar un artículo, tal como mediante métodos conocidos por aquellos con experiencia normal en la técnica. Por ejemplo, entre otros métodos, los gránulos se pueden procesar mediante moldeo por inyección, extrusión de fibras, extrusión de películas, extrusión de láminas, extrusión de tubos, moldeo por soplado, rotomoldeo, moldeo por colada, moldeo por soplado con inyección y estiramiento o extrusión-termoformado para producir un artículo. El artículo puede ser, por ejemplo, un envase, una fibra, una película, una lámina, un tubo, empaques tales como un empaque de paredes delgadas, o artículos del hogar.

La Figura 2 ilustra un diagrama de flujo del proceso de acuerdo con una o más realizaciones. El polipropileno se puede producir en un reactor de polimerización 20. El polipropileno puede salir del reactor de polimerización 20 como un polipropileno de grado reactor 22 en la forma de un polvo, gránulos o pelusa, e ingresar en el aparato extrusor/granulador 24. Se puede introducir una cantidad de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano 26 en el aparato extrusor/granulador 24. Si bien se representan como siendo introducidos

separadamente en el aparato extrusor/granulador 24, en algunas realizaciones el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano 26 y el polipropileno de grado reactor 22 se pueden poner en contacto antes de ingresar en el aparato extrusor/granulador 24. Dentro del aparato extrusor/granulador 24, el polipropileno de grado reactor 22 y el 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano 26 se pueden someter a condiciones suficientes para inducir la reacción del 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano 26 con el propileno de grado reactor 22 para dar por resultado la escisión de las moléculas del polipropileno de forma tal que el caudal de fusión del polipropileno viscorreducido 28 aumenta en relación con el caudal de fusión del polipropileno grado reactor 22 antes de la viscorreducción. Las condiciones en el aparato extrusor/granulador 24 pueden incluir cizallado, mezclado, calentamiento, o combinaciones de estos. A medida que el polipropileno viscorreducido 28 sale del aparato extrusor/granulador 24 en la forma de una o varias hebras, el aparato extrusor/granulador 24 se puede operar para cortar el polipropileno viscorreducido 28 en gránulos 30. Opcionalmente, también se pueden fundir aditivos adicionales dentro del aparato extrusor/granulador 24 para formar un compuesto con el polipropileno de grado reactor 22. Por ejemplo, entre otros, el aparato extrusor/granulador 24 puede ser un extrusor acoplado con un granulador. El extrusor puede ser, por ejemplo, un extrusor de tornillo simple o doble.

Ejemplos

Habiendo descripto la divulgación en general, los siguientes ejemplos muestran realizaciones particulares de la divulgación. Se entiende que el ejemplo se brinda con fines ilustrativos y que no está destinado a limitar la memoria descriptiva ni las reivindicaciones. Todos los porcentajes de las composiciones que se brindan en los ejemplos son en peso.

Tradicionalmente las resinas 4944WZ y 4944CWZ están viscorreducidas de forma

tal que la proporción entre el caudal de fusión de la resina después de la viscorreducción y el flujo en fusión de la resina antes de la viscorreducción es menor que 2:1 usando 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, que está comercialmente disponible elaborado por AKZONOBEL® como LUPERSOL™

5 101. El 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano tiene un peso molecular de 290,44 g/mol, oxígeno activo de 10,25 a 10,47 %, y está comercialmente disponible como un líquido incoloro a ligeramente amarillo.

Ensayos con 4944WZ - Se realizaron ensayos en los cuales una primera muestra de 4944WZ (Muestra 1) fue viscorreducida en presencia de 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una segunda muestra de 4944WZ (Muestra 2) fue viscorreducida en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano.

Se produjeron gránulos con la Muestra 1 viscorreducida y con la Muestra 2 viscorreducida. Se inspeccionaron visualmente los gránulos usando una escala comprendida entre "0" y "4", en la cual "0" se define como gránulos que visualmente aparecen como más cercanos a ser gránulos de primera; "1" se define como gránulos que visualmente aparecen como gránulos de primera menos que los gránulos calificados "0", pero más que los gránulos calificados "2"; "2" se define como gránulos que visualmente aparecen como gránulos de primera menos que los gránulos calificados "1", pero más que los gránulos calificados "3"; y "4" se define como gránulos que menos visualmente aparecen como gránulos de primera. Los gránulos calificados "0", "1" y "2" se definieron como gránulos de primera, mientras que los gránulos calificados "3" y "4" se definieron como gránulos marginales y gránulos fuera de grado. Los gránulos marginales y fuera de grado incluyeron uno o más de aquellos definidos anteriormente y que se ilustran en las Figuras 1A-1D. Los gránulos de primera incluyen aquellos de forma generalmente esférica y con un tamaño generalmente uniforme deseado, según se definió anteriormente y se ilustra en la Figura 1A. Por ejemplo, el gránulo en el

extremo derecho de la foto "Gránulos grandes y gránulo de primera" en la Figura 1A es un ejemplo de un gránulo de primera.

Datos sobre 4944WZ – Muestra 1 – Se inspeccionó visualmente un total de 629 lotes de gránulos elaborados con resina 4944WZ ligeramente viscorreducida en presencia de LUPERSOL™ 101. La resina 4944WZ fue ligeramente viscorreducida de forma tal que la proporción entre un caudal de fusión de la resina después de la viscorreducción y un caudal de fusión de la resina antes de la viscorreducción fue mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. De los 629 lotes de gránulos de resina 4944WZ viscorreducida en presencia de LUPERSOL™ 101, 208 lotes recibieron la calificación más alta posible de "0" (33,1 %), y 63 lotes recibieron una calificación peor que "2" en al menos un aspecto de la apariencia del gránulo. Esto equivale a que el 10,0 de la producción fue marginal o fuera de grado. Comercialmente, la producción de gránulos marginales o fuera de grado exige indeseables dispensas, negociaciones o descenso de categoría.

Datos sobre 4944WZ – Muestra 2 – Se inspeccionó visualmente un total de 191 lotes de gránulos elaborados con resina 4944WZ ligeramente viscorreducida en presencia de TRIGONOX® 301. La resina 4944WZ fue ligeramente viscorreducida de forma tal que la proporción entre un caudal de fusión de la resina después de la viscorreducción y un caudal de fusión de la resina antes de la viscorreducción fue mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. De los 191 lotes, 112 lotes recibieron la calificación más alta posible de "0" (58,6 %), y ninguno de los lotes recibió una calificación peor que "2" en al menos un aspecto de la apariencia de los gránulos. Esto equivale a que el 100 % de la producción, en una primera pasada, fue de gránulos de primera según la calificación de su apariencia.

Ensayos con 4944CWZ - Se realizaron ensayos en los cuales una primera muestra de 4944CWZ (Muestra 3) fue viscorreducida en presencia de 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y una segunda muestra de 4944CWZ (Muestra 4)

fue viscorreducida en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano.

Se produjeron gránulos con la Muestra 3 viscorreducida y con la Muestra 4 viscorreducida. Se inspeccionaron visualmente los gránulos usando la escala comprendida entre "0" y "4", según se definió anteriormente.

- 5 **Datos sobre 4944CWZ – Muestra 3** – Un total de 765 lotes de gránulos elaborados con resina 4944CWZ ligeramente viscorreducida en presencia de LUPERSOL™ 101. La resina 4944CWZ fue ligeramente viscorreducida de forma tal que la proporción entre un caudal de fusión de la resina después de la viscorreducción y un caudal de fusión de la resina antes de la viscorreducción fue
- 10 mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. De los 765 lotes de gránulos de resina 4944CWZ viscorreducida en presencia de LUPERSOL™ 101, 400 lotes recibieron la calificación más alta posible de "0" (52,3 %), y 85 lotes recibieron una calificación peor que "2" en al menos un aspecto de la apariencia del gránulo. Esto equivale a que el 11,1 de la producción fue marginal o fuera de grado.

- 15 **Datos sobre 4944CWZ – Muestra 4** – Un total de 316 lotes de 4944CWZ fue ligeramente viscorreducido en presencia de TRIGONOX® 301. La resina 4944CWZ fue ligeramente viscorreducida de forma tal que la proporción entre un caudal de fusión de la resina después de la viscorreducción y un caudal de fusión de la resina antes de la viscorreducción fue mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. De los
- 20 316 lotes de 4944CWZ viscorreducida en presencia de TRIGONOX®, 179 lotes recibieron la calificación más alta posible de "0" (56,6 %), y ninguno de los 316 lotes recibió una calificación peor que "2" en al menos un aspecto de la apariencia de los gránulos. Al igual que con 4944WZ viscorreducida en presencia de TRIGONOX® 301, esto equivale a que el 100 % de la producción, en una primera
- 25 pasada, fue de gránulos de primera según la calificación de su apariencia.

Comentario sobre los resultados

Los resultados de los Ejemplos demuestran que la producción de gránulos de

polipropileno que está viscorreducido en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, de manera inesperada lleva a producir gránulos que tienen apariencia, forma y tamaño más uniforme en comparación con los gránulos producidos con polipropileno que está viscorreducido en presencia de 2,5-bis(tert-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Por lo tanto, la viscorreducción de polipropileno en presencia de 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano proporciona una mejora en la consistencia del corte de los gránulos en comparación con otros generadores de radicales libres, tales como LUPERSOL™ 101.

Inesperadamente, estas propiedades mejoradas de los gránulos se lograron en resinas viscorreducidas de forma relativamente ligera, en las cuales una proporción entre un caudal de fusión de la resina después de la viscorreducción y un caudal de fusión de la resina antes de la viscorreducción fue mayor que 1:1 y a lo sumo 4:1. Dicha mejora en la calidad de los gránulos puede producir mejoras en la productividad. Por ejemplo, y sin que esto constituya una limitación, el proceso puede estar caracterizado por la producción de menos descarte y más producción de primera calidad. Además, el proceso puede caracterizarse por un ciclo más prolongado entre los cambios de cuchillas de la granuladora.

Según el contexto, todas las referencias en la presente a la "divulgación" se pueden referir, en algunos casos, solo a ciertas realizaciones específicas. En otros casos estas se pueden referir a la materia mencionada en una o varias, pero no necesariamente todas, las reivindicaciones. Si bien la divulgación precedente está dirigida a las realizaciones, versiones y ejemplos de la presente divulgación, que se incluyen para permitir que una persona con capacitación normal en la técnica realice y use las divulgaciones cuando la información en esta patente se combina con la información y la tecnología disponibles, las divulgaciones no están limitadas solamente a estas realizaciones, versiones y ejemplos en particular. Se pueden diseñar otras reivindicaciones, versiones y ejemplos adicionales de la

divulgación sin apartarse del alcance básico de esta y el alcance de esta está determinado por las reivindicaciones que siguen a continuación.