

COMPOSICIONES POLIMÉRICAS CON BAJA DEFORMACIÓN

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE. UU. No. 62/807.954, presentada el 20 de febrero de 2019, la cual se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad para todos los propósitos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

A. Campo de la invención

[0002] La presente invención por lo general se refiere a composiciones poliméricas que incluyen un polímero poliolefina y un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 2 micrómetros (μm). Los artículos que incluyen estas composiciones muestran baja deformación

B. Descripción del Arte Relacionado

[0003] Los materiales de polipropileno formados por catalizadores como el Ziegler-Natta o compuestos de mealoceno se encuentran entre los termoplásticos más versátiles y comúnmente utilizados para la fabricación comercial de productos de plástico moldeados. Los materiales se pueden formar en una variedad de artículos de uso final, desde partes automotrices hasta recipientes para alimentos, utilizando un número de procesos de formación de plásticos. Uno de estos procesos es el moldeo por inyección.

[0004] En el moldeo por inyección, se puede formar un componente de plástico a partir de resina polimérica fundida que se inyecta en una cavidad de molde. La resina fundida se puede mantener en la cavidad durante un período suficiente para permitir que se forme el componente de la pieza. El tiempo necesario desde el moldeo hasta el enfriamiento y la extracción de la cavidad, o la fase de enfriamiento, es un factor importante en el tiempo de producción y, por lo tanto, en la eficiencia de fabricación. Las propiedades de la resina, como la expansión térmica y la compresibilidad, determinan hasta qué punto una resina fundida experimentará cambios dimensionales durante la fase de enfriamiento. Estos cambios dimensionales que ocurren durante la fase de enfriamiento se denominan contracción. Durante la fabricación de componentes de plástico,

la contracción da como resultado una diferencia de volumen entre el molde inicialmente fundido y el artículo moldeado final. Si los cambios dimensionales son uniformes, la contracción se denomina isotrópica. Si los cambios dimensionales no son uniformes o varían, la contracción se denomina anisotrópica o diferencial. La contracción, ya sea isotrópica o anisotrópica, debe tenerse en cuenta con precisión en la fabricación de componentes plásticos para obtener artículos de uso final de las dimensiones correctas. La contracción, en particular la contracción diferencial, puede provocar la deformación o pandeo de una pieza moldeada.

[0005] Dada la discusión anterior, sería deseable desarrollar un método de fabricación de artículos de uso final a partir de una resina polimérica que tenga una cantidad reducida de deformación. También sería deseable para esta resina polimérica mostrar propiedades mecánicas mejoradas tales como la fuerza de impacto y la rigidez.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0006] Se ha descubierto una solución a al menos algunos de los problemas asociados con la contracción cuando se fabrican materiales moldeados por inyección. La solución se basa en una composición que incluye un polímero poliolefina y un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 2 micrómetros (μm). La composición de la presente invención exhibe propiedades de contracción isotrópica más homogéneas en ambas direcciones longitudinal y transversal y mejores propiedades de impacto en comparación con las composiciones preparadas utilizando partículas nucleantes que tienen un tamaño promedio de partícula de más de 2 μm . Específicamente, la contracción isotrópica fue de 0 a 15 % y el impacto de IZOD fue de al menos 20 pies/libra (por 1.356 J) cuando se utilizan agentes nucleantes de menos de 2 μm , pero no iguales. Sin pretender estar limitado a una teoría, se cree que las partículas nucleantes de tamaño muy pequeño se dispersan más uniformemente en el polímero poliolefina, creando así esferulitas más homogéneas dentro de la matriz del polímero. En consecuencia, la contracción es similar en todas las direcciones debido a esta "nube de cristales de poliolefina" uniforme dentro de la matriz de polímero.

[0007] En un aspecto particular de la invención, se describen composiciones poliméricas. Una composición polimérica puede incluir un polímero poliolefina y un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 2 μm . El tamaño de partícula se puede determinar usando instrumentación comercial conocida. A modo de ejemplo, el tamaño de partícula se puede

determinar utilizando un instrumento SediGraph® de Micromeritics (EE. UU.). El tamaño medio de partícula del agente nucleante puede ser de 0,001 μm a 1,9 μm , de 0,6 μm a 1,0 μm o aproximadamente 0,8 μm . La composición puede incluir de 100 partes por millón (ppm) a 20.000 ppm en peso del agente nucleante, o aproximadamente 1000 ppm. En algunos casos, la composición puede tener una contracción isotrópica o diferencial menor que la contracción isotrópica o diferencial de una composición polimérica comparable que incluye el mismo polímero poliolefina y el mismo agente nucleante, pero el mismo agente nucleante tiene un tamaño promedio de partícula mayor o igual a 2 μm . La contracción isotrópica de la composición de la composición de la invención puede ser inferior al 80 % de la muestra comparativa. En algunas realizaciones, la contracción isotrópica de la composición de la presente invención es de 0 % al 15 %, o de 0 % al 5 % o de 0 % al 1 %. Un valor de impacto Izod (por ejemplo, al menos 20 pies/lb (por 1.356 J) o al menos 24 pies/lb (por 1.356 J)) de la composición polimérica de la presente invención puede ser al menos 25 %, al menos 50 % o 25 % a 60 %, en comparación con una composición polimérica comparable que comprende el mismo polímero y agente nucleante, pero donde el mismo agente nucleante tiene un tamaño promedio de partícula superior o igual a 2 μm . El impacto Izod se puede medir mediante ASTM D-256-10. El polímero poliolefina puede incluir polipropileno (PP), polietileno (PE) o ambos. En algunos casos, el polímero poliolefina puede incluir un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero de impacto o cualquier combinación de estos. En algunos casos, la composición puede incluir PP y hasta aproximadamente un 5 % en peso de otra alfa olefina $\text{C}_2\text{-C}_8$. En algunas realizaciones, la poliolefina tiene una tasa de fluidez del polímero poliolefina que puede ser de aproximadamente 1 g/10 min. hasta aproximadamente 200 g/10 min. o los insolubles en xileno (XS) pueden variar de 3,5 a 4,5 % en peso, o combinaciones de estos. En un caso, la composición puede ser PP que tiene 0,5 a 1 % en peso de una olefina C_2 , una tasa de fluidez del polímero poliolefina puede ser de aproximadamente 1 g/10 min. hasta aproximadamente 50 g/10 min. y una XS de 3,5 a 4,5 % en peso. En algunos casos, la composición polimérica puede incluir un aditivo (por ejemplo, un antioxidante, un agente neutralizante, un agente antiestático, un agente deslizante, un colorante, un agente de liberación de moldes, un agente de filtrado ultravioleta (UV), un oxidante, un absorbente de luz UV, un retardante del fuego, un pigmento, un tinte, un relleno, un modificador de flujo o cualquier combinación de estos).

[0008] También se describen artículos de fabricación que incluyen la composición polimérica de la presente invención. El artículo puede ser una pieza de automóvil, un recipiente para alimentos, una tapa, un producto informático, una fibra, un tubo, una película, una botella, un

recipiente que no sea para alimentos, una taza, una tapa, un plato, una bandeja y un blíster, césped artificial (pellets, esterilla, cuchillas, etc.), etc.

[0009] En otro aspecto de la presente invención, se describen métodos para fabricar artículos de manufactura que incluyen la composición polimérica de la presente invención. Un método puede incluir dar forma a la composición polimérica. Dar forma puede incluir inyectar una composición polimérica fluida en un molde; solidificar la composición polimérica y liberar la composición solidificada del molde. La diferencia de volumen entre la composición polimérica fluida y la composición solidificada puede ser de 0 a 15 %. En algunas realizaciones, el moldeo por inyección de la composición polimérica en el artículo de manufactura puede incluir un tiempo de ciclo igual o menor a 10 segundos, o de menos de 7 segundos.

[0010] En otra realización, un método para reducir la deformación en un polímero poliolefina incluye añadir un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 2 micrómetros (μm) al polímero poliolefina para formar la composición de poliolefina.

[0011] Otras realizaciones de la invención se describen a lo largo de esta solicitud. Cualquier realización discutida con respecto a un aspecto de la invención se aplica también a otros aspectos de la invención y viceversa. Se entiende que cada realización descrita en el presente documento son realizaciones de la invención que son aplicables a otros aspectos de la invención. Se contempla que cualquier realización discutida en este documento pueda implementarse con respecto a cualquier método o composición de la invención, y viceversa. Además, las composiciones y kits de la invención se pueden utilizar para lograr los métodos de la invención.

[0012] A continuación se incluyen definiciones de varias frases y términos utilizados a lo largo de esta especificación.

[0013] Las frases "agente nucleante" o "partícula nucleante" hacen referencia a compuestos que aumentan la velocidad de cristalización del polímero.

[0014] El término "deformación" se refiere a una distorsión en la que las superficies de un artículo de uso final no siguen la forma prevista del diseño (por ejemplo, molde).

[0015] El término "contracción isotrópica" se refiere a una contracción uniforme en todas las direcciones y da como resultado un artículo de uso final que es más pequeño de lo previsto. Los

términos "contracción anisotrópica" o contracción diferencial, se refieren a la contracción que no es uniforme en cada dirección y da como resultado la deformación de un artículo de uso final. La contracción se puede calcular midiendo primero la longitud de la contracción al enfriarse en la dirección del flujo de entrada (denominada dirección longitudinal cuando se mide la contracción diferencial) y la longitud de la contracción que se produce en la dirección del flujo transversal (denominada dirección transversal cuando se mide la contracción diferencial). La diferencia en las contracciones de flujo de entrada y de flujo transversal multiplicada por 100 % da el porcentaje de contracción. Las medidas de contracción se limitan a medir los cambios en la dirección del flujo de la resina y en una dirección perpendicular a la dirección del flujo de la resina. La contracción se puede medir usando un dispositivo óptico tal y como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 7.445.827 o un microscopio de control numérico computarizado (CNC). Un ejemplo de microscopio CNC es un QV APEX 302 (Mitutoyo, EE. UU.). La muestra polimérica puede ser una muestra polimérica de 60 x 60 x 2 mm formada de acuerdo con el molde de tipo D2 de ISO 294-3 a partir de las composiciones poliméricas de esta descripción. Se realiza una medición óptica de la longitud de la muestra colocando la muestra polimérica en una mesa de posicionamiento y colocando la mesa de posicionamiento bajo una cámara de microscopio que se encuentra en comunicación con un microprocesador. La posición de ambos bordes de una muestra polimérica se registra al inicio y al final de un período con la ayuda de una marca específica en una pantalla de visualización del microprocesador. La longitud o el ancho de la muestra se deduce posteriormente a partir del cambio de posición observado durante el período de tiempo. Los parámetros de procesamiento para las mediciones de contracción se basan en la norma ISO 294-3 y en la norma ISO 294-1 con dos diferencias notables: (1) la presión de mantenimiento se puede elegir en el mismo material entre 20 MPa, 40 MPa, 60 MPa u 80 MPa y (2) el tiempo de mantenimiento se mantiene al mínimo.

[0016] Las frases "tasa de fluidez" o "índice de fusión (MFR o MI2)" se refieren a la medición de la facilidad de fluidez de la masa fundida de un polímero termoplástico o una mezcla. En este documento, "índice de fluidez" o MFR se utiliza para polipropileno, e "índice de fusión" o "MI2" se utiliza para polietileno y mezclas ricas en polietileno. Los valores de MFR a los que se hace referencia en este documento son los determinados según la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 230 °C con una pesa de 2,16 kg. Las mediciones de MFR indicadas en el presente documento se llevaron a cabo utilizando un indexador de fluidez MP1200 de Tinuius-Olsen (EE. UU.). Los valores de MI2 a los que se hace referencia en este documento son los determinados de

acuerdo con ASTM D1238 a una temperatura de 190 ° C con una pesa de 2,16 kg. Las mediciones de MI2 descritas en este documento se llevaron a cabo utilizando un indexador de fluidez Tinuius-Olsen MP993.

[0017] La frase "viscosidad intrínseca" se refiere a la capacidad de un polímero en solución para aumentar la viscosidad de dicha solución. La viscosidad intrínseca se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D-5225-17.

[0018] El término "viscosidad" se define aquí como la resistencia al flujo debido a la fricción interna.

[0019] Los términos "alrededor de" o "aproximadamente" se definen como el estar cercano a aquello entendido por un experto en la técnica. En una realización no limitante, los términos se definen dentro del 10 %, dentro del 5 %, dentro del 1 % o dentro del 0,5 %.

[0020] Los términos "% en peso", "% en volumen" o "% en moles" se refieren a un porcentaje en peso de un componente, un porcentaje en volumen de un componente o un porcentaje molar de un componente, respectivamente, con base en el peso total, el volumen total del material o moles totales que incluye el componente. En un ejemplo no limitativo, 10 gramos de componente en 100 gramos de material es 10 % en peso de componente.

[0021] El término "sustancialmente" y sus variaciones están definidas para incluir rangos dentro del 10 %, dentro del 5 %, dentro del 1 % o dentro del 0,5 %.

[0022] Los términos "inhibir" o "reducir" o "prevenir" o "evitar" o cualquier variación de estos términos, cuando se utilizan en las reivindicaciones o en la especificación, incluyen cualquier disminución medible o inhibición completa para lograr un resultado deseado.

[0023] El término "eficaz", tal como se utiliza ese término en la especificación o en las reivindicaciones, significa adecuado para lograr un resultado deseado, esperado o pretendido.

[0024] El uso de las palabras "un" o "una" cuando se utilizan en junto con cualquiera de los términos "que comprende", "que incluye", "que contiene" o "que tiene" en las reivindicaciones o en la especificación, puede significar "uno", pero también es coherente con el significado de "uno o más", "al menos uno" y "uno o más de uno".

[0025] Las palabras "que comprende" (y cualquier forma de comprender, como "comprende" y "comprenden"), "que tener" (y cualquier forma de tener, como "tiene" y "tienen"), "que incluye" (y cualquier forma de incluir, como "incluye" e "incluyen") o "que contiene" (y cualquier forma de contener, como "contiene" y "contienen") son inclusivos o abiertos y no excluyen elementos adicionales, no recitados o pasos del método.

[0026] Las composiciones poliméricas de la presente invención pueden "comprender", "consistir esencialmente en" o "consistir en" ingredientes, componentes, composiciones, etc. particulares descritos a lo largo de la memoria descriptiva. Con respecto a la frase de transición "que consiste esencialmente en", en un aspecto no limitante, una característica básica y novedosa de las composiciones poliméricas de la presente invención es su capacidad para moldearse por inyección con contracción uniforme o reducida.

[0027] Otros objetos, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de las siguientes figuras, de la descripción detallada y de los ejemplos. Debe entenderse, sin embargo, que las figuras, la descripción detallada y los ejemplos, aunque indican realizaciones específicas de la invención, se dan únicamente a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes. Además, se contempla que los cambios y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esta descripción detallada. En realizaciones adicionales, las características de realizaciones específicas pueden combinarse con características de otras realizaciones. Por ejemplo, las características de una realización pueden combinarse con características de cualquiera de las otras realizaciones. En realizaciones adicionales, se pueden agregar características adicionales a las realizaciones específicas descritas en este documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0028] Las ventajas de la presente invención pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica con el beneficio de la siguiente descripción detallada y con referencia a los dibujos adjuntos.

[0029] **La figura 1** muestra el efecto del tamaño promedio de partícula del agente nucleante de la presente invención que tiene un tamaño promedio de partícula de 0,8 micrones frente a un agente nucleante comparativo que tiene un tamaño de partícula de 2 a 4 micrones en la deformación de un polímero de polipropileno.

[0030] La figura 2 muestra el efecto del tamaño promedio de partícula del agente nucleante de la presente invención que tiene un tamaño promedio de partícula de 0,8 micrones frente a un agente nucleante comparativo que tiene un tamaño de partícula de 2 a 4 micrones en la contracción de un polímero de polipropileno.

[0031] La figura 3 muestra el efecto del tamaño promedio de partícula del agente nucleante de la presente invención que tiene un tamaño promedio de partícula de 0,8 micrones frente a un agente nucleante comparativo que tiene un tamaño de partícula de 2 a 4 micrones en el impacto instrumentado (impacto Izod) de un polímero de polipropileno.

[0032] Si bien la invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, las realizaciones específicas de la misma se muestran a modo de ejemplo en los dibujos. Es posible que los dibujos no estén a escala.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0033] Se ha hecho un descubrimiento que proporciona una solución a al menos algunos de los problemas asociados con el moldeo por inyección de composiciones poliméricas. El descubrimiento se basa en el uso de agentes nucleantes que tengan un tamaño promedio de partícula inferior, pero no igual, a 2 μm . La composición polimérica resultante y los artículos de manufactura fabricados a partir de ella tienen menos deformación y mayor resistencia. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la dispersión uniforme de los cristales de polímero (por ejemplo, cristales de PP) dentro de la matriz de polímero puede actuar como una barrera física para el crecimiento de grietas. Una mejor dispersión puede prevenir cualquier "punto débil", y una menor deformación puede conducir a una menor "tensión" dentro de la matriz, lo que resulta en mejores propiedades de impacto para el artículo moldeado de manufactura. Además, el uso de agentes nucleantes de menor tamaño (menos de 2 μm) puede dar como resultado una contracción uniforme en todas las direcciones, si se produjera alguna contracción. Además, la contracción uniforme puede dar como resultado una menor deformación de los artículos de manufactura moldeados por inyección tras enfriarse sin afectar significativamente otras propiedades mecánicas y ópticas.

[0034] Estos y otros aspectos no limitantes de la presente invención se tratan con más detalle en las siguientes secciones.

A. Materiales

[0035] La composición polimérica puede incluir un polímero poliolefina, un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula de 2 μm y aditivos opcionales.

1. Polímero poliolefina

[0036] El polímero poliolefina puede ser un polímero termoplástico. El polímero puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero de impacto o cualquier combinación de estos. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas incluyen polipropilenos y polietilenos. Las poliolefinas se pueden preparar mediante cualquiera de los procesos de polimerización (p. Ej., un proceso de "alta presión", un proceso en suspensión, un proceso en solución o un proceso en fase gaseosa) con el uso de cualquiera de los catalizadores de polimerización de polímeros conocidos (p. Ej., catalizadores Ziegler Natta, catalizadores de cromo o Phillips, catalizadores de un solo sitio, catalizadores de metaloceno y similares). Los polietilenos pueden incluir homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con al menos una alfa olefina (por ejemplo, buteno, hexeno, octeno y similares). Entre los ejemplos no limitantes de polietilenos se incluyen el polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de densidad alta (HDPE), un copolímero de etileno o mezclas de estos. Los polipropilenos incluyen homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y otras olefinas y terpolímeros de propileno, etileno y dienos. Un polipropileno de grado reológico controlado (CRPP) es uno que se ha procesado adicionalmente (por ejemplo, a través de un proceso de degradación) para producir un polímero de polipropileno con un índice de fluidez alto (MFI) específico, un peso molecular más bajo o una distribución de peso molecular más estrecha que el polipropileno de partida. Se puede utilizar la calidad de reactor, también denominada polipropileno de bajo orden. La poliolefina también se puede preparar usando cualquier otro método, tal como una combinación de catalizadores de Ziegler-Natta y metaloceno, por ejemplo, tal y como se describe en la patente de EE. UU. Nos. 7.056.991 y 6.653.254. El polímero poliolefina puede tener un índice de fluidez de 1,0 g/10 min a 200 g/10 min o al menos cualquiera de, igual a cualquiera de, o entre cualquiera de 0,1, 0,5, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 y 200 g/10 min. El polímero poliolefina puede tener una XS de 3,5 a 4,5 % en peso, o al menos cualquiera de, igual a cualquiera de, o entre cualquiera de dos de 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5 % en peso. Un homopolímero poliolefina (por ejemplo, homopolímero de PP) puede incluir de 0 % en peso a aproximadamente 5 % (por ejemplo, 0, 1, 2, 3, 4, 5 % en peso

y cualquier valor o rango intermedio) de otra alfa-olefina, incluyendo pero no limitado a alfa-olefinas C_2 - C_8 tales como etileno, 1-buteno y 1-hexeno. El homopolímero se puede preparar u obtener a través de fuentes comerciales tales como TOTAL Petrochemicals, Francia o Total Petrochemicals USA, Inc. Los ejemplos no limitantes de homopolímeros y copolímeros incluyen polipropileno TOTAL 3620WZ y polipropileno TOTAL 3727WZ.

[0037] En algunas realizaciones, el polímero poliolefina es un copolímero de impacto de polipropileno (PPic, por sus siglas en inglés). La fase de copolímero de un PPic puede ser un copolímero aleatorio de propileno y etileno, también denominado caucho de etileno/propileno (EPR). Sin desear estar limitado por la teoría, la porción de EPR del PPic tiene características gomosas que, cuando se incorporan dentro de la matriz del componente de homopolímero, pueden funcionar para proporcionar una mayor resistencia al impacto al PPic. En una realización, la porción de EPR del PPic comprende más de aproximadamente 14 % en peso. % del PPic, alternativamente mayor de aproximadamente 18 % en peso. % del PPic, alternativamente de aproximadamente 14 % en peso. % a aproximadamente 18 % en peso % del Ppic. La cantidad de etileno presente en la porción de EPR del PPic puede ser de aproximadamente un 38 % a aproximadamente un 50 %, alternativamente de aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 45 % con base en el peso total de la porción de EPR. La cantidad de etileno presente en la porción EPR del PPic se puede determinar mediante espectrofotometría utilizando un método de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Específicamente, el espectro FTIR de una muestra polimérica se registra para una serie de muestras que tienen un contenido de etileno EPR conocido. La proporción de transmitancia a $720\text{ cm}^{-1}/900\text{ cm}^{-1}$ se puede calcular para cada concentración de etileno y se construye una curva de calibración. Se lleva a cabo un análisis de regresión lineal sobre la curva de calibración para derivar una ecuación que luego se utiliza para determinar el contenido de etileno EPR para un material de muestra. La porción de EPR del PPic puede exhibir una viscosidad intrínseca diferente de la del componente de homopolímero de propileno. En una realización, la viscosidad intrínseca de la porción de EPR del PPic puede ser mayor de alrededor 2,0 dl/g, alternativamente de alrededor de 2,0 dl/g a alrededor 3,0 dl/g, alternativamente de alrededor 2,4 dl / g a alrededor de 3,0 dl / g, alternativamente de alrededor de 2,4 dl/g a alrededor de 2,7 dl/g, alternativamente de alrededor de 2,6 dl/g a alrededor de 2,8 dl/g. En una realización, el PPic puede tener un índice de fluidez (MFR) de aproximadamente 65 g/10 min. hasta aproximadamente 130 g/10 min., alternativamente desde aproximadamente 70 g/10 min. hasta aproximadamente 120 g/10 min., alternativamente desde aproximadamente 70 g/10 min. hasta

aproximadamente 100 g/10 min., alternativamente desde aproximadamente 70 g/10 min. hasta aproximadamente 90 g/10 min., alternativamente desde aproximadamente 75 g/10 min. hasta aproximadamente 85 g / 10 min., alternativamente aproximadamente 90g/10 min. Las excelentes propiedades de flujo, como lo indica un MFR alto, permiten una fabricación de alto rendimiento de componentes poliméricos moldeados. En una realización, el PPic es una resina de grado reactor sin modificación. En algunas realizaciones, el PPic es una resina de grado reológico controlado. Los PPic y otros copolímeros de impacto pueden obtenerse a través de fuentes comerciales o pueden fabricarse. Entre los ejemplos representativos de PPic adecuados se incluyen, entre otros, el polipropileno TOTAL 4920W y el polipropileno TOTAL 4920WZ, que son resinas de copolímero de impacto disponibles de Total Petrochemicals utiliza Inc.

Catalizadores Ziegler-Natta

[0038] Tradicionalmente, los sistemas catalíticos utilizados en reactores de bucle a granel para la producción comercial (producción de polímeros en el rango de entre 1 y hasta 5 toneladas/hora y deseablemente entre al menos 1 tonelada y al menos 50 toneladas/hora durante un período de entre al menos de alrededor de 5 días hasta al menos alrededor 2 años) de homopolímeros o copolímeros de poliolefina (por ejemplo, polipropileno o polietileno) son conocidos comúnmente como sistemas catalizadores Ziegler-Natta convencionales (en lo sucesivo también se pueden denominar "catalizadores Ziegler-Natta" o "Sistemas catalizadores Ziegler-Natta"). Se describen ejemplos no limitantes de catalizadores Ziegler-Natta convencionales en la patente de EE. UU. No. 4.701.432; Patente de EE. UU. No. 4.987.200; Patente de EE. UU. No. 3.687.920; 4.086.408; 4,376,191; 5,019,633; 4,482,687; 4.101.445; 4,560,671; 4,719,193; 4,755,495 y 5.070.055, cada una de las cuales se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia. Estos sistemas catalíticos de Ziegler-Natta pueden incluir un catalizador de Ziegler-Natta, un soporte, uno o más donantes internos y uno o más donantes externos.

[0039] Los catalizadores Ziegler-Natta convencionales son complejos estereoespecíficos formados a partir de un haluro de metales de transición y un alquilo o hidruro metálico y pueden producir polipropilenos isotácticos. Los catalizadores de Ziegler-Natta se derivan de un haluro de un metal de transición, tal como titanio, cromo o vanadio con un hidruro metálico o alquilo metálico, por lo general, un compuesto de organoaluminio como cocatalizador. El catalizador puede incluir un haluro de titanio soportado sobre un compuesto de magnesio. Catalizadores de Ziegler-Natta, tales como tetracloruro de titanio (TiCl_4) soportado sobre un dihaluro de magnesio

activo, tal como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, tal como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. No. 4.298.718 y No. 4.544.717, ambas de Mayr et al. son catalizadores soportados. La sílice también se puede utilizar como soporte. El catalizador soportado se puede emplear junto con un cocatalizador tal como un compuesto de alquilaluminio, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), trimetil aluminio (TMA) y triisobutil aluminio (TIBAL).

[0040] Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales se pueden usar junto con uno o más donantes de electrones internos. Estos donantes de electrones internos se añaden durante la preparación de los catalizadores y se pueden combinar con el soporte o formar complejos con el haluro de metal de transición. Un catalizador Ziegler-Natta adecuado que contiene un compuesto donante interno a base de dieter es el disponible como Mitsui RK-100 y Mitsui RH-220, ambos fabricados por Mitsui Chemicals, Inc., Japón. El catalizador RK-100 incluye además un donante de ftalato interno. El catalizador Ziegler-Natta puede ser un catalizador soportado. Los materiales de soporte adecuados incluyen compuestos de magnesio, tales como haluros de magnesio, dialcoximagnesio, haluros de alcoximagnesio, oxihaluros de magnesio, dialquilmagnesio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y carboxilatos de magnesio. Los niveles típicos de magnesio son de aproximadamente un 12 % a aproximadamente un 20 % en peso de catalizador. El catalizador RK-100 contiene aproximadamente un 2,3 % en peso de titanio, con aproximadamente un 17,3 % en peso de magnesio. El catalizador RK-220 contiene aproximadamente un 3,4 % en peso de titanio, con aproximadamente un 14,5 % en peso de magnesio.

[0041] Los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales se pueden usar también junto con uno o más donantes externos. Estos donantes externos por lo general actúan como agentes de control estereoselectivos para controlar la cantidad de polímero atáctico o no estereorregular producido durante la reacción, reduciendo así la cantidad de solubles en xileno. Los ejemplos de donantes externos incluyen compuestos de organosilicio tales como ciclohexilmetil dimetoxisilano (CMDS), dicitlopentil dimetoxisilano (CPDS) y diisopropil dimetoxisilano (DIDS). Los donantes externos, sin embargo, pueden reducir la actividad del catalizador y pueden tender a reducir la fluidez del polímero resultante.

Sistema catalítico de metalloceno

[0042] Otros sistemas catalíticos útiles para polimerizar poliolefinas (por ejemplo, PP y PE) se basan en metallocenos. Los metallocenos pueden caracterizarse generalmente como compuestos de

coordinación que incorporan uno o más grupos ciclopentadienilos (Cp) (que pueden estar sustituidos o no sustituidos y pueden ser iguales o diferentes) coordinados con un metal de transición a través de un enlace η . Los grupos Cp también pueden incluir la sustitución por radicales hidrocarbilo lineales, ramificados o cíclicos, y, preferiblemente, radicales hidrocarbilo cíclicos para formar otras estructuras de anillo contiguas, incluyendo, por ejemplo, grupos indenilo, azuleno y fluorenilo. Estas estructuras de anillo adicionales también pueden estar sustituidas o no sustituidas por radicales hidrocarbilo y, deseablemente, radicales hidrocarbilo C_1 a C_{20} . Los compuestos de metalloceno se pueden combinar con un activador o cocatalizador (tal y como se describe con mayor detalle a continuación) o el producto de reacción de un activador o cocatalizador, como por ejemplo el metilaluminoxano (MAO) y, opcionalmente, un agente de alquilación/secuestro como compuesto trialquilaluminio (TEAL, TMA o TIBAL). En la técnica se conocen en varios tipos de metallocenos, que pueden ser soportados. El soporte típico puede ser cualquier soporte tal como talco, un óxido inorgánico, arcilla y minerales arcillosos, compuestos estratificados de intercambio iónico, tierra de diatomeas, silicatos, zeolitas o un material de soporte resinoso tal como una poliolefina. Los óxidos inorgánicos específicos incluyen sílice y alúmina, utilizados solos o en combinación con otros óxidos inorgánicos tales como la magnesia, el dióxido de titanio, la zirconia y similares. Los compuestos de metales de transición que no son metalloceno, como el tetracloruro de titanio, también se incorporan al componente catalítico soportado. Los óxidos inorgánicos utilizados como soporte se caracterizan por tener un tamaño promedio de partícula que varía de 30 600 micrones, deseablemente de 30 100 micrones, una superficie de 50 1000 metros cuadrados por gramo, deseablemente de 100 400 metros cuadrados por gramo, un volumen de poro de 0,5 3,5 cc/g, preferiblemente desde 0,5 2 cc /g aproximadamente.

[0043] Puede utilizarse cualquier metalloceno en la práctica de la invención. Como se utiliza en este documento, a menos que se indique lo contrario, "metalloceno" incluye una sola composición de metalloceno o dos o más composiciones de metalloceno. Los metallocenos son típicamente compuestos de metales de transición de ligandos voluminosos generalmente representados por la fórmula: $[L]_m M [A]_n$ donde L es un ligando voluminoso, A es un grupo saliente, M es un metal de transición y m y n son aquellos que la valencia total del ligando corresponde a la valencia del metal de transición. Los ligandos L y A se pueden unir entre sí, y si están presentes dos ligandos L o A, se pueden puentear. El compuesto de metalloceno puede ser compuestos de sándwich completo que tienen dos o más ligandos L que pueden ser ligandos de ciclopentadienilo o ligandos derivados de ciclopentadieno o compuestos de medio sándwich que

tienen un ligando L, que es un ligando de ciclopentadienilo o un ligando derivado de ciclopentadienilo. El átomo de metal de transición puede ser un metal de transición de la columna 4, 5 o 6 o un metal de la serie de los lantánidos y actínidos de la tabla periódica. Los ejemplos no limitantes de metales incluyen circonio, titanio y hafnio. Se pueden unir otros ligandos al metal de transición, como un grupo saliente. Los ejemplos no limitantes de ligandos incluyen hidrocarbilo, hidrógeno o cualquier otro ligando aniónico univalente. Un metalloceno puenteado, por ejemplo, se puede describir mediante la fórmula general: RCpCp'MeQ_x . Me denota un elemento de metal de transición y Cp y Cp' denotan cada uno un grupo ciclopentadienilo, cada uno de ellos siendo igual o diferente, y que puede estar sustituido o no sustituido, Q es un grupo alquilo u otro grupo hidrocarbilo o halógeno, x es un número y puede estar dentro del rango 1 a 3 y R es un puente estructural que se extiende entre los anillos de ciclopentadienilo. Los catalizadores metalloceno y los sistemas catalíticos de metalloceno que producen poliolefinas isotácticas se describen en la patente de EE. UU. No. 4.794.096 y No. 4.975.403, que se incorporan aquí como referencia. Estas patentes describen catalizadores metalloceno estereorrígidos, quirales, que polimerizan olefinas para formar polímeros isotácticos y son especialmente útiles en la polimerización de polipropileno altamente isotáctico.

[0044] Los catalizadores metalloceno adecuados se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.530.914, 4.542.199, 4.769.910, 4.808.561, 4.871.705, 4.933.403, 4.937.299, 5.017.714, 5.026.798, 5.057.475, 5.120.867, 5.132.381, 5.155.180, 5.198.401, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.350.723, 5.391.790, 5.436.305, 5.510.502, 5.145.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.329.033, 5.296.434, 5.276.208, 5.672.668, 5.304.614, 5.374.752, 5.510.502, 4.931.417, 5.532.396, 5.543.373, 6.100.214, 6.228.795, 6.124.230, 6.114.479, 6.117.955, 6.087.291, 6.140.432, 6.245.706, 6.194.341, 6.399.723, 6.380.334, 6.380.331, 6.380.330, 6.380.124, 6.380.123, 6.380.122, 6.380.121, 6.380.120, 6.376.627, 6.376.413, 6.376.412, 6.376.411, 6.376.410, 6.376.409, 6.376.408, 6.376.407, 5.635.437, 5.554.704, 6.218.558, 6.252.097, 6.255.515 y en las publicaciones EP Nos. 549 900; 576 970, y 611 773, y WO 97/32906, 98/014585, 98/22486; y 00/12565. Se describen ejemplos de catalizadores adecuados para la preparación de PPic en las patentes de EE. UU. Nos. 4.107.413, 4.294.721, 4.439.540, 4.114.319, 4.220.554, 4.460.701, 4.562.173, y 5.066.738.

[0045] Los metallocenos se pueden utilizar en combinación con alguna forma de activador con el fin de crear un sistema catalizador activo. El término "activador" se define en el presente

documento como cualquier compuesto o componente, o combinación de compuestos o componentes, que pueden mejorar la capacidad de uno o más metallocenos para polimerizar olefinas en poliolefinas. Los alalumoxanos como el metilalumoxano (MAO) se utilizan comúnmente como activadores de metalloceno. Por lo general, los alquilalumoxanos contienen aproximadamente de 5 a 40 de las unidades repetidas. Las soluciones de alumoxano, particularmente, las soluciones de metilalumoxano, pueden obtenerse como soluciones que tienen varias concentraciones por medio de proveedores comerciales. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxano, de los cuales se describen ejemplos no limitantes en la patente de EE. UU. 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.103.031 y EP-A-0 561 476, EP 0 279 586, EP-A-0 594 218 y WO 94/10180, cada una de ellas incorporada en su totalidad en el presente documento como referencia.

[0046] También se pueden utilizar activadores ionizantes para activar metallocenos. Estos activadores son neutros o iónicos, o son compuestos como tetraquis (pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, que ionizan el compuesto de metalloceno neutro. Dichos compuestos ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado con, pero no coordinado o coordinado sólo de manera débil con, el ion restante del compuesto ionizante. También se pueden utilizar combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxano y activadores ionizantes en combinaciones, ver por ejemplo, el documento WO 94/07928.

[0047] Las descripciones de catalizadores iónicos para la polimerización por coordinación que se componen de cationes de metalloceno activados por aniones no coordinantes aparecen en los primeros trabajos de los documentos EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004 y las patentes de EE. UU. Nos. 5.198.401 y WO-A-92/00333, cada una de ellas incorporadas en su totalidad en el presente documento como referencia. En ellas se enseñan un método de preparación deseable en el que los metallocenos (bisCp y monoCp) son protonados por un precursor aniónico de manera que un grupo alquilo/hidruro se extrae de un metal de transición para hacerlo catiónico y equilibrado de carga mediante el anión no coordinante. Las sales iónicas adecuadas incluyen sales de aluminio o borato sustituido con tetraquis que tienen constituyentes arilo fluorados tales como el fenilo, el bifenilo y el naftilo.

[0048] El término "anión no coordinante" ("ANC") significa un anión que no se coordina con dicho catión o que sólo está débilmente coordinado con dicho catión, permaneciendo así suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Los aniones no

coordinantes "compatibles" son aquellos que no se degradan hasta la neutralidad cuando el complejo formado inicialmente se descompone. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para hacer que forme un compuesto metalloceno neutro de cuatro coordenadas y un subproducto neutro del anión.

[0049] También se conoce el uso de compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo pero que pueden producir tanto el catión metalloceno activo como un anión no coordinante. Véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0 426 637 y EP-A-0 573 403, cada uno de estos incorporados completamente aquí como referencia. Un método adicional para fabricar los catalizadores iónicos utiliza precursores de aniones ionizantes que inicialmente son ácidos de Lewis neutros pero que forman el catión y el anión tras la reacción ionizante con los compuestos de metalloceno, por ejemplo, el uso de tris(pentafluorofenil)borano, ver documento EP-A-0 520 732, que se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia. Los catalizadores iónicos para la polimerización por adición también se pueden preparar por oxidación de los centros metálicos de compuestos de metales de transición por precursores de aniones que contienen grupos oxidantes metálicos junto con los grupos aniónicos, véase el documento EP-A-0 495 375, que se incorpora en su totalidad aquí como referencia.

[0050] Cuando los ligandos metálicos incluyen fracciones de halógeno (por ejemplo, dicloruro de bis-ciclopentadienilcirconio) que no son capaces de ionizar la abstracción en condiciones estándar, se pueden convertir mediante reacciones de alquilación conocidas con compuestos organometálicos tales como hidruros o alquilos de litio o aluminio, alquilalumoxanos, reactivos de Grignard, etc. Ver documentos EP-A-0 500 944 y EP-A1-0 570 982 para procesos in situ que describen la reacción de compuestos de alquilaluminio con compuestos de metalloceno sustituidos con dihalo antes o con la adición de compuestos aniónicos activadores.

[0051] Los métodos deseables para soportar catalizadores iónicos que comprenden cationes de metalloceno y ANC se describen en la patente de EE. UU. Nos. 5.643.847; 6,228,795 y 6.143.686, cada una de estas incorporadas en su totalidad en el presente documento como referencia. Cuando se utiliza la composición de soporte, estos métodos de soporte de ANC pueden incluir el uso de precursores de aniones neutros que son ácidos de Lewis suficientemente fuertes para reaccionar con las funcionalidades reactivas con hidroxilo presentes en la superficie de la sílice de manera que el ácido de Lewis se une covalentemente. Además, cuando el activador de la composición de catalizador soportado por metalloceno es un ANC, deseablemente el ANC se añade primero a la

composición de soporte seguido de la adición del catalizador metalloceno. Cuando el activador es MAO, es deseable que el MAO y el catalizador metalloceno se disuelvan juntos en una solución. Posteriormente, el soporte se pone en contacto con la solución catalítica de MAO/metalloceno. Otros métodos y orden de adición resultarán evidentes para los expertos en la técnica.

Producción de poliolefinas

[0052] La poliolefina se puede formar colocando uno o más monómeros de olefinas (por ejemplo, etileno, propileno) solo o con otros monómeros en un recipiente de reacción adecuado en presencia de un catalizador (por ejemplo, el Ziegler-Natta, el metalloceno, etc.) y en condiciones adecuadas de reacción para su polimerización. Puede usarse cualquier equipo y proceso adecuado para polimerizar la olefina en un polímero. Por ejemplo, tales procesos pueden incluir la fase de solución, la fase de gas, la fase de suspensión, la fase de masa, los procesos de alta presión o combinaciones de estas. Dichos procesos se describen en detalle en las patentes de EE. UU. Nos. 5.525.678, 6.420.580, 6.380.328, 6.359.072, 6.346.586, 6.340.730, 6.339.134, 6.300.436, 6.274.684, 6.271.323, 6.248.845, 6.245.868, 6.245.705, 6.242.545, 6.211.105, 6.207.606, 6.180.735 y 6.147.173, cada una de estas incorporadas en su totalidad en el presente documento como referencia.

[0053] Las poliolefinas se pueden formar mediante un proceso de polimerización en fase gaseosa. Un ejemplo de un proceso de polimerización en fase gaseosa incluye un sistema de ciclo continuo, donde una corriente de gas cíclica (también conocida como corriente de reciclaje o medio fluidizante) se calienta en un reactor por calor de polimerización. El calor se elimina de la corriente de gas cíclica en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. La corriente de gas cíclica que contiene uno o más monómeros puede ciclarse continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones reactivas. La corriente de gas cíclica se extrae generalmente del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de 100 psig a 500 psig, o de 200 psig a 400 psig o de 250 psig a 350 psig. La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede ser de 30 °C a 120 °C o de 60 °C a 115 °C o de 70 °C a 110 °C o de 70 °C a 95 °C. Se describen ejemplos no limitantes de procesos de polímeros en las patentes de EE. UU. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749,

5.405.922, 5.436.304, 5.456.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.627.242, 5.665.818, 5.677.375, y 5.668.228, incorporadas en su totalidad en el presente documento como referencia.

[0054] Los PPic se puede formar mediante un proceso de polimerización secuencial. La reacción de polimerización se puede realizar en una configuración de dos reactores en la que el catalizador, generalmente un catalizador Ziegler-Natta y propileno se cargan en un primer reactor de bucle equipado con una bomba de circulación. Con el reactor, el homopolímero de propileno se produce en la superficie de las partículas catalíticas. Los granos de catalizador recubiertos con polímero de propileno se transfieren luego a uno o más reactores secundarios en fase gaseosa con un lecho fluidizado donde el copolímero se produce mediante la copolimerización del propileno y el etileno en presencia de un catalizador, de nuevo, generalmente, un catalizador Ziegler-Natta descrito anteriormente. Los expertos en la técnica conocen equipos y procedimientos estándar para polimerizar propileno y otra alfa olefina tal como el etileno en un copolímero de impacto.

2. Agente nucleante

[0055] La composición polimérica de la presente invención también incluye un agente nucleante, o una combinación de agentes nucleantes, y que tiene un tamaño promedio de partículas inferior, pero no igual, a 2 micrómetros. Un agente nucleante puede funcionar para mejorar las propiedades ópticas de la resina, mejorar la productividad de procesamiento de la resina al acelerar los ciclos, o mejorar las propiedades mecánicas como la rigidez y la resistencia térmica. A modo de ejemplo, durante la cristalización de un polímero tal como el polipropileno, los cristales formados pueden ser típicamente más grandes que la longitud de onda de la luz. Los cristales de este tamaño refractan la luz y, por tanto, pueden reducir la claridad del copolímero. Sin querer estar limitado por la teoría, un agente nucleante puede proporcionar una superficie heterogénea que actúa como un sitio de cristalización y aumenta la velocidad de cristalización del polímero. En presencia de un agente nucleante, se pueden formar cristales a temperaturas más altas, y la mayor velocidad de formación de cristales puede inducir la formación de cristales más pequeños, como las esferulitas. El tamaño de cristal más pequeño permite que la luz pase con refracción reducida, aumentando así la claridad del polímero. En una realización, cualquier agente nucleante químicamente compatible con la resina polimérica, y que tiene la capacidad de reducir la contracción isotrópica o diferencial de esta, puede incluirse en la composición en cantidades eficaces para impartir las propiedades físicas deseadas. Como se ejemplifica de manera no limitativa en los Ejemplos, los agentes nucleantes que tienen un tamaño promedio de partícula de menos de 2 micrones pueden

proporcionar deformaciones reducidas, contracciones reducidas o uniformes o propiedades de impacto en comparación con materiales que incluyen agentes nucleantes de tamaños más grandes. La contracción isotrópica se puede mejorar al menos en un 80 %. En algunas realizaciones, la deformación no se observa o es mínima. Como se discutió con anterioridad, se cree que las partículas nucleantes de tamaño muy pequeño se dispersan más uniformemente en el polímero de poliolefina, creando así esferulitas más homogéneas dentro de la matriz del polímero. En consecuencia, la contracción es similar en todas la dirección debido a esta "nube de cristales de poliolefina" uniforme dentro de la matriz de polímero. Se cree que la dispersión uniforme de los cristales de PP dentro de la matriz de polímero puede actuar como una barrera física para el crecimiento de grietas. En algunas realizaciones, el tamaño promedio de partícula del agente nucleante es de 0,001 a 1,9 micrones (μm) o de 0,6 a 1 micrón o al menos cualquiera de, igual a cualquiera de, o entre cualquiera de dos de: 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,55, 0,6, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,95, 1,0, 1,5 y 1,9 micrones.

[0056] En una realización, el agente nucleante es talco ultrafino, un ácido carboxílico o una de sus sales, un organofosfato, colofonia de pino o un compuesto de sorbitol, o cualquiera de sus combinación. Los ejemplos no limitantes de ácidos carboxílicos o sus sales incluyen benzoato, un benzoato de metal, benzoato de sodio, benzoato de litio, ácido norbornanocarboxílico o una de sus sales, o cualquiera de sus combinaciones. En una realización, el agente nucleante es talco ultrafino. El agente nucleante puede estar presente en cantidades de 100 ppm a aproximadamente 20.000 ppm, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 5000 ppm, o al menos cualquiera de, igual a cualquiera de, o entre dos de cualquiera de: 100, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000, 7500, 8000, 8500, 9000, 9500, 10.000, 11.000, 12.000, 13.000, 14.000, 15.000, 16.000, 1700, 1800, 1900 y 20.000 ppm. Los agentes nucleantes pueden obtenerse de fuentes comerciales o prepararse mediante procesamiento químico. Una fuente comercial para talco ultrafino es el Micro Tuff® AGD 609 de Mineral Technologies Inc. (E.E. U.U.).

3. Aditivos opcionales

[0057] Las composiciones poliméricas de la presente invención pueden además incluir al menos un aditivo. Entre los ejemplos no limitantes de aditivos se incluye un agente antibloqueo, un agente antiestático, un antioxidante, un agente neutralizante, un agente de soplado, un adyuvante de cristalización, un tinte, un retardante de llama, un relleno, un modificador de impacto, un agente de

liberación de moldes, un aceite, otro polímero, un pigmento, un agente de procesamiento, un agente de refuerzo, un agente de nucleación, un agente de clarificación, un agente de deslizamiento, un modificador de flujo, un estabilizador, un agente de resistencia a los rayos UV y combinaciones de estos. Entre los ejemplos no limitantes de proveedores comerciales de aditivos se incluyen BASF (Alemania), Dover Chemical Corporation (EE. UU.), AkzoNobel (Países Bajos), Sigma-Aldrich® (EE. UU.), Atofina Chemicals, Inc. y similares.

[0058] En una realización, la composición polimérica puede incluir un agente de liberación de moldes y un agente antiestático. El agente de liberación de moldes y el agente antiestático pueden ser una combinación de un esterato metálico y un éster de glicerol, respectivamente. En una realización, el agente de liberación de moldes y el agente antiestático se pueden utilizar en combinación o individualmente. En algunas realizaciones, el agente de liberación de moldes y el agente antiestático son el mismo compuesto. Un ejemplo no limitante de un éster de glicerol adecuado incluye monoestearato de glicerina (GMS) presente en cantidades que varían iterativamente alrededor de 500 ppm a alrededor de 5000 ppm, alternativamente alrededor de 750 ppm a alrededor de 3000 ppm, alternativamente alrededor de 1000 ppm a alrededor de 2000 ppm, alternativamente alrededor de 1000 ppm a alrededor de 1500 ppm, alternativamente alrededor de 1250 ppm. Sin desear estar limitado por la teoría, un agente antiestático, por ejemplo, el GMS, puede funcionar migrando a la superficie del material polimérico y creando una película con agua que disipa la electricidad estática presente en la superficie del material. Los agentes antiestáticos presentes en las cantidades reveladas pueden ser eficaces para reducir la electricidad estática sin afectar negativamente a la adhesión de componentes o materiales adicionales tales como colorantes a los artículos de uso final preparados a partir de la composición polimérica revelada.

[0059] Un ejemplo no limitante de agente de liberación de moldes adecuado es un estearato metálico tal como el estearato de zinc presente en cantidades que varían iterativamente alrededor de 500 ppm a alrededor de 5000 ppm, alternativamente alrededor de 500 ppm a alrededor de 3000 ppm, alternativamente alrededor de 750 ppm a alrededor de 2000 ppm, alternativamente alrededor de 750 ppm hasta alrededor de 1500 ppm, alternativamente alrededor de 1000 ppm. Como alternativa, el agente de liberación de moldes es N,N'-diestearoiletilendiamina presente en cantidades que varían iterativamente alrededor de 250 ppm a alrededor de 2500 ppm, alternativamente alrededor de 500 ppm a alrededor de 2000 ppm, alternativamente alrededor de 750 ppm a alrededor de 1500 ppm, alternativamente alrededor de 1000 ppm. Sin querer estar limitados por la teoría, un

agente de liberación de moldes se utiliza para reducir el grado de adhesión de la parte moldeada final a la cavidad de moldes. Un agente de liberación de moldes se utiliza para reducir el grado de adhesión de la parte moldeada final a la cavidad de moldes.

[0060] En una realización, la composición polimérica puede incluir un neutralizador ácido. En algunas realizaciones, el neutralizador ácido puede ser hidrotalcita presente en cantidades que varían iterativamente de alrededor de 100 ppm a alrededor de 1000 ppm, alternativamente alrededor de 150 ppm a alrededor de 400 ppm, alternativamente alrededor de 300 ppm. En algunas realizaciones, el agente de liberación de moldes y el neutralizador ácido comprenden un solo compuesto. Un ejemplo no limitante de un agente de liberación de moldes y neutralización ácida combinado adecuado puede incluir un estearato de calcio presente en cantidades que varían iterativamente alrededor de 200 ppm a alrededor de 2000 ppm, alternativamente alrededor de 200 ppm a alrededor de 1500 ppm, alternativamente alrededor de 350 ppm a alrededor de 1000 ppm, alternativamente alrededor de 350 ppm hasta alrededor de 750 ppm, alternativamente alrededor de 500 ppm. El neutralizador ácido puede funcionar para eliminar residuos que queda en la resina polimérica del catalizador de polimerización y para evitar la corrosión de la cavidad de molde.

B. Preparación de composiciones poliméricas

[0061] La preparación de las composiciones poliméricas se puede llevar a cabo en una máquina mezcladora habitual, en la que la poliolefina y el agente nucleante o la combinación de agentes nucleantes se pueden fundir y mezclar con los aditivos opcionales. Los expertos en la técnica conocen máquinas adecuadas. Los ejemplos no limitantes incluyen mezcladoras, amasadoras y extrusoras. En ciertos aspectos, el proceso se puede realizar en una extrusora introduciendo los aditivos durante el procesamiento. Los ejemplos no limitantes de extrusoras pueden incluir extrusoras de un solo tornillo, extrusoras de doble tornillo contrarrotantes y cogiratorias, extrusoras de engranajes planetarios, extrusoras de anillo o coamasadoras. Además, la poliolefina y la nucleación también se pueden mezclar en seco y la mezcla de polímero resultante se puede utilizar en procesos típicos de polímeros (por ejemplo, extrusión de película soplada, extrusión de espuma, extrusión-termoformado a partir de láminas, etc.) En algunas realizaciones, se puede obtener el agente de nucleación y mezclado con polipropileno o uno o más aditivos opcionales para producir la mezcla de polímeros de la presente invención. La poliolefina, el agente nucleante o una de sus mezclas se puede someter a una temperatura elevada durante un período suficiente durante la mezcla. La temperatura de mezcla puede estar por encima del punto de

ablandamiento de los polímeros. Tal "mezcla por fundición" o "formulación por fundición" ayuda a dispersar uniformemente el agente nucleante en la matriz polimérica de poliolefina.

[0062] Se pueden mezclar los aditivos previamente o añadirse de manera individual a la composición polimérica. A modo de ejemplo, los aditivos de la presente invención se pueden premezclar de modo que la mezcla se forme antes de ser añadida a la mezcla de poliolefina y agente nucleante. El aditivo que contiene la mezcla de estos puede someterse a una temperatura elevada durante un período suficiente durante la mezcla o incorporación de aditivos. La incorporación de aditivos en la resina de poliolefina se puede llevar a cabo, por ejemplo, mezclando los componentes antes descritos utilizando métodos habituales en la tecnología de procesos. La temperatura de mezcla puede estar por encima del punto de ablandamiento de los polímeros. En ciertos aspectos, se puede realizar un proceso a una temperatura de aproximadamente 160 °C a 280 °C. Tal "mezcla por fundición" o "formulación por fundición" da como resultado una dispersión uniforme de los presentes aditivos en la matriz de polímero de poliolefina.

C. Composiciones de polímeros

[0063] La composición de polímeros puede incluir un polímero poliolefínico y un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula de menos de 2 micrómetros en las cantidades descritas anteriormente. El agente nucleante puede ser una combinación de diferentes agentes nucleantes, y el tamaño promedio de partícula general de la combinación de agentes nucleantes es menor de 2 micrómetros. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede incluir de 100 ppm a aproximadamente 20.000 ppm, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 10.000 ppm, de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 5000 ppm del agente nucleante, siendo el resto poliolefina y aditivos opcionales.

[0064] La composición polimérica puede mostrar propiedades mecánicas mejoradas, como una mayor resistencia al impacto, como se refleja en una mayor resistencia al impacto Izod o una mayor rigidez, como se refleja en un mayor módulo de flexión o una disminución de la contracción, como una contracción isotrópica o una disminución de la deformación. El impacto Izod se define como la energía cinética necesaria para iniciar una fractura en una muestra y continuar la fractura hasta que la muestra se rompa. Las pruebas de resistencia al impacto Izod determinan la resistencia de una muestra de polímero a la rotura por choque de flexión, como lo indica la energía gastada por un martillo tipo péndulo al romper una muestra estándar de un solo golpe. La muestra cuenta con

muestras, lo que sirve para concentrar la tensión y promueve una fractura frágil en lugar de dúctil. Específicamente, el ensayo de impacto de Izod mide la cantidad de energía que el péndulo pierde durante la rotura de la muestra de prueba. La energía que el péndulo pierde es la suma de las energías necesarias para iniciar la fractura de la muestra, para propagar la fractura a través de la muestra y cualquier otra pérdida de energía asociada con el sistema de medición (por ejemplo, fricción en el cojinete del péndulo, vibración del brazo del péndulo y muestra de energía de lanzamiento). La composición de polímeros de la presente invención puede tener un valor de impacto Izod aumentado de al menos 25 %, 30 %, al menos 40 %, al menos 60 % o 25 % a 60 % o cualquier valor o rango entre ellos en comparación con una composición de polímeros comparable que incluye el mismo polímero y agente nucleante, pero el mismo agente nucleante tiene un tamaño promedio de partícula mayor o igual a 2 μm . Por ejemplo, una composición de la presente invención puede tener una resistencia al impacto Izod de 20 pies/libra (por 1.356 J), o al menos 24 pies/libra (por 1.356 J), mientras que la composición que incluye un agente nucleante de mayor tamaño tiene una resistencia al impacto Izod de menos de 16 pies/libra (por 1.356 J).

[0065] En una realización, la composición de polímeros descrita en el presente documento y los artículos de uso final formados exhiben una contracción isotrópica de menos del 20 %, menos del 10 %, menos del 5 %, sin contracción en lo absoluto. La contracción isotrópica de la composición puede ser del 0 % al 15 % o del 0 % al 5 % o del 0 % al 1 %. La composición polimérica puede tener una contracción isotrópica menor que la mezcla polimérica con un agente nucleante que tiene un tamaño promedio de partícula superior a 2 micrómetros (por ejemplo, un talco que tiene un tamaño promedio de partícula de 2-6 mm). A modo de ejemplo, la contracción isotrópica de la composición de la presente invención puede ser inferior a un 80 %, inferior a 90 %, inferior a 95 % o la muestra de referencia.

D. Artículos de manufactura

[0066] Las composiciones de mezcla de polímeros se recogen normalmente como pellets, que pueden almacenarse por un tiempo o emplearse de manera inmediata en un proceso de formación. Los procesos de conformado pueden incluir moldeo por inyección, película soplada, recubrimiento por extrusión, moldeo por extrusión-soplado, moldeo por inyección-estirado-soplado, termoformado, extrusión de perfiles, moldeo por compresión o extrusión de láminas. Los artículos formados finales son, por ejemplo, piezas moldeadas, láminas, películas, fibras, etc. Ejemplos de piezas moldeadas incluyen una pieza de automóvil, un recipiente para alimentos, una tapa, un

producto informático, una fibra, un tubo, una película, una botella, un recipiente no alimenticio, una taza, una tapa, un plato, una bandeja, un blister y césped artificial. El césped artificial puede incluir al menos uno de los siguientes: gránulos, esteras u hojas. .

[0067] En una realización, el proceso de conformación de plásticos puede incluir moldeo por inyección. En el moldeo por inyección, se alimenta una resina polimérica a un moldeador por inyección a través de una tolva. Las resinas pueden ingresar a un barril de inyección por gravedad a través de un conducto de alimentación donde se calientan a la temperatura de fusión adecuada. Posteriormente, la resina fundida se puede inyectar en una cavidad de molde donde se le da la forma de la pieza deseada. El molde se enfría constantemente a una temperatura que permite que la resina se solidifique y se enfríe al tacto. La resina fundida, mientras se llena la cavidad, fluye en la dirección de la inyección, que se denomina flujo, y también se extiende perpendicularmente al flujo de inyección en una dirección denominada flujo transversal. En una realización, las composiciones de polímeros se pueden utilizar para formar artículos de uso final con un peso parcial de menos de alrededor 65 gramos, alternativamente de alrededor 52 gramos a alrededor 55 gramos, o menos de cualquiera de, igual a uno de, o entre dos de 65, 64, 63, 62, 61, 60, 59, 58, 57, 56, 55 gramos. Estos artículos se pueden formar utilizando un moldeador de inyección adecuado que opere a un tiempo de ciclo igual o menor a alrededor de 10 segundos, alternativamente igual o menor a 7,0 segundos, alternativamente igual o menor a alrededor de 6,5 segundos, alternativamente igual o menor que alrededor de 6,0 segundos, alternativamente de alrededor de 6,0 segundos a alrededor de 7,0 segundos. Por ejemplo, para un moldeador por inyección de pared delgada de alta velocidad que utiliza moldes apilados de alta cavitación (por ejemplo, que tienen 16 cavidades o más), los tiempos de ciclo pueden ser iguales o inferiores a alrededor de 7,0 s, o alrededor de 1 s a 7 s, o alrededor de 1 s, 2 s, 3 s, 4 s, 5 s, 6 s, o 7 s o cualquier intervalo de estos.

EJEMPLOS

[0068] La presente invención se describirá a continuación en detalle mediante ejemplos específicos. Los siguiente ejemplos se ofrecen solamente con fines ilustrativos, y no pretenden limitar la invención de ninguna manera. Los expertos en la técnica reconocerán fácilmente una variedad de parámetros no críticos que pueden cambiarse o modificarse para producir esencialmente los mismos resultados.

Ejemplo 1

(Efecto de Agentes Nucleantes en Artículos Moldeados)

[0069] Un TOTAL de polipropileno 3727 con MFR de 20 g/10 min (Pelusa: 2,8), XS % de 4, rango XS de 3,5 a 4,5 y contenido de C₂ de 0,6 % en peso se utilizó para evaluar el agente nucleante de la presente invención (talco que tiene un tamaño promedio de partícula de 0,8 micrones) y un agente nucleante comparativo (talco que tiene un tamaño promedio de partícula de 2-4 micrones).

[0070] Las medidas de contracción se realizaron en un molde de placa de 60 × 60 × 2 mm utilizando un microscopio CNC (control numérico computarizado): El QV Apex 302, un microscopio programable de alta precisión (precisión de 1,5 micrones) con una resolución de 0,1 micrones. Este instrumento determina de forma automática y precisa las propiedades de contracción en toda la placa. La figura 1 muestra el efecto del tamaño de las partículas de talco en la deformación 3727. La diferencia de contracción entre MD y TD (contracción MD - contracción TD) fue cercana a 0 para el POLIPROPILENO 3727 TOTAL nucleado con tamaño de partículas finas de talco que puede traducirse en una tendencia a tener una deformación reducida en las piezas moldeadas por inyección. La figura 2 muestra el efecto del tamaño de las partículas de talco en la contracción 3727. La Tabla 1 enumera los valores de contracción. La tabla 2 lista la disminución en la reducción del agente nucleante de la presente invención frente el agente nucleante comparativo. Todos estos datos demostraron que el polipropileno 3727 TOTAL nucleado con partículas finas de talco presentaba una contracción más homogénea tanto en la dirección longitudinal como en la transversal en comparación con las partículas de talco más grandes. La figura 3 muestra el efecto del tamaño de partícula de talco sobre el impacto instrumentado 3727 (impacto Izod). Las propiedades de impacto instrumentadas se incrementaron en un 50 % utilizando el agente nucleante de la presente invención en comparación con el agente nucleante comparativo. Con base en estos resultados, se cree que utilizar de partículas de talco más pequeñas debería conducir a mejores propiedades de impacto, así como a una contracción uniforme mucho mejor en todas las direcciones y dar lugar a una deformación mucho menor de los artículos de uso final sin afectar significativamente otras propiedades mecánicas y ópticas.

Tabla 1

		2-4 Micro	0,8 Micro	Unidad
Contracción	Abajo a la izquierda (MD)	1,446	1,379	%
	Abajo a la izquierda (TD)	1,383	1,436	%
	Centro Grande (MD)	1,393	1,346	%
	Centro Grande (TD)	1,304	1,349	%
	Centro Pequeño (MD)	1,731	1,669	%
	Centro Pequeño (TD)	1,575	1,648	%
	Arriba a la derecha (MD)	1,304	1,39	%
	Arriba a la derecha (TD)	1,513	1,442	%
	Abajo a la izquierda (Dif.)	-0,062	0,057	%
	Centro Grande (Dif.)	-0,0895	0,003	%
	Centro Pequeño (Dif.)	-0,157	-0,021	%
	Arriba a la derecha (Dif.)	0,209	0,052	%

Tabla 2

Diferencia de contracción	Disminución comparada con 2-4 micropartículas	Unidad
Abajo a la izquierda	8	%
Centro Grande	97	%
Centro Pequeño	87	%
Arriba a la derecha	75	%

[0071] Si bien las realizaciones de la presente invención y sus ventajas se han descrito detalladamente, debe entenderse que los diferentes cambios, sustituciones y alteraciones pueden llevarse a cabo aquí sin apartarse del espíritu y del alcance de las realizaciones tal como las reivindicaciones adjuntas las definen. Además, el alcance de la presente solicitud no pretende limitarse a las formas de realización específicas del proceso, la máquina, la fabricación, la composición de materia, los medios, los métodos y las etapas descritos en la especificación. Como apreciará fácilmente un experto en la técnica a partir de la descripción anterior, se puede utilizar los procesos, las máquinas, la fabricación, las composiciones de materia, los medios, los métodos o los pasos que existen actualmente o que se desarrollarán posteriormente, que realizan sustancialmente

la misma función o logran sustancialmente el mismo resultado que las realizaciones correspondientes descritas en este documento. Por consiguiente, las reivindicaciones adjuntas pretenden incluir dentro de su alcance dichos procesos, máquinas, fabricación, composiciones de materia, medios, métodos o pasos.

DRS\DRS\ID-934285\WPC24166