

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 281**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 10/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/50</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/14</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/012</b>	(2008.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/14</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2019 PCT/EP2019/065152**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2019 WO19234256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2019 E 19735216 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3802634**

54 Título: **Composiciones de copolímero de propileno adecuadas para la formación de espuma**

30 Prioridad:

**08.06.2018 EP 18176724**

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

**26.12.2024**

73 Titular/es:

**LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH  
(100.00%)  
Gottlieb-Daimler-Str. 8  
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**NEIDHÖFER, MICHAEL y  
JÖRRES, VOLKER HEINRICH**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 993 281 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de copolímero de propileno adecuadas para la formación de espuma

**Antecedentes de la invención****Campo técnico**

- 5 La presente divulgación se refiere a un método para producir un copolímero de propileno así como copolímeros de propileno obtenidos mediante tal método. El copolímero de propileno es adecuado para un número de aplicaciones y procesos, incluyendo procesos de formación de espuma, tales como por ejemplo procesos de formación de espuma por inyección. Sin embargo, el copolímero de propileno se puede utilizar también en otras aplicaciones y procesos.

**Técnica anterior**

- 10 Los polipropilenos, tales como por ejemplo polipropilenos producidos con catalizadores de Ziegler-Natta, pueden tener pesos moleculares altos y distribuciones amplias de peso molecular, teniendo así una alta viscosidad en estado fundido, que es evidenciada por un bajo índice de fluidez (MFR, Melt Flow Rate). Estas propiedades son indeseables cuando se procesan polímeros de propileno en algunas aplicaciones de producto, tales como por ejemplo aplicaciones de moldeo, películas y fibras. Por ejemplo, en procesos de moldeo por inyección e inyección de espuma, el polipropileno debe tener un alto MFR, es decir, una baja viscosidad en estado fundido a una temperatura de fusión  
15 dada, para facilitar el llenado de moldes de cavidad estrecha, reduciendo de esta manera el tiempo de ciclo de producción. Por lo tanto, se han desarrollado métodos para reducir el peso molecular y para hacer más estrecha la distribución del peso molecular cambiando la reología de polipropileno, por ejemplo, reduciendo la viscosidad del polipropileno en fase líquida. Un aumento en el índice de fluidez es el responsable de mejores propiedades de flujo de  
20 los polipropilenos. Este cambio en la reología para mejorar las propiedades de flujo de los polipropilenos, haciendo por lo tanto que un propileno sea más adecuado para algunas aplicaciones de producto, se describe como "modificar" la reología del polipropileno. La reducción de viscosidad también se describe como "viscorreducción" (*visbreaking*) o "degradación". La reducción de la viscosidad se aplica convenientemente al polipropileno.

- 25 En la presente solicitud, la modificación reológica se pretende para indicar cualquier modificación reológica, incluyendo "viscorreducción" y reticulación de polipropilenos, en particular copolímeros de propileno, que también pueden ir acompañadas de reacciones secundarias de degradación.

Es conocido el uso de peróxidos orgánicos para la modificación reológica de polipropilenos.

- 30 Un proceso conocido para viscorreducción de poliolefinas es la extrusión llevada a cabo a una temperatura de aproximadamente 190°C-260°C en la presencia de un compuesto de peróxido orgánico. Un ejemplo de este proceso se describe en el documento AU 5141785 A, que se refiere a un proceso para la reducción controlada de peso molecular promedio y alteración de distribución del peso molecular de homopolímeros o copolímeros de alfa-monoolefina C3-C8 agregando un peróxido, tal como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, continuamente a una velocidad cíclica programada al polímero o copolímero y calentando la mezcla en un extrusor por fusión.

- 35 Además, cuando se procesan polipropilenos por medio de espumado por inyección, espumado por extrusión, formación en caliente, recubrimiento por extrusión o moldeo por soplado, se desean una alta resistencia a la fusión y extensibilidad. Por ejemplo, con referencia a procesos de formación de espuma, si el polipropileno tiene una alta resistencia a la fusión, las paredes de células de espuma crecientes son más estables y no se colapsan. También, se puede lograr una morfología de espuma más fina y por lo tanto una espuma de polipropileno con una densidad más baja, lo cual ahorra en el costo del material así como de energía.

- 40 Generalmente, la resistencia a la fusión del polipropileno se puede aumentar incrementando la masa molecular y/o ampliando la distribución de la masa molecular y/o introduciendo ramificaciones de cadena larga. Con el fin de obtener ramificaciones de cadena larga en el polipropileno, es conocido modificar el polipropileno lineal mediante la reacción con peroxidicarbonatos en un extrusor de doble tornillo. Este tipo de modificación se describe por A D. Gotsis et al., *Effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming*, (efecto de la ramificación de  
45 cadena larga en la procesabilidad de polipropileno en formación en caliente), Polymer Engineering and Science, mayo de 2004, vol. 44, No. 5, p. 973 en adelante, que muestra que la resistencia a la fusión, elasticidad y endurecimiento por deformación aumentan con el incremento del número de ramificaciones de cadena larga en la cadena principal. La presencia de ramificación de cadena larga en un polímero y por lo tanto de la resistencia a la fusión del mismo se pueden evidenciar por la relación de elasticidad (ER, Elasticity Ratio) del polímero, la cual aumenta con el incremento  
50 de la resistencia a la fusión.

El documento WO 99/27007 A1 describe un proceso de extrusión para mejorar la resistencia a la fusión del polipropileno que comprende mezclar el polipropileno con al menos un peroxidicarbonato, y hacer reaccionar el polipropileno y el peroxidicarbonato a una temperatura entre 150°C y 300°C.

- 55 Sin embargo, tanto la viscorreducción peroxídica para aumentar el MFR como la reacción del polipropileno con el peroxidicarbonato para introducir ramificaciones de cadena larga se asocian independientemente con la formación de

color. La formación de color es evidenciada por un aumento en el índice de amarillez (YI, Yellowness Index). El color amarillo siempre es percibido por los usuarios como una pérdida de calidad en la apariencia óptica.

Además, se sabe que el aumento del índice de fluidez observado en viscorreducción peroxidica se obtiene generalmente a costa de la relación de elasticidad. Este efecto indeseado puede ser debido al hecho de que la relación de elasticidad es una función no solamente de la ramificación de cadena larga, sino también de la distribución del peso molecular y del hecho de que la viscorreducción peroxidica estrecha la distribución del peso molecular, lo cual es perjudicial para la relación de elasticidad. De hecho, la relación de elasticidad aumenta con la ampliación de la distribución del peso molecular. Así, ya que la viscorreducción peroxidica da como resultado un estrechamiento de la distribución del peso molecular, la viscorreducción peroxidica afecta negativamente la relación de elasticidad. Por otro lado, introducir la ramificación de cadena larga tiene un impacto negativo en MFR debido a que el MFR generalmente disminuye con la introducción de ramificación de cadena larga.

Por lo tanto, los métodos conocidos para producir polipropileno bajo condiciones de extrusión no permiten obtener polipropileno que tenga un aumento de MFR y un aumento de ER mientras se limita la formación de color.

En vista de lo anterior, existe todavía la necesidad de desarrollar métodos para producir polipropileno, y en particular un copolímero de polipropileno, simplemente por la reacción bajo condiciones de extrusión que dan como resultado un polipropileno con una reducción de viscosidad en estado fundido y un aumento de resistencia a la fusión mientras se mantiene la formación de color en un nivel aceptable para los usuarios.

### Sumario de la invención

El Solicitante ha descubierto sorprendentemente que al utilizar una composición que comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico y al contactar un copolímero de propileno con la composición bajo condiciones de extrusión, se puede obtener un copolímero de propileno que tiene una combinación única de viscosidad en estado fundido, resistencia a la fusión y baja formación de color. Esta combinación única puede ser deseable, por ejemplo, en aplicaciones de moldeo por inyección de espuma. En estas aplicaciones, se desea la fluidez para facilidad de llenado de moldes de cavidad estrecha en combinación con una alta resistencia a la fusión que permita la construcción de paredes estables de células de espuma crecientes y una baja formación de color para lograr propiedades ópticas atractivas.

Recientemente, los inventores probaron composiciones que comprenden esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico en un proceso de extrusión de un copolímero de propileno y se sorprendieron al descubrir que tales composiciones trabajaron significativamente e inesperadamente mejor, en términos de la formación de color, de lo que se hubiera predicho. De hecho, una persona experimentada en la materia habría esperado que la reacción de un copolímero de propileno con una mezcla de al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico llevaría a una formación de color indicada por un YI al menos tan alto como la suma del YI que resulta de la acción ejercida por dicho al menos un peroxidicarbonato y el YI que resulta de la acción ejercida por dicho al menos un peróxido orgánico. Por el contrario, sorprendentemente se obtuvieron valores de YI más bajos que la suma del YI que resulta de la acción ejercida por dicho al menos un peroxidicarbonato y del YI que resulta de la acción ejercida por dicho al menos un peróxido orgánico.

De acuerdo con un primer aspecto de lo anterior, la presente divulgación se refiere a un método para producir un copolímero de propileno, que comprende extrudir un polipropileno fundido y una composición que comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico. Extrudir se lleva a cabo al extrudir el copolímero de propileno, agregar la composición al copolímero de propileno, y extrudir por fusión el copolímero de propileno en la presencia de la composición. El copolímero de propileno extrudido por fusión en la presencia de la composición presenta un MFR mayor al MFR presentado por el copolímero de propileno antes de la extrusión. El término que comprende esencialmente significa que no hay ningún componente adicional reaccionando con el copolímero de propileno en la composición. Por ejemplo, pueden estar presentes en la composición más peroxidicarbonatos y/o más peróxido orgánico. También, uno o más diluyentes y/o uno o más aditivos de polímero, tales como, por ejemplo, estabilizadores, eliminadores de ácido, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, agentes deslizantes, agentes antibloqueo, y/o agentes de desmoldeo, también pueden estar presentes en la composición. Sin embargo, componentes que reaccionan con el copolímero de propileno además de los peroxidicarbonatos y peróxidos orgánicos no están presentes en la composición. Así, por ejemplo, la composición no comprende agentes de injerto. De acuerdo con una o más modalidades, la composición consta de al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico.

Por un lado, la composición seleccionada resulta al menos una atenuación del impacto negativo ejercido por el estrechamiento de la distribución del peso molecular en la ER provocado por dicho al menos un peróxido orgánico cuando se utiliza solo, la ER disminuye con el estrechamiento de la distribución del peso molecular. Por otro lado, la composición seleccionada resulta al menos en una atenuación del impacto negativo correspondiente ejercido por dicho al menos un peroxidicarbonato en el MFR cuando se utiliza solo, el MFR disminuyendo como resultado de dicho al menos un peroxidicarbonato.

Adicionalmente, ambos efectos se logran sin la formación de color esperada.

- 5 En consecuencia, el copolímero de propileno modificado de acuerdo con tal método puede presentar un MFR y una ER, ambos de los cuales son mayores que las propiedades correspondientes mostradas por el copolímero antes de la modificación, mientras presenta, al mismo tiempo, una baja formación de color. De hecho, se descubrió sorprendentemente que el YI de un copolímero de propileno obtenido utilizando una composición que comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico está muy por debajo de la suma del YI que resulta de la acción de dicho al menos un peroxidicarbonato y el YI que resulta de la acción de dicho al menos un peróxido orgánico. Por ejemplo, se pueden mejorar el MFR y la ER mientras se mantiene un YI igual o menor que 6.5.
- 10 En la presente descripción y en las siguientes reivindicaciones, el término "copolímero de propileno" se utiliza para indicar un copolímero de propileno o mezclas de copolímero de propileno que contienen al menos un 50% en peso de propileno copolimerizado.
- 15 La extrusión de un copolímero de propileno fundido y una composición se pretenden para indicar la extrusión de un copolímero de propileno en el estado fundido en la presencia de la composición. La extrusión se puede llevar a cabo en un extrusor o en cualquier otro dispositivo de procesamiento por fusión. En ambos casos, la extrusión se lleva a cabo bajo condiciones de extrusión.
- 20 De acuerdo con la presente divulgación, la extrusión de un copolímero de propileno fundido y la composición se lleva a cabo extruyendo el copolímero de propileno, que puede estar, por ejemplo, en una forma inicial de polvo o gránulos, agregando la composición mencionada anteriormente al copolímero de propileno, y extruyendo por fusión el copolímero de propileno en la presencia de dicha composición. De acuerdo con una o más modalidades, la agregación de la composición al copolímero de propileno se puede llevar a cabo, por ejemplo, antes de la extrusión del copolímero de propileno. De acuerdo con otras modalidades, sin embargo, la agregación de la composición al copolímero de propileno se puede llevar a cabo, por ejemplo, durante la extrusión del copolímero de propileno. En cualquier caso, de acuerdo con la presente divulgación, tanto dicho al menos un peroxidicarbonato como dicho al menos un peróxido orgánico se agregan en la forma de una composición, es decir, se agregan simultáneamente.
- 25 Tal método como se define en el primer aspecto de la divulgación es efectivo para la modificación reológica del copolímero de propileno, incluyendo la degradación y/o reticulación y/o ramificación de cadena larga del polipropileno, sin dar como resultado niveles de color inaceptables.
- De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peroxidicarbonato es sólido o líquido a temperatura ambiente.
- 30 De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peroxidicarbonato tiene una vida media en clorobenceno de una hora o menos a una temperatura entre 55°C y 75°C. Por ejemplo, dicho al menos un peroxidicarbonato puede tener una vida media en clorobenceno de una hora o menos, tal como de 0.1 h a 1 h, a una temperatura entre 60°C y 70°C.
- 35 De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánico es sólido o líquido a temperatura ambiente.
- De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánico tiene una vida media en clorobenceno de una hora o menos a una temperatura entre 125°C y 155°C. Por ejemplo, dicho al menos un peróxido orgánico puede tener una vida media en clorobenceno de una hora o menos, tal como de 0.1 h a 1 h, a una temperatura entre 130°C y 150°C.
- 40 Cuando la composición comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico que tiene estas cinéticas seleccionadas, el copolímero de propileno tiene MFR y ER todavía más mejoradas e YI limitado.
- 45 Adicionalmente, independientemente del tipo de compuestos ejemplares utilizados en la composición, al controlar la cantidad de dicho al menos un peróxido orgánico y/o de dicho al menos un peroxidicarbonato con respecto a la cantidad del polipropileno, se pueden obtener propiedades a la medida que se pueden seleccionar como función de la aplicación del polipropileno.
- 50 Así, por ejemplo, de acuerdo con una o más modalidades, la composición utilizada en el método de la presente divulgación se puede agregar al copolímero de propileno de tal manera que la cantidad de dicho al menos un peróxido orgánico con respecto a la cantidad del copolímero de propileno alcance un valor predeterminado. Por ejemplo, la composición se puede agregar al copolímero de propileno de tal manera que la cantidad de dicho al menos un peróxido orgánico agregado al copolímero de propileno oscile de 50 ppm a 2,000 ppm con respecto a la cantidad del copolímero de propileno, donde las ppm de al menos un peróxido orgánico, en la presente divulgación y en las siguientes reivindicaciones, indican los mg de al menos un peróxido orgánico alimentado/kg de copolímero de propileno alimentado. Cuando la cantidad de dicho al menos un peróxido orgánico agregado al polipropileno es menor a 50 ppm, la viscorreducción puede ser insuficiente, mientras que cuando la cantidad de dicho al menos un peróxido orgánico agregado al polipropileno es mayor a 2,000 ppm, se puede observar una degradación excesiva del copolímero de
- 55

propileno. Por ejemplo, cuando la extrusión se lleva a cabo en un extrusor, el método, de acuerdo con una o más modalidades, puede comprender además alimentar el copolímero de propileno y la composición al extrusor de tal manera que se alcance una relación predeterminada entre dicho al menos un peróxido orgánico alimentado y el copolímero de propileno alimentado (por ejemplo de 100 ppm a 1,500 ppm, por ejemplo de 150 ppm a 1,250 ppm, por ejemplo de 200 ppm a 1,000 ppm).

De acuerdo con una o más modalidades, la composición se puede agregar al copolímero de propileno de tal manera que la cantidad de dicho al menos un peroxidicarbonato con respecto a la cantidad del copolímero de propileno alcance un valor predeterminado. Por ejemplo, la composición se puede agregar al copolímero de propileno de tal manera que la cantidad de dicho al menos un peroxidicarbonato agregado al polímero oscile de 500 ppm a 50,000 ppm con respecto a la cantidad del copolímero de propileno, donde las ppm de al menos un peroxidicarbonato, en la presente divulgación y en las siguientes reivindicaciones, indican los mg de al menos un peroxidicarbonato alimentado/kg de copolímero de propileno alimentado. Cuando la cantidad de dicho al menos un peroxidicarbonato agregado al copolímero de propileno es menor a 500 ppm, no se observa ningún efecto sustancial en la ER, mientras que cuando la cantidad de dicho al menos un peroxidicarbonato orgánico agregado al copolímero de propileno es mayor a 50,000 ppm, se observan reacciones secundarias excesivas de la formación y decoloración. Por ejemplo, cuando la extrusión se lleva a cabo en un extrusor, el método, de acuerdo con una o más modalidades, puede comprender además alimentar el copolímero de propileno y la composición al extrusor de tal manera que se alcance una relación predeterminada entre dicho al menos un peroxidicarbonato alimentado y el copolímero de propileno alimentado (por ejemplo de 1,500 ppm a 30,000 ppm, por ejemplo de 2,500 ppm a 25,000 ppm, por ejemplo de 5,000 ppm a 20,000 ppm).

De acuerdo con una o más modalidades, la composición se puede agregar al copolímero de propileno de tal manera que la cantidad de la composición con respecto a la cantidad del copolímero de propileno alcance un valor predeterminado. Por ejemplo, la composición se puede agregar al polipropileno de tal manera que la cantidad de la composición agregada al copolímero de propileno oscile de 550 ppm a 52,000 ppm con respecto a la cantidad del copolímero de propileno, donde las ppm de la composición, en la presente divulgación y en las siguientes reivindicaciones, indican los mg de composición alimentada/kg de copolímero de propileno alimentado. Por ejemplo, cuando la extrusión se lleva a cabo en un extrusor, el método, de acuerdo con una o más modalidades, puede comprender además alimentar el copolímero de propileno y la composición al extrusor de tal manera que se alcance una relación predeterminada entre la composición alimentada y el copolímero de propileno alimentado (por ejemplo de 1,650 ppm a 31,500 ppm, por ejemplo de 2,650 ppm a 26,250 ppm, por ejemplo de 5,200 ppm a 21,000 ppm).

De acuerdo con una o más modalidades, la composición se puede agregar al copolímero de propileno antes de la extrusión. De acuerdo con una o más modalidades, la composición se puede agregar al copolímero de propileno durante la extrusión.

De acuerdo con una o más modalidades, el método comprende extrudir un copolímero de propileno fundido en la presencia de una composición que comprende esencialmente, por ejemplo que consta de, al menos un peroxidicarbonato, por ejemplo cualquiera de los peroxidicarbonatos ejemplares mencionados más adelante, y al menos un peróxido orgánico, por ejemplo cualquiera de los peróxidos orgánicos ejemplares mencionados más adelante.

De acuerdo con una o más modalidades, la composición comprende del 0.1 % al 80% en peso de al menos un peroxidicarbonato, por ejemplo cualquiera de los peroxidicarbonatos ejemplares mencionados más adelante, y del 20% al 99% en peso de al menos un peróxido orgánico, por ejemplo cualquiera de los peróxidos orgánicos mencionados más adelante.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peroxidicarbonato y/o dicho al menos un peróxido orgánico contienen un porcentaje en peso predeterminado de oxígeno activo con respecto al peso total de peroxidicarbonato(s) y con respecto al peso total de peróxido(s) orgánico(s), respectivamente.

El oxígeno activo es la cantidad de oxígeno contenida en una molécula de peróxido orgánico que está disponible para formar radicales libres. Esto se presenta como el porcentaje en peso de uno de los oxígenos elementales contenidos en el grupo peroxi. Uno de los átomos de oxígeno en cada grupo peroxi se considera activo. En la presente descripción y en las siguientes reivindicaciones, el oxígeno activo (A[O]) en dicho al menos un peróxido orgánico/en dicho al menos un peroxidicarbonato se utiliza para indicar la cantidad de oxígeno contenida en una molécula de peróxido orgánico/peroxidicarbonato que es teóricamente la máxima disponible para formar radicales libres. Este valor se calcula a partir del número de oxígeno activo con base en la(s) estructura(s) química(s) del(los) peróxido(s) orgánico(s)/peroxidicarbonato(s) en la mezcla, es decir:

$$A[O](\% \text{ en peso}) = 16p/m \times 100,$$

donde

p es el número de grupos peróxido en la molécula, y

m es la masa molecular del peróxido orgánico/peroxidicarbonato.

De acuerdo con una o más modalidades, la composición comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato, al menos un peróxido orgánico, y uno o más componentes adicionales, tales como por ejemplo diluyentes. También, cuando dicho al menos un peroxidicarbonato y dicho al menos un peróxido orgánico se proporcionan en tal forma, m es la masa molecular del peróxido orgánico/peroxidicarbonato, es decir, sin los componentes adicionales.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peroxidicarbonato contiene hasta un 11 % en peso de oxígeno activo con respecto al peso total del(los) peroxidicarbonato(s).

Por ejemplo, dicho al menos un peroxidicarbonato puede contener del 2.0% al 5.0%, por ejemplo del 2.3% al 5.0%, por ejemplo del 2.5% al 5.0%, por ejemplo del 2.3% al 4.5%, por ejemplo del 2.6% al 4.0%, en peso de oxígeno activo con respecto al peso total de peroxidicarbonato(s) orgánico(s).

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peroxidicarbonato puede tener la fórmula R1-OC(O)OOC(O)O-R2, en donde R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que comprende CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>), c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Z-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(O)]<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-oxo-1,3-dioxolan-4-CH<sub>2</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>C=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 4-[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(CH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-5-CH<sub>3</sub>-c-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, y (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>, en donde i = iso, t = terciario, Z = cis, y c = cíclico.

Opcionalmente, se puede utilizar una combinación de peroxidicarbonatos.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peroxidicarbonato se puede seleccionar del grupo que comprende peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dimiristilo y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánico contiene al menos el 5%, por ejemplo más del 8%, en peso de oxígeno activo con respecto al peso total de peróxido(s) orgánico(s). Por ejemplo, dicho al menos un peróxido orgánico puede contener del 8% al 23%, por ejemplo del 8% al 22%, por ejemplo del 8% al 21 %, por ejemplo del 9% al 22%, por ejemplo del 9% al 21 %, por ejemplo del 9% al 20%, por ejemplo del 9% al 15%, en peso de oxígeno activo con respecto al peso total de peróxido(s) orgánico(s).

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánico es diferente de dicho al menos un peroxidicarbonato.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánico comprende al menos un peróxido de dialquilo.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánico se selecciona del grupo que comprende 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2, 5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di (terc-butilo), peróxido de di(terc-amilo); peróxido de terc-butil cumilo, di(terc-butilperoxi-isopropilo)-benceno, peróxido de dicumilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, 3,6,9-trimetil-3,6,9-tris(etil y/o propil)-1,4,7-triperoxonano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, 1,2,4-trioxacicloheptanos sustituidos y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con una o más modalidades, dicho al menos un peróxido orgánicos se selecciona del grupo que comprende 2,5-dimetil-2, 5-di(t-butilperoxi)hexano, 3, 6, 9-trietil-3,6, 9-trimetil-1,4, 7-tri peroxonano, 3,6, 9-trimetil-3, 6, 9-tris( etil y/o propil)-1,4,7-triperoxonano, peróxido de di(terc-butilo) y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con una o más modalidades, la composición comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico puede comprender además estabilizadores, eliminadores de ácido, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, agentes deslizantes, agentes antibloqueo, y/o agentes de desmoldeo.

De acuerdo con una o más modalidades, el método comprende extrudir un copolímero de propileno fundido en la presencia de una composición que comprende esencialmente, por ejemplo que consta de, al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico y al menos un estabilizador opcional.

De acuerdo con una o más modalidades, la composición se puede preparar agregando al menos un peroxidicarbonato a por lo menos un peróxido orgánico o viceversa. Por ejemplo, cuando se utiliza más de un peroxidicarbonato, primero se puede combinar una pluralidad de peroxidicarbonatos y después agregar a por lo menos un peróxido orgánico. Cuando se utiliza más de un peróxido orgánico, primero se puede combinar una pluralidad de peróxidos orgánicos antes de agregar el(los) peroxidicarbonato(s).

De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se puede llevar a cabo en la presencia de uno o más aditivos de polímero. Aditivos ejemplares pueden comprender, por ejemplo, rellenos, antioxidantes, fungicidas, bactericidas,

agentes de refuerzo, agentes antiestáticos, estabilizadores de calor, estabilizadores de rayos UV, mejoradores de flujo, colorantes y otros aditivos o ayudas de procesamiento conocidas por aquellos experimentados en la materia.

5 De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se puede llevar a cabo en un extrusor en condiciones de extrusión predeterminadas adecuadas para extrudir un copolímero de propileno, tal como por ejemplo a una temperatura de extrusión predeterminada y a una presión de extrusión predeterminada. Con referencia a un extrusor, a menos que se indique de otra manera, en la presente descripción y en las siguientes reivindicaciones, las temperaturas y presiones de extrusión ejemplares se pretenden para indicar las temperaturas y presiones de barril.

10 Dependiendo del MFR del polímero, el rendimiento del extrusor y diseño de tornillo, la extrusión se puede llevar a cabo, por ejemplo a una temperatura de extrusión de 150°C a 300°C, por ejemplo de 160°C a 250°C, por ejemplo de 170°C a 240°C, y por ejemplo de 180°C a 220°C.

De acuerdo con una o más modalidades, las condiciones de extrusión pueden variar a lo largo de la longitud del extrusor. Por ejemplo, la temperatura de extrusión puede aumentar o disminuir a lo largo de al menos una porción de una trayectoria de extrusión, la cual se puede extender a lo largo de diferentes zonas de extrusor.

15 De acuerdo con una o más modalidades, en cada zona de extrusor, la temperatura se puede establecer dentro de un rango de temperatura predeterminado.

20 De acuerdo con una o más modalidades, el extrusor puede comprender, en el orden, una zona de alimentación, una zona de transporte de sólidos, una zona de compresión de sólidos, una zona de fusión, una zona de transporte de masa fundida, al menos una zona de descompresión, una zona de compresión de masa fundida y una zona de troquel. La zona de alimentación alimenta el polvo o gránulos de copolímero de propileno al extrusor y se puede mantener a una temperatura predeterminada para evitar que el polvo o gránulos de copolímero de propileno se hagan pegajosos o se fundan para asegurar que el peróxido no comience a reaccionar. La zona de transporte de sólidos transporta el polvo o gránulos de copolímero de propileno hacia la zona de compresión. La zona de compresión de sólidos presuriza el polvo o gránulos de copolímero de propileno, mientras la mayor parte del copolímero de propileno se funde en la zona de fusión, y la zona de transporte de masa fundida funde las últimas partículas de copolímero de propileno y las mezcla en una temperatura y composición uniformes. Dicha al menos una zona de descompresión permite que el copolímero de propileno fundido se descomprima. La zona de compresión de masa fundida presuriza la masa fundida de copolímero de propileno, y la zona de troquel da la forma deseada al copolímero de propileno fundido para su recolección.

30 De acuerdo con una o más modalidades, el extrusor también puede comprender una zona de fusión adicional y/o compresión adicional acomodadas proceso abajo de dicha al menos una zona de descompresión y una zona de transporte de masa fundida adicional acomodada proceso abajo de la zona de fusión adicional. La zona de compresión adicional puede servir para volver a presurizar la masa fundida para hacer que la masa fundida atraviese la resistencia de las cribas y el troquel, y la zona de transporte de masa fundida adicional puede servir para mezclar adicionalmente a una temperatura y composición uniformes.

35 De acuerdo con una o más modalidades, el extrusor puede comprender dos zonas de descompresión. Las dos zonas de descompresión pueden estar separadas por una zona de mezcla o pueden ser zonas de descompresión inmediatamente adyacentes.

De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 30°C a 200°C, por ejemplo de 30°C a 50°C, en la zona de alimentación del extrusor.

40 De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 160°C a 220°C en la zona de transporte de sólidos del extrusor.

De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 180°C a 240°C en la zona de compresión de sólidos del extrusor.

45 De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 210°C a 280°C en la zona de fusión del extrusor.

De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 210°C a 260°C en la zona de transporte de masa fundida del extrusor.

De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 210°C a 260°C en la zona de descompresión del extrusor.

50 De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 180°C a 260°C en la zona de compresión de masa fundida del extrusor.

De acuerdo con una o más modalidades, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 180°C a 280°C en la zona de troquel del extrusor.

De acuerdo con una o más modalidades, el perfil de temperatura a lo largo del extrusor puede comprender una combinación de uno o más de estos rangos ejemplares de temperaturas en las diferentes zonas del extrusor.

5 De acuerdo con una o más modalidades, las condiciones de extrusión pueden comprender, por ejemplo, una temperatura de zona de alimentación de 30°C a 200°C, por ejemplo de 30°C a 50°C, una zona de transporte de sólidos de 180°C a 220°C, una zona de compresión de sólidos de 180°C a 220°C, una temperatura de zona de fusión de 210°C a 280°C, una zona de transporte de masa fundida de 210°C a 260°C, una temperatura de zona de descompresión de 210°C a 260°C, una temperatura de zona de compresión de masa fundida de 210°C a 260°C, y una temperatura de zona de troquel de 180°C a 280°C.

10 De acuerdo con una o más modalidades, las condiciones de extrusión pueden variar antes y después de la introducción de la composición en el extrusor. Por ejemplo, las condiciones de extrusión pueden comprender un primer perfil de temperatura antes de la introducción de la composición en el extrusor y un segundo perfil de temperatura diferente después de la introducción de la composición en el extrusor. Por ejemplo, ambos perfiles pueden tener cualquiera de los valores ejemplares definidos anteriormente. Independientemente de o en combinación con una variación posible de la temperatura a lo largo de la longitud del extrusor, también puede variar la presión de extrusión a lo largo de la longitud del extrusor. Por ejemplo, las condiciones de extrusión pueden comprender una presión de zona de alimentación de 1 bar (presión atmosférica) y una zona de compresión de masa fundida de 30 bar a 150 bar. Las zonas restantes pueden tener presiones intermedias a las presiones ejemplares de la zona de alimentación y de la zona de compresión de masa fundida.

20 Las condiciones de extrusión pueden comprender además una mezcla intensa en el extrusor. De acuerdo con una o más modalidades, se puede obtener una mezcla suficiente ajustando la velocidad del tornillo circunferencial del extrusor dentro del rango de 2 m/s a 6 m/s.

25 De acuerdo con una o más modalidades, dicha al menos una zona de descompresión puede comprender una zona de ventilación, por ejemplo que incluye al menos un puerto de ventilación una pluralidad de puertos de ventilación. Dicha al menos una zona de descompresión puede estar acomodada, por ejemplo, aproximadamente dos tercios por debajo del tornillo del extrusor. La zona de descompresión permite que los gases, tales como los volátiles, escapen del polipropileno fundido a través de la zona de ventilación, por ejemplo a través de uno o más puertos de ventilación provistos en la zona de ventilación.

30 Sin embargo, el copolímero de propileno de alta calidad como se describió anteriormente se puede obtener incluso sin ventilar el extrusor a través de puertos de ventilación o vacío y sin establecer un vacío predeterminado en una zona de ventilación del extrusor.

De acuerdo con una o más modalidades, el copolímero de propileno se puede seleccionar del grupo que comprende copolímeros de propileno con otras olefinas tales como isómeros de etileno, 1-buteno, 2-buteno y penteno, y por ejemplo copolímeros de propileno con etileno.

35 De acuerdo con una o más modalidades, el copolímero de propileno puede ser un copolímero de propileno aleatorio, un copolímero de propileno de impacto, un terpolímero de propileno, y combinaciones de los mismos. Los copolímeros de propileno aleatorios, también conocidos como copolímeros de propileno estadísticos, son polímeros en los cuales el propileno y el(los) comonomero(s) se distribuyen aleatoriamente en toda la cadena polimérica en proporciones que corresponden a la proporción de alimentación del propileno con respecto al(los) comonomero(s). Los copolímeros de impacto, también conocidos como copolímeros heterofásicos, comprenden material base de homopolímero o copolímero de propileno en el cual se dispersa un copolímero de propileno. Por ejemplo, los polímeros heterofásicos pueden contener hasta un 40% en peso de caucho de etileno-propileno (EPR, Ethylene-Propylene Rubber), íntimamente disperso dentro de un material base, por ejemplo hecho de un homopolímero. Los terpolímeros de propileno pueden comprender copolímeros de propileno con etileno y otra olefina.

Los copolímeros aleatorios y copolímeros de impacto pueden ser fabricados por medio de procesos conocidos.

45 De acuerdo con una o más modalidades, el copolímero de propileno, antes de ser modificado con cualquiera de las modalidades de la composición, puede tener un MFR inicial, medido de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2.16 kg a 230°C, de aproximadamente 0.2 a 100 g/10 min, por ejemplo de 0.2 a 50 g/10 min, por ejemplo de 0.2 a 20 g/10 min.

50 En la siguiente descripción y reivindicaciones, si no se indica de otra manera, el MFR es un MFR médico de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2.16 kg a 230°C.

De acuerdo con una o más modalidades, el copolímero de propileno, después de la modificación con cualquiera de las modalidades de la composición, puede tener un MFR final de hasta el 5,000% superior al MFR inicial. De acuerdo con una o más modalidades, el MFR final puede ser de 50 a 2,000 g/10 min, por ejemplo de 20 a 100 g/10 min, por ejemplo de 5 a 30 g/10 min.

- De acuerdo con una o más modalidades, el polvo o gránulos de copolímero de propileno y la composición se pueden alimentar en el extrusor, que puede ser, por ejemplo, un extrusor de tornillo simple o doble, por separado o en combinación.
- 5 Cuando se alimentan en combinación, el polvo o gránulos de copolímero de propileno y la composición se pueden premezclar opcionalmente, por ejemplo a una temperatura de 30°C a 40°C.
- El polvo o gránulos de copolímero de propileno y la composición se pueden alimentar por separado en el extrusor a velocidades de alimentación predeterminadas. Por ejemplo, la velocidad de alimentación del copolímero de propileno se puede establecer dentro del rango de 2 a 500 kg/h para extrusores de laboratorio y dentro del rango de 5 a 100 l/h para extrusores industriales, y la velocidad de alimentación de la composición se puede ajustar para obtener un gránulo final que tenga un MFR deseado.
- 10 De acuerdo con una o más modalidades, la composición cuando se alimenta por separado del copolímero de propileno, se puede agregar al extrusor de una manera continua o de una manera discontinua, escalonada o gradualmente. Por ejemplo, la composición se puede agregar al extrusor de acuerdo con una frecuencia predeterminada.
- 15 De acuerdo con una o más modalidades, las temperaturas de las diferentes zonas del extrusor, que pueden tener los rangos de temperaturas ejemplares mencionados anteriormente en un estado estable, se pueden ajustar en valores más bajos, antes de que se introduzca la composición. Por ejemplo, las temperaturas de las diferentes zonas del extrusor se pueden ajustar dentro de rangos de temperaturas que son al menos 10°C-20°C menores a las temperaturas de extrusión de estado estable correspondientes. Sin embargo, la composición también se puede introducir después de que las temperaturas de las diferentes zonas del extrusor hayan alcanzado los rangos de
- 20 temperaturas de estado estable.
- De acuerdo con una o más modalidades, la velocidad de alimentación de la composición en el extrusor se puede aumentar gradualmente hasta un valor predeterminado, que puede cambiar como función del MFR final deseado del gránulo. El MFR final se puede medir por medio de un reómetro en línea, por ejemplo montado en la zona del troquel del extrusor.
- 25 Antes de aumentar la velocidad de alimentación de la composición al extrusor a un valor de estado estable, las temperaturas del barril y troquel se pueden mantener a las mismas temperaturas ajustadas antes de introducir la composición o se pueden reducir adicionalmente, por ejemplo 10-20°C adicionales.
- De acuerdo con una o más modalidades, el método puede comprender además introducir agua en el extrusor. De esta manera, se puede abstener una desactivación uniforme mejorada de cualquier sitio de catalizador activo.
- 30 De acuerdo con un aspecto adicional de la misma, la presente divulgación se refiere a una composición de copolímero de propileno obtenida por medio de una o más de las modalidades del método definido anteriormente.
- La composición de copolímero de propileno se puede utilizar para preparar diferentes aplicaciones de producto, tal como por ejemplo aplicaciones de formación de espuma, espumado por inyección, espumado por extrusión, termoformación, recubrimiento por extrusión o moldeo por soplado.
- 35 De acuerdo con un aspecto adicional de la misma, la presente divulgación se refiere al uso de una composición que comprende esencialmente al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico para controlar el YI en un copolímero de propileno bajo condiciones de extrusión.
- Por ejemplo, en el uso mencionado anteriormente, la composición se puede utilizar en un extrusor bajo una o más de las condiciones de extrusión definidas anteriormente con referencia al método. La composición y el copolímero de propileno puede ser cualquiera de las composiciones y copolímeros de propileno ejemplares descritos anteriormente.
- 40 De acuerdo con un aspecto adicional de la misma, la presente divulgación se refiere a un copolímero de propileno ramificado que tiene un MFR de al menos 20.0 g/10 min, una ER de al menos 1.2 dyn/cm<sup>2</sup> y un YI menor que 6.5, por ejemplo menor que 6.2.
- 45 De acuerdo con una o más modalidades, el MFR puede ser de al menos 20.0 g/10 min, la ER puede ser de al menos 1.5 dyn/cm<sup>2</sup>, por ejemplo de al menos 1.5 dyn/cm<sup>2</sup>, y el YI puede ser menor que 6.2, por ejemplo menor que 6.0.
- De acuerdo con una o más modalidades, el MFR es de al menos 20.0 g/10 min y la ER es mayor que 2 dyn/cm<sup>2</sup>. En cualquiera de estas modalidades, el YI puede ser, por ejemplo, menor que 7, por ejemplo menor que 6.5, por ejemplo menor que 6.0.
- 50 De acuerdo con una o más modalidades, el copolímero de propileno ramificado puede ser cualquiera de los copolímeros ejemplares mencionados anteriormente.
- Se definen modalidades adicionales en las reivindicaciones dependientes.

### Descripción de realizaciones

Los siguientes ejemplos de métodos para producir un copolímero de propileno se proporcionan para fines de ilustración pero no de limitación.

5 Los ejemplos muestran la combinación mejorada de propiedades de copolímeros de propileno producidos por medio de los métodos de acuerdo con las modalidades de la presente divulgación.

10 Los ejemplos también muestran la combinación mejorada de propiedades de copolímeros de propileno producidos por medio de los métodos de acuerdo con las modalidades de la presente divulgación en comparación con métodos convencionales utilizando solamente peróxido orgánico y con métodos convencionales utilizando solamente peroxidicarbonato. Los ejemplos muestran MFR y ER altos e YI bajo en copolímeros de propileno producidos de acuerdo con las modalidades del método de la presente divulgación.

15 En los siguientes ejemplos, se describirán composiciones para producir un copolímero de impacto de propileno bajo condiciones de extrusión. Sin embargo, se pueden producir diferentes copolímeros de propileno a partir de estos copolímeros ejemplares por medio del método de la presente divulgación. También, se describirán composiciones que comprenden un peróxido orgánico y un peroxidicarbonato. Sin embargo, se puede utilizar una pluralidad de peróxidos orgánicos y/o una pluralidad de peroxidicarbonatos de acuerdo con una o más modalidades del método de la presente divulgación. Además, también se pueden utilizar estabilizadores y/o aditivos adicionales de acuerdo con una o más modalidades del método de la presente divulgación.

20 Cada composición ejemplar en una concentración predeterminada se alimentó con gránulos de copolímero ejemplares a través de una tolva directamente en un extrusor que comprende un puerto de ventilación. Sin embargo, como se muestra en los ejemplos, la ventilación es opcional y no esencial para obtener la combinación mejorada de propiedades de copolímeros de propileno. Junto con la composición y gránulos de copolímeros de propileno, también se pueden alimentar cualquiera de estabilizadores y/o aditivos adicionales a través de la tolva al extrusor.

25 El copolímero de propileno ejemplar y la composición se extrudieron en el extrusor a una temperatura de extrusión que se varió a lo largo de la longitud del extrusor. En particular, la temperatura de extrusión se ajustó a 180°C en la zona de alimentación del extrusor y se aumentó hasta 200°C en la zona de troquel del extrusor.

El copolímero de propileno y la composición se mezclaron por medio del tornillo del extrusor. Durante el transporte del copolímero de propileno a través del extrusor, ocurrió la degradación del copolímero de propileno. Se removieron compuestos volátiles durante la extrusión ventilando el extrusor aplicando presión inferior a la atmosférica.

30 Como se muestra en lo siguiente, el método de acuerdo con las modalidades de la presente divulgación dio como resultado gránulos de copolímero de propileno finales que tienen MFR y ER altos e YI bajo.

Se utilizaron los siguientes métodos para determinar las propiedades reportadas en los ejemplos y en cualquiera de las modalidades de la presente divulgación haciendo referencia a estas propiedades.

El índice de fluidez (MFR) es el MFR medido de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2.16 kg a 230°C.

35 El contenido de C<sub>2</sub> se mide con base en espectroscopia de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) calibrada con 13C-NMR, utilizando el instrumento Bruker Tensor 27 con el software Bruker OPUS.

40 La formación de color durante la producción del copolímero de propileno se determinó por medio del índice de amarillez (YI) de los gránulos de copolímero de propileno. Para determinar el índice de amarillez, se llevó a cabo una determinación de color de acuerdo con ASTM D6290 con un espectrofotómetro Grupo I, el LabScan XE de Hunterlab, con un acomodo de D65/10° de Iluminant /Observador. Se llena un vaso de muestra hasta la parte superior con gránulos, se coloca en el puerto del sensor y se cubre con una cubierta opaca y que elimina la luz. La medición entrega los valores de Triestímulo X, Y y Z. El cálculo del índice de amarillez se hace de acuerdo con ASTM E313 por medio de la siguiente ecuación:  $YI = 100 (Cx X - Cz Z) / Y$ , donde los coeficientes Cx y Cz se seleccionan de acuerdo con el ajuste de Iluminante y Observador utilizados para la medición de los valores de Triestímulo. Para Iluminante D65 y Observador 10°, Cx es 1.3013 y Cz es 1.1498.

50 El índice de polidispersidad (PI, Polydispersity Index) y la relación de elasticidad (ER) se determinan por medio de reología utilizando una prueba de corte dinámico oscilatorio, por ejemplo, barrido dinámico de tasa oscilatoria (DORS, Dynamic Oscillatory Rate Sweep). Una muestra en la forma de un disco moldeado de compresión se carga entre una geometría paralela de placa-a-placa. Las mediciones se llevan a cabo a 210°C en un rango de frecuencia entre 0.1 rad/s y 400 rad/s. El índice de polidispersidad (PI), que es una medida de la distribución de peso molecular, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:  $PI = 10^5 Pa / Gc$ , donde Gc es el módulo de cruce obtenido de la medición de corte dinámico oscilatorio (donde el módulo de almacenamiento dinámico G' = módulo de pérdida dinámica G'' en la frecuencia de cruce). La ER se define como  $1.781 * 10^{-3} * G'$  (en G'' = 500 Pa).

El módulo de elasticidad a la tensión se mide de acuerdo con ISO527-2 (velocidad del cabezal cruzada = 50 mm/min, 23°C) utilizando un espécimen de prueba moldeado por inyección como se describe en ISO 1873-2.

- 5 La temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) se determinan por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry): la tasa de calentamiento y enfriamiento es de 10°C/min, la variación de temperatura de 25°C a 200°C, 200°C a 25°C y 25°C a 200°C incluyendo 5 minutos de recocido isótero a 200°C y 25°C. Las propiedades térmicas se leen del termograma obtenido de la última variación de temperatura.

La resistencia al impacto de muesca Charpy se determina de acuerdo con ISO 179 / 1eA a 23°C, 0°C, -20°C, -30°C utilizando un espécimen de prueba moldeado por inyección como se describe en ISO 1873-2.

#### **Ejemplos 1 a 4**

- 10 Los Ejemplos 1 a 4 muestran la combinación mejorada de propiedades de un copolímero de propileno producido por medio de un método de acuerdo con las modalidades de la presente divulgación en comparación con un copolímero de propileno correspondiente producido por medio de un método convencional sin utilizar peróxidos en absoluto, un copolímero de propileno producido por medio de un método convencional utilizando solamente peróxido orgánico y con un método convencional utilizando solamente peroxidicarbonato.

- 15 El polímero utilizado en los Ejemplos 1 a 4 fue ICP-1, un copolímero de propileno heterofásico comercial producido en una planta de Novolen en forma de gránulos con un MFR de 9.2 g/10 min, que contiene un paquete de aditivo que consta de 450 ppm de tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, 450 ppm de pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato), 800 ppm de estearato de calcio y 3500 ppm de talco.

El **Ejemplo 1** es un ejemplo de control, en el cual el polipropileno no se trató con ninguna composición.

- 20 El peróxido orgánico utilizado en el Ejemplo 2 comparativo y en el Ejemplo 4 fue 2,5-dimetil-2,5-di(tercbutilperoxi)hexano. El 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano contiene el 11.02% en peso de oxígeno activo con respecto al peso total de peróxido orgánico y tiene una vida media en cloro benceno de 1 hora a una temperatura de 134°C como se describe en el folleto de *Akzo Nobel Initiators for High Polymer, 2161 8TB Communications, Edición de 20 junio de 2006*. Para la preparación del Ejemplo 2 comparativo y el Ejemplo 4, se utilizó el 2,5-dimetil-2,5-di(tercbutilperoxi)hexano grado Luperox 101PP20 de Arkema, que contiene el 20% del 2,5-dimetil-2,5-di(tercbutilperoxi)hexano en una resina portadora de PP.

- 30 El peroxidicarbonato utilizado en el Ejemplo 3 comparativo y en el Ejemplo 4 fue peroxidicarbonato de dicetilo. El peroxidicarbonato de dicetilo contiene el 2.80% en peso de oxígeno activo con respecto al peso total de peroxidicarbonato y tiene una vida media en cloro benceno de 1 hora a una temperatura de 65°C como se describe en el folleto de *Akzo Nobel Initiators for High Polymer, 2161 8TB Communications, Edición de junio de 2006*. Para la preparación del Ejemplo 3 comparativo y el Ejemplo 4, se utilizó el peroxidicarbonato de dicetilo comercialmente disponible grado Perkadox 24L de Akzo Nobel que tiene una pureza del 91%.

El **Ejemplo 2 comparativo** se llevó a cabo por medio de la extrusión reactiva del copolímero de propileno heterofásico del Ejemplo 1 con 2,000 ppm de Luperox 101 PP20 (que contiene 400 ppm de peróxido orgánico puro Luperox 101).

- 35 El **Ejemplo 3 comparativo** se llevó a cabo por medio de la extrusión reactiva del copolímero de propileno heterofásico del Ejemplo 1 con un 1 % en peso de Perkadox P24L.

El **Ejemplo 4** de acuerdo con una modalidad de la presente divulgación se llevó a cabo por medio de la extrusión reactiva del copolímero de propileno heterofásico utilizado en el Ejemplo 1 con 2,000 ppm de Luperox 101PP20 (que contiene 400 ppm de peróxido orgánico puro Luperox 101) y el 1% en peso de Perkadox P24L.

- 40 Todos los Ejemplos 1 a 4 se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones, como se detalla en lo siguiente.

En todos los ejemplos, los gránulos de copolímero de propileno y una composición respectiva, cuando estaba presente, se alimentaron en la tolva de un extrusor de tornillo doble de Brabender con una relación LID (longitud de extrusor/diámetro de tornillo) de 20 y provisto con un puerto de ventilación en una zona de descompresión del extrusor.

- 45 La velocidad de alimentación de los gránulos de polipropileno fue de 3 kg/h. Se removieron los compuestos volátiles durante la extrusión aplicando presión inferior a la atmosférica (vacío) en el puerto de ventilación. El vacío aplicado en el puerto de ventilación se estableció en 400 mbar.

La temperatura de extrusión se ajustó a 180°C en la zona de alimentación del extrusor y se aumentó hasta 200°C en la zona de troquel del extrusor.

La Tabla 1 muestra datos detallados de la evaluación utilizando, como copolímero, el ICP-1 mencionado anteriormente.

Tabla 1

	<b>1</b> <b>(control)</b>	<b>2</b> <b>(comparativo)</b>	<b>3</b> <b>(comparativo)</b>	<b>4</b> <b>(divulgación)</b>
Copolímero	ICP-1	ICP-1	ICP-1	ICP-1
Composición	-	400 ppm de Luperox 101	1% en peso de P24L	400 ppm Luperox 101 + 1% en peso de P24L
MFR 2.16 [g/10 min]	9.2	26.2	8.5	22.2
Contenido de C <sub>2</sub> [% en peso]	10.1	10.1	10.5	10.4
YI [-]	4.1	4.8	8.1	5.9
PI [-]	2.6	2.5	3.0	2.6
ER [dyn/cm <sup>2</sup> ]	1.1	0.9	2.6	2.6
Módulo de elasticidad a la tensión [MPa]	1044	1031	1075	1061
T <sub>m</sub> [°C]	165	164	165	164
T <sub>c</sub> [°C]	122	122	126	125
Muesca de Charpy 23°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	55.7	48.7	59.7	52.2
Muesca de Charpy 0°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	9.9	9.2	14.6	11.5
Muesca de Charpy -20°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	6.7	5.9	8.6	6.8
Muesca de Charpy -30°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	5.7	5.4	7.9	6.3

- 5 Después de la extrusión reactiva del copolímero de propileno heterofásico que tiene un valor de MFR de inicio de 9.2 g/10 min, un índice de amarillez de inicio de 4.1 y una relación de elasticidad de inicio de 1.1 dyn/cm<sup>2</sup>, llevando a cabo un método de acuerdo con las modalidades de la presente divulgación, es decir utilizando una mezcla de peróxido orgánico y peroxidicarbonato como en el Ejemplo 4, el MFR, y por lo tanto la fluidez, del copolímero de propileno aumentó a 22.2 g/10 min. También, la relación de elasticidad, y por lo tanto la resistencia a la fusión del copolímero de propileno aumentó a 2.6 dyn/cm<sup>2</sup>. Sin embargo, la formación de color fue mucho menor a la esperada. De hecho, el valor del índice de amarillez del Ejemplo 4 indica tan solo un ligero aumento cuando se compara con el índice de amarillez del Ejemplo 2, mientras que una persona experimentada en la materia esperaría que el índice de amarillez del Ejemplo 4 fuera de al menos tan alto como después de la reacción del copolímero de propileno utilizado en el Ejemplo 1 con el peroxidicarbonato solo, como en el Ejemplo 3. Esta formación de color más baja del Ejemplo 4 muestra desempeño mejorado del método de acuerdo con la presente divulgación.
- 10

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero de propileno, que comprende extrudir un copolímero de propileno fundido y una composición que comprende al menos un peroxidicarbonato y al menos un peróxido orgánico como únicos componentes que reaccionan con el copolímero de propileno, en donde la extrusión se lleva a cabo al extrudir el copolímero de propileno, agregar la composición al copolímero de propileno, y extrudir por fusión el copolímero de propileno en la presencia de la composición, en donde el copolímero de propileno extruido por fusión en la presencia de la composición presenta un MFR mayor al MFR presentado por el copolímero de propileno antes de la extrusión (el MFR se mide de acuerdo con ISO 1133 con una carga de 2.16 kg a 230°C).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la agregación de la composición al copolímero de propileno se lleva a cabo antes de la extrusión del copolímero de propileno.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la agregación de la composición al copolímero de propileno se lleva a cabo durante la extrusión del copolímero de propileno.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero de propileno extruido por fusión en la presencia de la composición presenta una ER mayor a la ER presentada por el copolímero de propileno antes de la extrusión (la relación de elasticidad (ER) se determina de acuerdo con el método descrito en la descripción).
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho al menos un peróxido orgánico tiene una vida media en cloro benceno de una hora o menos a una temperatura entre 125°C y 155°C.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho al menos un peróxido orgánico contiene al menos el 5% en peso de oxígeno activo con respecto al peso total del(los) peróxido(s) orgánico(s).
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho al menos un peróxido orgánico comprende al menos un peróxido de dialquilo.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde al menos un peróxido orgánico se selecciona del grupo que comprende 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di(terc-butilo), peróxido de di(terc-amilo); peróxido de terc-butil cumilo, di(terc-butilperoxi-isopropilo)-benceno, peróxido de dicumilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, 3,6,9-trimetil-3,6,9-tris(etil y/o propil)-1,4,7-triperoxonano, 3,3,5, 7, 7-pentametil-1,2,4-trioxepano, 1,2,4-trioxacicloheptanos sustituidos y combinaciones de los mismos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde al menos un peróxido orgánicos se selecciona del grupo que comprende 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de di(terc-butilo), 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, 3,6,9-trimetil-3,6,9-tris(etil y/o propil)-1,4,7-triperoxonano y combinaciones de los mismos.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho al menos un peroxidicarbonato tiene una vida media en cloro benceno de una hora o menos a una temperatura entre 55°C y 75°C.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicho al menos un peroxidicarbonato contiene hasta el 11 % en peso de oxígeno activo con respecto al peso total del(los) peroxidicarbonato(s).
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicho al menos un peroxidicarbonato tiene la fórmula R1-OC(O)OOC(O)O-R2, en donde R1 y R2 se seleccionan independientemente del grupo que comprende CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>3</sub>), c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH(OCH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Z-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(O)]<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-oxo-1,3-dioxolan-4-CH<sub>2</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>C=CHC(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 4-[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=N]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C=CH, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c-C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(CH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), 2-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-5-CH<sub>3</sub>-c-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub> y combinaciones de los mismos.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicho al menos un peroxidicarbonato se selecciona del grupo que comprende peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dimiristilo y combinaciones de los mismos.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho al menos un peroxidicarbonato es peroxidicarbonato de dicetilo.
15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la composición comprende del 20% al 99% en peso de dicho al menos un peróxido orgánico y del 0.1% al 80% en peso de dicho al menos un peroxidicarbonato.
16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, el método comprende además alimentar el copolímero y la composición de tal manera que la cantidad de dicha al menos una alimentación de peróxido orgánico oscile de 50 ppm a 2,000 ppm con respecto a la cantidad de la alimentación de copolímero.

17. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, el método comprende además alimentar el copolímero y la composición de tal manera que la cantidad de la alimentación de peroxidicarbonato oscile de 500 ppm a 50,000 ppm con respecto a la cantidad de la alimentación de copolímero.
- 5 18. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde la extrusión se lleva a cabo a una temperatura de extrusión de 150°C a 300°C.
19. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde el copolímero de propileno se selecciona del grupo que comprende copolímeros de propileno aleatorios, copolímeros de propileno de impacto, terpolímeros de propileno y combinaciones de los mismos.
- 10 20. El método de acuerdo con la reivindicación 19, en donde el copolímero de propileno es un copolímero de propileno de impacto.
21. Una composición de copolímero de propileno obtenida por medio del método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.
- 15 22. Un copolímero de propileno ramificado obtenido por medio del método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el copolímero de propileno ramificado tiene un MFR de al menos 20.0 g/10 min, una ER de al menos 1.2 dyn/cm<sup>2</sup> y un YI menor que 6.5 (el índice de amarillez (YI) se determina de acuerdo con el método descrito en la descripción).
23. El copolímero de propileno ramificado de acuerdo con la reivindicación 22, en donde la ER es mayor que 2 dyn/cm<sup>2</sup>.