

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 880**

51 Int. Cl.:

**B29C 48/05** (2009.01)

**B29B 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2020 PCT/US2020/033109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2020 WO20242789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2020 E 20730364 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024 EP 3976339**

54 Título: **Método de extrusión de polietileno lineal de baja densidad (lIdpe) sin fracturas superficiales en la masa fundida**

30 Prioridad:

**30.05.2019 US 201962854493 P**

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

**31.03.2025**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.00%)  
2211 H.H. Dow Way  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**ABE, DAUDI A. y  
LIU, BO**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 3 009 880 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

Método de extrusión de polietileno lineal de baja densidad (lDpe) sin fracturas superficiales en la masa fundida

5 **Campo**

Extrusión de polietileno y aspectos relacionados.

10 **Introducción**

Las patentes y publicaciones de solicitudes de patente en o sobre el campo incluyen los documentos US2991508, US3920782, US4267146, US4282177, US4348349, US4360494, US4859398, US5089200, US5320798, US6017991, US6187397, US6552129, US6474969B1 y US7632086B2.

15 Los problemas de la fractura superficial por fusión se han abordado de una amplia variedad de formas. Estas incluyen cambiar el diseño de la matriz, añadir un coadyuvante de procesamiento de polímeros a la masa fundida o mantener la temperatura de la masa fundida por debajo de un valor máximo (por ejemplo, menos de aproximadamente 200°C). Otro enfoque consiste en mantener la temperatura de la región de salida de la matriz a una temperatura superior a la temperatura de fusión en masa del polímero. Por ejemplo, la temperatura de la región de salida de la matriz puede mantenerse a una temperatura de 30° a 170°C por encima de la temperatura de fusión total y una masa fundida de un polímero extruido a través de la matriz a una velocidad de cizallamiento inferior a 1000 s<sup>-1</sup> y una tensión de cizallamiento de aproximadamente 0,4 MPa.

25 Un artículo tomado de Physics of Fluids vol. 30, núm. 5, 1 de mayo de 2018, se refiere a la fractura por fusión de polietilenos lineales de baja densidad: "Die Geometry and molecular weight characteristics".

El documento WO-A-94/19168 se refiere a un método para producir un extrudado de poliolefina sustancialmente exento de fracturas por fusión en piel de tiburón, que comprende las etapas de: seleccionar una poliolefina que tenga una distribución de peso molecular inferior a 3,3 y un índice de fusión inferior a 5 g/10 min; y extruir la poliolefina a una tensión de cizallamiento inferior a 0,5 MPa, a una temperatura de extrusión inferior a 200°C y a una velocidad de cizallamiento al final de la región deslizante de la poliolefina, pero inferior a 1000 s<sup>-1</sup>.

35 El documento WO-A-93/08221 se refiere a polímeros de olefina elásticos sustancialmente lineales. Los polímeros tienen índices de procesamiento (IP) inferiores o iguales al 70 por ciento de los de un polímero olefínico lineal comparativo y una velocidad de cizallamiento crítica al inicio de la fractura superficial por fusión de al menos un 50 por ciento mayor que la velocidad de cizallamiento crítica al inicio de la fractura por fusión superficial del polímero olefínico lineal tradicional, con aproximadamente los mismos I<sub>2</sub> y M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>. Los polímeros también pueden tener de 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos a lo largo de la cadena principal del polímero y tienen una viscosidad de cizallamiento baja/cero más alta y una viscosidad de cizallamiento alta más baja que los polímeros olefínicos lineales comparativos. Los polímeros también se pueden caracterizar por tener una relación de flujo en estado fundido, I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> ≥ 5,63, una distribución de peso molecular, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, definida por la ecuación: M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ≤ (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) - 4,63 y una tensión de cizallamiento crítico al inicio de la fractura grave por fusión superior a 4 × 10<sup>6</sup> dinas/cm<sup>2</sup>.

45 El documento US-A-2005/074609 describe que la fractura por fusión se reduce, sin la necesidad de aditivos auxiliares del procesamiento de polímeros diseñados específicamente para aliviar el fenómeno de fractura por fusión de la superficie de la región de salida, calentando al menos una parte de la matriz a través de la cual se extruye el polímero. La región de salida de la matriz se mantiene a una temperatura superior a la temperatura de fusión en masa del polímero extruido a través del orificio de salida de la matriz.

50 El documento US5320798 de Chambon y col. menciona que ciertos polietilenos experimentan deformaciones por fusión superficial como funciones independientes de la velocidad de cizallamiento y la tensión de cizallamiento de una masa fundida del polietileno que se extruye a través de una matriz de una extrusora para formar gránulos de polietileno. Cuanto mayor sea la velocidad de cizallamiento y/o la tensión de cizallamiento, más fuertes serán los problemas con la superficie del extrudado. Al aumentar la velocidad de cizallamiento de un polímero extruido a través de la matriz, se producen varias transiciones. A una velocidad de cizallamiento baja (por ejemplo, menos de 1000 s<sup>-1</sup>), el extrudado es suave. Al aumentar la velocidad de cizallamiento, la superficie extruida se vuelve mate y luego se deforma, lo que da lugar a una superficie de "piel de tiburón". A velocidades de cizallamiento altas, normalmente superiores a 1000 por segundo e incluso superiores a 2000 s<sup>-1</sup>, la región de "piel de tiburón" de un extrudado de HDPE (polietileno de alta densidad) experimenta una "transición deslizante" en la que se convierte en una superficie extruida ondulada que se desliza o se mueve rápidamente. Chambon y col. creían que el LDPE (polietileno de baja densidad) sufre una transición típica al deslizamiento y, si lo hace, está muy por encima de una velocidad de cizallamiento de 2000 s<sup>-1</sup>. Cuando la tensión de cizallamiento supera aproximadamente 0,2 MPa, los problemas de la superficie del extrudado empeoran. Con una tensión de cizallamiento de 0,5 MPa o más, la fractura de la superficie fundida produce una superficie extruida que es ondulada y distorsionada.

65 La estructura, la composición y las propiedades reológicas (flujo de fusión) del polietileno de baja densidad (LDPE) son distintas de las del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En cuanto a las diferencias estructurales, el LDPE tiene

ramificaciones de cadena larga, mientras que el LLDPE está sustancialmente exento de ramificaciones de cadena larga. El LLDPE tiene un número sustancial de ramificaciones de cadena corta, mientras que el LDPE tiene menos ramificaciones de cadena corta. En cuanto a la composición, el LDPE tiene una distribución de peso molecular relativamente más amplia (mayor valor de  $M_w/M_n$ ), mientras que el LLDPE tiene una distribución de peso molecular más estrecha (menor valor de  $M_w/M_n$ ). Estas diferencias estructurales y de composición dan como resultado que las propiedades reológicas (flujo de fusión) del LDPE sean significativamente diferentes de las del LLDPE. Por lo tanto, el rendimiento de fractura por fusión superficial del LLDPE no es predecible a partir del rendimiento de fractura por fusión superficial del LDPE.

## Resumen

Se descubrió un problema con la fractura superficial por fusión del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Se descubrió que el LLDPE sufre una transición deslizante y se convierte en una superficie extruida ondulada, que se desliza o se mueve rápidamente a velocidades de cizallamiento superiores a 2000 por segundo ( $s^{-1}$ ) y una tensión de cizallamiento de aproximadamente 0,2 megapascales (MPa). Sin embargo, sorprendentemente con una tensión de cizallamiento superior a 0,4 MPa, incluso superior a 0,5 MPa y a velocidades de cizallamiento superiores a  $1100 s^{-1}$ , el problema no empeoró. En este último régimen de tensión de cizallamiento de mayor energía, se forma inesperadamente un extrudado de LLDPE de superficie lisa sin fractura superficial por fusión (SMF).

Se proporciona un método para extruir una masa fundida de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) sin fractura de la superficie fundida. El método comprende calentar una masa fundida del LLDPE a una temperatura de 190,0 a 260,0 grados Celsius y extruir a través de una matriz la masa fundida calentada a una velocidad de cizallamiento de 1100 a 7000 por segundo y a una tensión de cizallamiento de más de 0,40 megapascales, de manera que se forma un extrudado de polietileno sin fractura superficial por fusión.

## Breve descripción del dibujo o dibujos

Figura 1: fotografía en blanco y negro de una hebra extruida de LLDPE comparativa producida a valores comparativos de velocidad de cizallamiento bajos (menos de  $1000 s^{-1}$ ) y valores de tensión de cizallamiento bajos (menos de 0,3 MPa). La hebra tiene una superficie lisa consistente con la ausencia de fractura superficial por fusión.

Figura 2: fotografía en blanco y negro de una hebra extruida de LLDPE comparativa producida a valores comparativos de velocidad de cizallamiento media ( $1000$  a  $2500 s^{-1}$ ) y valores de tensión de cizallamiento medios (0,3 a 0,4 MPa). La hebra tiene una superficie rugosa e irregular, que resulta de la fractura de la superficie por fusión.

Figura 3: fotografía en blanco y negro de una hebra extruida de LLDPE inventiva producida a valores de alta velocidad de cizallamiento inventivos ( $2601$  a  $7000 s^{-1}$ ) y valores de tensión de cizallamiento altos (0,41 a 0,6 MPa). La hebra tiene una superficie lisa consistente con la ausencia de fractura superficial por fusión.

Figura 4: fotografía en blanco y negro de gránulos extruidos de LLDPE inventivos producidos a valores de velocidad de cizallamiento medios ( $1000$  a  $2500 s^{-1}$ ) y valores de tensión de cizallamiento altos inventivos (0,41 a 0,6 MPa). Los gránulos tienen superficies lisas consistentes con la ausencia de fractura superficial por fusión.

## Descripción detallada

Se proporciona un método para extruir una masa fundida de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) sin fractura de la superficie fundida. Algunos aspectos del método están numerados para facilitar la consulta.

Aspecto 1. Método para extruir una masa fundida de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) para formar un extrudado de LLDPE sin fractura superficial por fusión, el método comprende calentar una masa fundida del polietileno lineal de baja densidad a una temperatura de 190,0 a 260,0 grados Celsius ( $^{\circ}C$ ) y extruir a través de una matriz la masa fundida calentada a una velocidad de cizallamiento de 1101 a 7000 por segundo ( $s^{-1}$ ) y a una tensión de cizallamiento superior a 0,41 megapascales (MPa), de manera que se forma un extrudado de polietileno lineal de baja densidad sin fractura superficial por fusión.

Aspecto 2. Método del aspecto 1, en el que la temperatura de la masa fundida del LLDPE se selecciona de entre: 190,0 $^{\circ}$  a 226,0 $^{\circ}C$ ; 206 $^{\circ}$  a 234,0 $^{\circ}C$ ; y 226 $^{\circ}$  a 254 $^{\circ}C$ .

Aspecto 3. Método del aspecto 1 o 2, en el que la velocidad de cizallamiento se selecciona de entre: 1210 a 1840  $s^{-1}$ ; 1850 a 2500  $s^{-1}$ ; 2650 a 4490  $s^{-1}$  y 4500 a 6900  $s^{-1}$ .

Aspecto 4. Método de uno cualquiera de los aspectos 1 a 3, en el que la tensión de cizallamiento se selecciona de entre: 0,43 a 0,49, 0,44 a 0,55, 0,56 a 0,70 mPa y 0,71 a 1,0 mPa.

Aspecto 5. Método de uno cualquiera de los aspectos 1 a 4, caracterizado por una cualquiera de las limitaciones (i) a (iv): (i) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 190,0 $^{\circ}$  a 226 $^{\circ}C$ , la velocidad de cizallamiento es de 1201 a 1830  $s^{-1}$  y la tensión de cizallamiento es de 0,47 a 0,49 MPa; (ii) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de

206° a 214°C, la velocidad de cizallamiento es de 3601 a 4500 s<sup>-1</sup> y la tensión de cizallamiento es de 0,47 a 0,55 MPa; (iii) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 226° a 234°C, la velocidad de cizallamiento es de 3201 a 3500 s<sup>-1</sup> y la tensión de cizallamiento es de 0,47 a 0,53 MPa; (iv) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 246° a 254°C, la velocidad de cizallamiento es de 2601 a 3600 s<sup>-1</sup> y la tensión de cizallamiento es de 0,44 a 0,57 MPa.

5 Aspecto 6. Método de uno cualquiera de los aspectos 1 a 5, en el que (i) la matriz se mantiene a una temperatura de 140° a 240°C; (ii) el orificio de la matriz tiene un diámetro de 0,5 a 1,4 milímetros (mm); o (iii) tanto (i) como (ii).

10 Aspecto 7. Método de uno cualquiera de los aspectos 1 a 5, en el que el LLDPE se caracteriza por una cualquiera de las limitaciones (a) a (e): (a) un índice de fusión (I<sub>2</sub>, 190°C, 2,16 kg) de 0,5 a 1,4 gramos por 10 minutos (g/10 min), alternativamente, de 0,9 a 1,1 g/10 min.; (b) una distribución de pesos moleculares (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 2,3 a 4,4, alternativamente, de 2,3 a 2,7, alternativamente, de 3,5 a 4,4; (c) tanto (a) como (b); (d) ramificación de cadena larga caracterizada por menos de 0,008 ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1000 átomos de carbono y (e) tanto (d) como una cualquiera de (a) a (c). El M<sub>w</sub> es el peso molecular promedio en peso y el M<sub>n</sub> es el peso molecular promedio en número y la relación M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> también se denomina distribución de masa molecular. El índice de fusión se determina mediante el índice de fusión descrito más adelante y los valores M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub> se determinan mediante el método GPC descrito más adelante. La LCB se mide según el enfoque de Zimm-Stockmayer mencionado en el documento US 9273170 B2, columna 45, líneas 14 a 44.

20 Aspecto 8. Método de uno cualquiera de los aspectos 1 a 7, que comprende además cortar el extrudado de LLDPE en gránulos que tienen superficies sin fractura superficial por fusión. Además, el método puede comprender peletizar el extrudado de LLDPE bajo el agua para hacer gránulos del LLDPE sin fractura superficial por fusión. Asimismo, el método puede comprender secar los gránulos de LLDPE para eliminar el agua de los mismos. Otra ventaja es que los gránulos de LLDPE formados mediante el método pueden tener una cantidad reducida o estar exentos de partículas finas.

25 En algunos aspectos, el método puede caracterizarse por una relación entre la tensión de cizallamiento y la velocidad de cizallamiento. La relación puede definirse según la ecuación matemática (I): tensión de cizallamiento > 50\*(1/(velocidad de cizallamiento)) + q (I); en la que q es 0,35, alternativamente 0,40 y en la que > significa mayor que, \* significa multiplicación, / significa división y + significa suma. En algunos aspectos, q es a lo sumo 0,60.

30 Una superficie de un extrudado de LLDPE que tiene una fractura por fusión superficial (SMF) puede describirse como una superficie irregular rugosa en forma de cresta. Estas imperfecciones se desarrollan cuando un polímero extruido pasa a través de un orificio de matriz en determinadas condiciones. Las imperfecciones de la superficie extruida son perceptibles a simple vista.

35 Una superficie de un extrudado de LLDPE que tiene una superficie lisa libre de fractura por fusión superficial (SMF) puede describirse como un extrudado de LLDPE que, después de haber pasado a través de un orificio de matriz, no muestra ninguna imperfección superficial perceptible cuando se ve a simple vista.

40 El intervalo de velocidad de cizallamiento de la invención se considera medio (1000 a 2500 s<sup>-1</sup>) o alto (2500 a 7000 s<sup>-1</sup>) en relación con las velocidades de cizallamiento convencionales. El intervalo de tensiones de cizallamiento de la invención (≥ 0,41 MPa, por ejemplo, de 0,41 a 0,60) es alto en relación con las tensiones de cizallamiento convencionales.

45 El método puede llevarse a cabo usando cualquier máquina adecuada para extruir una masa fundida de LLDPE a través de un orificio de matriz. Ejemplos de máquinas adecuadas son las extrusoras y los reómetros capilares. La extrusora puede ser cualquier dispositivo útil para extruir polietileno. La extrusora puede comprender además un dispositivo granulador submarino para peletizar polietileno extruido bajo el agua. El conjunto extrusora/granulador subacuático puede ser una máquina extrusora de doble husillo disponible en COPERION Corporation.

50 El método es eficaz para evitar la fractura por fusión superficial de los extrudados de LLDPE sin cambiar el diseño de la matriz, añadir un auxiliar de procesamiento de polímeros a la masa fundida de LLDPE, suprimir la temperatura de fusión o controlar la temperatura de la región de salida de la matriz.

55 La presencia o ausencia de fractura superficial por fusión en el extrudado de LLDPE se puede determinar usando el método de ensayo de fractura por fusión superficial descrito más adelante.

“Extrudado” generalmente significa un material que se ha extruido a través de una matriz. El extrudado puede estar en forma de un líquido (masa fundida), pasta (masa fundida parcialmente solidificada) o un sólido. El sólido se obtiene mediante una etapa posterior de enfriamiento de la masa fundida.

60 El extrudado de LLDPE es un material de polietileno lineal de baja densidad que se ha extruido a través de una matriz. El extrudado de LLDPE puede estar en forma de un líquido (masa fundida), pasta o un sólido obtenido mediante una etapa posterior de enfriamiento del extrudado. El extrudado de LLDPE y la masa fundida de LLDPE a partir de la cual se ha formado pueden estar exentos de aditivos. Alternativamente, el extrudado de LLDPE y la masa fundida de LLDPE a partir de la cual se ha formado pueden contener opcionalmente uno o más aditivos. Ejemplos de tales aditivos son los antioxidantes, los colorantes (por ejemplo, negro de carbón), los rellenos (por ejemplo, sílice ahumada tratada con una superficie hidrófoba) y los estabilizadores (por ejemplo, un estabilizador de amina impedida que protege el LLDPE contra los efectos de la luz

ultravioleta). Los aditivos, cuando están presentes, pueden ser independientemente del 0,01 al 5 por ciento en peso (% en peso) (por ejemplo, estabilizantes y antioxidantes) o del 5 al 75 % en peso (relenos y colorantes) del extrudado de LLDPE y de la masa fundida de LLDPE a partir de la que se ha formado, dependiendo del aditivo. El extrudado de LLDPE puede estar exento de otros polímeros poliolefinicos tales como LDPE, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, copolímeros de etileno/éster carboxílico insaturado y polipropilenos. El extrudado de LLDPE puede estar exento de polímeros no poliolefinicos tales como poliestirenos, cauchos de alquilnitrilo, poliésteres y poliamidas.

Definiciones generales: Precede alternativamente a una realización distinta. “Temperatura ambiente o de sala”: 23°C. ± 1° C. a menos que se indique lo contrario. “Aspectos”: realizaciones de la invención. Incluyen aspectos numerados y no numerados. “ASTM”: organización de normas, ASTM International, West Conshohocken, Pensilvania, EE. UU. Los ejemplos comparativos se usan para las comparaciones y no deben considerarse técnica anterior. “Exento de” o “carece” significa una ausencia completa de; alternativamente, no detectable. “IUPAC” es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Secretariado de IUPAC, Research Triangle Park, Carolina del Norte, EE. UU.). “Puede” confiere una elección permitida, no un imperativo. “Operativo”: funcionalmente capaz o eficaz. “Opcional(mente)” está ausente (o excluido), alternativamente, está presente (o incluido). “Intervalos”: incluyen puntos finales, subintervalos y valores enteros y/o fraccionarios incluidos en los mismos, excepto un intervalo de números enteros, que no incluye valores fraccionarios.

“Densidad”: se mide según la norma ASTM D792-13, *Métodos de ensayo estándar para determinar la densidad y la gravedad específica (densidad relativa) de los plásticos por desplazamiento*, Método B (para someter a ensayo plásticos sólidos en líquidos distintos del agua, por ejemplo, en 2-propanol líquido). Unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>).

Método de ensayo de cromatografía de permeación en gel (GPC): Método de ensayo de peso molecular promedio en peso: se determina el  $M_w$ , el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), y  $M_w/M_n$ , utilizando cromatogramas obtenidos en un instrumento de cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (HTGPC, Polymer Laboratories). El HTGPC está equipado con líneas de transferencia, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), y tres columnas PLgel 10 µm Mixed-B de Polymer Laboratories, todo ello contenido en un horno mantenido a 160°C. El método utiliza un disolvente compuesto por TCB, tratado con BHT, a un caudal nominal de 1,0 mililitros por minuto (ml/min) y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros (µl). Se prepara el disolvente disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT, antioxidante) en 4 litros (l) de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo, y filtrando la solución resultante a través de un filtro de Teflón de 0,1 micras (µm), para proporcionar el disolvente. Se desgasifica el disolvente con un desgasificador en línea antes de que entre en el instrumento HTGPC. Se calibran las columnas con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). Por separado, se preparan concentraciones conocidas de polímero de ensayo disuelto en disolvente, calentando cantidades conocidas del mismo en volúmenes conocidos de disolvente, a 160°C con agitación continua durante 2 horas, para proporcionar las soluciones. (Se miden todas las cantidades gravimétricamente). Concentraciones objetivo de la solución,  $c$ , de polímero de ensayo de 0,5 a 2,0 miligramos de polímero por mililitro de solución (mg/ml), utilizándose las concentraciones más bajas,  $c$ , para polímeros de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. Después, se aumenta el caudal en el aparato a 1,0 ml/min, y se deja que el detector DRI se estabilice durante 8 horas, antes de inyectar la primera muestra. Se calcula  $M_w$  y  $M_n$ , utilizando relaciones de calibración universales con las calibraciones de columna. Calcular el valor  $M_w$  en cada volumen de elución con la siguiente ecuación:

$$\log M_x = \frac{\log (K_x / K_{PS})}{a_x + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_x + 1} \log M_{PS}$$

muestra, el subíndice “PS” representa los patrones PS,  $a_{PS} = 0,67$ ,  $K_{PS} = 0,000175$ , y  $a_x$  y  $K_x$  se obtienen de la bibliografía publicada. Para polietilenos,  $a_x/K_x = 0,695/0,000579$ . Para polipropilenos  $a_x/K_x = 0,705/0,0002288$ . En cada punto del cromatograma resultante, calcular la concentración,  $c$ , a partir de una señal de DRI sustraída de la línea base,  $I_{DRI}$ , utilizando la siguiente ecuación:  $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$ , en donde  $K_{DRI}$  es una constante determinada calibrando el DRI,  $I$  indica división, y  $dn/dc$  es el incremento del índice de refracción para el polímero. Para polietileno,  $dn/dc = 0,109$ . Se calcula la recuperación de masa de polímero a partir de la relación del área integrada del cromatograma de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección, que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del bucle de inyección. Todos los pesos moleculares se presentan en gramos por mol (g/mol), a menos que se indique lo contrario. Se describen más detalles con respecto a métodos de determinación de  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ,  $MWD$ , en la patente US-2006/0173123, páginas 24-25, párrafos [0334] a [0341]. Gráfico de  $dW/d\log(MW)$  en el eje y, frente a  $\log(MW)$  en el eje x, para obtener un cromatograma de GPC, donde el  $\log(MW)$  y  $dW/d\log(MW)$  son como se definieron anteriormente.

Ramificación de cadena larga (LCB) Método de ensayo: La LCB se mide según el enfoque de Zimm-Stockmayer mencionado en el documento US 9273170 B2, columna 45, líneas 14 a 44.

Índice de fusión (“ $I_2$ ”): se mide según la norma ASTM D1238-13, usando las condiciones de 190°C/2,16 kg, conocida anteriormente como “Condición E”. Unidades de gramos por 10 minutos (g/10 min).

Fractura superficial por fusión Método de ensayo: se utilizó un sistema de operación de extrusión que comprendía una máquina extrusora y un instrumento de reómetro capilar, para demostrar la fractura por fusión superficial y determinar en qué condiciones de tensión de cizallamiento se produjo la fractura por fusión superficial con LLDPE. El sistema de operación de extrusión comprendía un sistema de alimentación para alimentar cantidades relativas de LLDPE y componentes aditivos a una extrusora. La extrusora fundió el LLDPE, mezcló el LLDPE fundido resultante y los aditivos

y transportó la mezcla fundida de los aditivos de LLDPE a través de una bomba de fusión, un cambiador de pantalla, pasó por un sistema de válvulas de desvío y, a continuación, hasta un soporte de placa de matriz. El soporte de la placa de la matriz distribuyó la mezcla fundida de aditivos de LLDPE en los orificios de la matriz. La mezcla fundida de aditivos de LLDPE salió de los orificios de la matriz como una hebra de extrudado de LLDPE fundido. La hebra de extrudado de LLDPE fundido se dirige a un baño de agua, donde se enfría y solidifica. Se toma una muestra de la hebra solidificada (se corta una longitud de la hebra sólida) y la muestra se caracteriza por la presencia o ausencia de imperfecciones superficiales graves, que son causadas por la fractura de la superficie por fusión. Este método se usó para fabricar las hebras que se muestran en las figuras 1 a 3. La hebra solidificada restante del extrudado de LLDPE se puede cortar usando un sistema de granulación submarina en forma de gránulos. La superficie de las hebras o gránulos se puede caracterizar como “lisa” o como “rugosa” o “irregular”. “Lisa” significa que no hay imperfecciones superficiales graves, como crestas, visibles a simple vista y, por lo tanto, no se produjo ninguna fractura por fusión superficial. Las superficies mostradas en las figuras 1, 3 y 4 son lisas. “Rugosa” o “irregular” significa que las grandes imperfecciones de la superficie, como las crestas son visibles a simple vista y, por lo tanto, se ha producido una fractura por fusión superficial. La superficie mostrada en la figura 2 es rugosa o irregular.

En otro aspecto, el extrudado de mezcla fundida con aditivos de LLDPE que sale de la matriz se corta directamente usando una granuladora submarina en forma de gránulos.

En otro aspecto, el extrudado de mezcla fundida con aditivos de LLDPE que sale de la matriz se corta como una masa fundida en caliente y se arroja a un baño de agua de refrigeración.

En otro aspecto, el extrudado de mezcla fundida con aditivos de LLDPE se conforma en un producto fabricado, tal como una película.

#### Ejemplos

Las resinas utilizadas para estudiar la fractura superficial por fusión fueron un polietileno lineal de baja densidad (“LLDPE-ZN”) fabricado con un catalizador Ziegler-Natta (ZN) y un polietileno lineal de baja densidad (“LLDPE-MCN”) fabricado con un catalizador de metaloceno (MCN).

La tabla 1 enumera las propiedades de la resina y las diferentes condiciones de tensión de cizallamiento (temperaturas y velocidades de cizallamiento) que se usaron. Se recolectaron muestras de material extruido (extrudado) de LLDPE en cada una de estas condiciones de tensión de cizallamiento y las analizaron y evaluaron para detectar la presencia de irregularidades en la superficie o la aparición de fracturas por fusión en la superficie. Las resinas, su índice de fusión y Mw/Mn, y los intervalos de las condiciones de extrusión utilizados en los ejemplos comparativos e inventivos se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Resinas y condiciones de extrusión usadas en ejemplos comparativos o inventivos

Resina	LLDPE-ZN	LLDPE-MCN
Polietileno I <sub>2</sub> (190°C, 2,16 kg) (g/ 10 min.)	1,0	1,0
Polietileno M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> (GPC)	4,0	2,5
Diámetro de la matriz capilar (mm)	1,0	1,0
Temperaturas de fusión utilizadas (°C)	210, 230, 250	210, 230, 250
Velocidades de cizallamiento utilizadas (s <sup>-1</sup> )	30 a 4500	30 a 4500
Tensiones de cizallamiento utilizadas (MPa)	0,25 a 0,54	0,25 a 0,54
Forma del producto final fabricado	Gránulos	Gránulos

Utilizando los materiales anteriores y el método de ensayo de fractura por fusión superficial, los estudios de la fractura por fusión superficial se realizaron en dos partes: 1. Producción de hebras de LLDPE y 2. Producción de gránulos de LLDPE.

Parte 1: Producción de hebras de LLDPE. Ejemplos comparativos 1 a 7 (EC1 a EC7) y ejemplos inventivos 1 a 6 (EI1 a EI6).

Ejemplo comparativo 1 (EC1): producción de un extrudado de LLDPE comparativo con velocidades de cizallamiento bajas convencionales (menos de 1000 s<sup>-1</sup>) y tensiones de cizallamiento bajas (menos de 0,3 MPa). En EC1, se extruyó una masa fundida del polímero LLDPE-MCN a una temperatura de 210°C a una velocidad de cizallamiento de 120 s<sup>-1</sup> y una tensión de cizallamiento de 0,258 MPa. El extrudado de LLDPE comparativo de EC1 se solidifica como una hebra y su superficie se caracteriza como se muestra en la fotografía en blanco y negro de la figura 1.

Como puede verse a simple vista, el extrudado comparativo tiene una superficie lisa consistente con la ausencia de fractura superficial por fusión. Consulte la tabla 2 para ver los resultados tabulares.

Ejemplo comparativo 2 (EC2): producción de un extrudado de LLDPE comparativo a velocidades de cizallamiento medias (1000 a 2500 s<sup>-1</sup>) y tensiones de cizallamiento medias (0,3 a 0,4 MPa). En EC2, se extruyó una masa fundida del polímero LLDPE-MCN a una temperatura de 210°C a una velocidad de cizallamiento de 281 s<sup>-1</sup>, y la tensión de cizallamiento fue de 0,364 MPa. El extrudado de LLDPE comparativo de EC2 se solidifica como una hebra y su superficie se caracteriza como se muestra en la fotografía en blanco y negro de la figura 2. Como puede verse a simple vista, el extrudado comparativo tiene una superficie rugosa e irregular, que resulta de la fractura de la superficie fundida durante la extrusión. Consulte la tabla 2 para ver los resultados tabulares.

Ejemplos comparativos 3 a 7 (EC3 a EC7): replicar el procedimiento de EC2 a excepción del uso del LLDPE, la temperatura de fusión, los valores de velocidad de cizallamiento media y los valores de tensión de cizallamiento medios que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Ejemplos comparativos 1 a 7: hebras hechas con una velocidad de cizallamiento baja/tensión de cizallamiento baja (EC1), una velocidad de cizallamiento baja/tensión de cizallamiento media (EC2 a EC6) o una velocidad de cizallamiento media/tensión de cizallamiento media (EC7)

Ej. n.º	Resina	Temp. de fusión (°C)	Velocidad de cizallamiento (s <sup>-1</sup> )	Tensión de cizallamiento (MPa)	Superficie de la hebra; conclusión
EC1	LLDPE-MCN	210	120	0,258	Lisa (figura 1); sin fractura por fusión superficial.
EC2	LLDPE-MCN	210	281	0,364	Imperfecciones graves (figura 2); la superficie fundida se fracturó.
EC3	LLDPE-MCN	230	255	0,311	Imperfecciones graves similares a las de la figura 2; la superficie fundida se fracturó.
EC4	LLDPE-MCN	250	555	0,379	Imperfecciones graves similares a las de la figura 2; la superficie fundida se fracturó.
EC5	LLDPE-ZN	210	598	0,328	Imperfecciones graves similares a las de la figura 2; la superficie fundida se fracturó.
EC6	LLDPE-ZN	230	883	0,342	Imperfecciones graves similares a las de la figura 2; la superficie fundida se fracturó.
EC7	LLDPE-ZN	250	1,158	0,345	Imperfecciones graves similares a las de la figura 2; la superficie fundida se fracturó.

Los datos comparativos de la tabla 2 se analizan más adelante.

Ejemplo inventivo 1 (EI1): producción de un extrudado de LLDPE inventivo con valores de alta velocidad de cizallamiento inventivos (2601 a 7000 s<sup>-1</sup>) y valores de alta tensión de cizallamiento (0,41 a 0,6 MPa). En EI1, se extruyó una masa fundida del polímero LLDPE-MCN a una temperatura de 210°C a una velocidad de cizallamiento de 3777 s<sup>-1</sup> y la tensión de cizallamiento fue de 0,539 MPa. El extrudado de LLDPE inventivo de EI1 se solidifica como una hebra y su superficie se caracteriza como se muestra en la fotografía en blanco y negro de la figura 3. Como puede verse a simple vista, el extrudado de la invención tiene una superficie lisa consistente con la ausencia de fractura superficial por fusión. Este resultado es inesperado en vista de la técnica anterior, como se muestra en comparación con EC2. Consulte la tabla 3 para ver los resultados tabulares.

Ejemplos inventivos 2 a 6 (EI2 a EI6): replicar el procedimiento del EI1 a excepción del uso del LLDPE, la temperatura de fusión, las altas velocidades de cizallamiento y las altas tensiones de cizallamiento que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Ejemplos inventivos 1 a 6: hebras hechas a una alta velocidad de cizallamiento/alta tensión de cizallamiento

Ej. n.º	Resina	Temp. de fusión (°C)	Velocidad de cizallamiento (s <sup>-1</sup> )	Tensión de cizallamiento (MPa)	Superficie de la hebra; conclusión
EI1	LLDPE-MCN	210	3.777	0,539	Lisa (figura 3); sin fractura por fusión.
EI2	LLDPE-MCN	230	3.312	0,522	Lisa similar a la figura 3; sin fractura por fusión superficial.

Ej. n.º	Resina	Temp. de fusión (°C)	Velocidad de cizallamiento (s <sup>-1</sup> )	Tensión de cizallamiento (MPa)	Superficie de la hebra; conclusión
EI3	LLDPE-MCN	250	3.503	0,564	Lisa similar a la figura 3; sin fractura por fusión superficial.
EI4	LLDPE-ZN	210	4.431	0,478	Lisa similar a la figura 3; sin fractura por fusión superficial.
EI5	LLDPE-ZN	230	3.483	0,474	Lisa similar a la figura 3; sin fractura por fusión superficial.
EI6	LLDPE-ZN	250	2.682	0,444	Lisa similar a la figura 3; sin fractura por fusión superficial.

Al comparar los datos comparativos de la tabla 2 con los datos de la invención de la tabla 3, una hebra extruida de LLDPE de LLDPE experimenta una transición deslizante y se convierte en una superficie extruida ondulada que se desliza o se mueve rápidamente (superficie fracturada por fusión) a velocidades de cizallamiento superiores a 200 s<sup>-1</sup> cuando la tensión de cizallamiento es inferior a 0,4 MPa (tabla 2). Sin embargo, a velocidades de cizallamiento altas por encima de 2500 s<sup>-1</sup> y a una tensión de cizallamiento alta por encima de 0,4 MPa, en lugar de que el problema empeore aún más, se forma de forma sorprendente y beneficiosa una hebra extruida de polietileno de superficie lisa inventiva sin fractura superficial por fusión (SMF) (tabla 3).

Parte 2: Producción de gránulos de LLDPE. Ejemplos inventivos 7 a 9 (EI7 a EI9).

Ejemplos inventivos 7 a 9 (EI7 a EI9): producción de extrudados de LLDPE inventivos con velocidades de cizallamiento medias inventivas (1000 a 2500 s<sup>-1</sup>) y tensiones de cizallamiento altas (0,41 a 0,6 MPa). Replicar el procedimiento del EI1, a excepción del uso del LLDPE, la temperatura de fusión, los valores de alta velocidad de cizallamiento y los valores de alta tensión de cizallamiento y cortar directamente el extrudado de LLDPE fundido que sale de la matriz con una granuladora submarina en forma de gránulos. Caracterizar las superficies de los gránulos de LLDPE. Los resultados se registran en la tabla 4.

Tabla 4: Ejemplos inventivos 7 a 9: gránulos fabricados a una velocidad de cizallamiento media/tensión de cizallamiento alta

Ej. n.º	Resina	Temp. de fusión (°C)	Velocidad de cizallamiento (s <sup>-1</sup> )	Tensión de cizallamiento (MPa)	Superficie de los gránulos; conclusión
EI7	LLDPE-ZN	225	1.827	0,472	Lisa (véase la figura 4); sin fractura por fusión superficial.
EI8	LLDPE-ZN	207	1.730	0,486	Lisa similar a la figura 4; sin fractura por fusión superficial.
EI9	LLDPE-ZN	192	1.275	0,482	Lisa similar a la figura 4; sin fractura por fusión superficial.

Al comparar los datos comparativos de la tabla 2 con los datos de la invención de la tabla 4, un extrudado de LLDPE experimenta una transición deslizante y se convierte en una superficie extruida ondulada que se desliza o se mueve rápidamente (superficie fracturada por fusión) a velocidades de cizallamiento superiores a 200 s<sup>-1</sup> cuando la tensión de cizallamiento es inferior a 0,4 MPa (tabla 2). Sin embargo, a velocidades de cizallamiento medias (1000 a 2500 s<sup>-1</sup>) o velocidades de cizallamiento altas (2600 a 5000 s<sup>-1</sup>) y tensiones de cizallamiento altas superiores a 0,4 MPa, en lugar de que el problema empeore aún más, se forman de manera beneficiosa gránulos extruidos de polietileno inventivos de superficie lisa sin fractura superficial por fusión (SMF) (tabla 4).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para extruir una masa fundida de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) para formar un extrudado de LLDPE sin fractura superficial por fusión, el método comprende calentar una masa fundida del polietileno a una temperatura de 190,0 a 260,0 grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ); y extruir a través de una matriz la masa fundida calentada a una velocidad de cizallamiento de 1101 a 7000 por segundo ( $\text{s}^{-1}$ ) y a una tensión de cizallamiento superior a 0,41 megapascales (MPa), de manera que se forme un extrudado de polietileno lineal de baja densidad sin fractura de la superficie fundida; y cortar el extrudado de LLDPE en gránulos que tengan superficies sin fractura superficial por fusión, en las que el orificio de la matriz tenga un diámetro de 0,5 a 1,4 milímetros (mm).
2. El método de la reivindicación 1, en donde la temperatura de la masa fundida del polietileno lineal de baja densidad se selecciona de entre: 190,0 $^{\circ}$  a 226,0 $^{\circ}\text{C}$ ; 206 $^{\circ}$  a 234,0 $^{\circ}\text{C}$ ; y 226 $^{\circ}$  a 254 $^{\circ}\text{C}$ .
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la velocidad de cizallamiento se selecciona de entre: 1210 a 1840  $\text{s}^{-1}$ ; 1850 a 2500  $\text{s}^{-1}$ ; 2650 a 4490  $\text{s}^{-1}$  y 4500 a 6900  $\text{s}^{-1}$ .
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la tensión de cizallamiento se selecciona de entre: 0,43 a 0,49, 0,44 a 0,55, 0,56 a 0,70 mPa y 0,71 a 1,0 mPa.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por** una cualquiera de las limitaciones (i) a (iv): (i) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 190,0 $^{\circ}$  a 226 $^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de cizallamiento es de 1201 a 1830  $\text{s}^{-1}$  y la tensión de cizallamiento es de 0,47 a 0,49 MPa; (ii) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 206 $^{\circ}$  a 214 $^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de cizallamiento es de 3601 a 4500  $\text{s}^{-1}$  y la tensión de cizallamiento es de 0,47 a 0,55 MPa; (iii) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 226 $^{\circ}$  a 234 $^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de cizallamiento es de 3201 a 3500  $\text{s}^{-1}$  y la tensión de cizallamiento es de 0,47 a 0,53 MPa; (iv) la temperatura de la masa fundida de LLDPE es de 246 $^{\circ}$  a 254 $^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de cizallamiento es de 2601 a 3600  $\text{s}^{-1}$  y la tensión de cizallamiento es de 0,44 a 0,57 MPa.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la matriz se mantiene a una temperatura de 140 $^{\circ}$  a 240,0 $^{\circ}\text{C}$ .
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el polietileno lineal de baja densidad se **caracteriza por** una cualquiera de las limitaciones (a) a (e): (a) un índice de fusión ( $I_2$ , 190 $^{\circ}\text{C}$ ., 2,16 kg) de 0,5 a 1,4 gramos por 10 minutos (g/10 min); (b) una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 2,3 a 4,4; (c) tanto (a) como (b); (d) ramificación de cadena larga **caracterizada por** menos de 0,008 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono y (e) tanto (d) como una cualquiera de (a) a (c).
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde cortar el extrudado de LLDPE en gránulos que tengan superficies sin fractura superficial por fusión comprende peletizar el extrudado de LLDPE bajo el agua para fabricar gránulos del LLDPE sin fractura por fusión superficial.

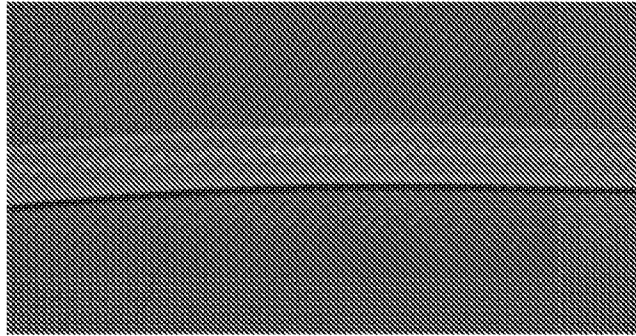


Figura 1

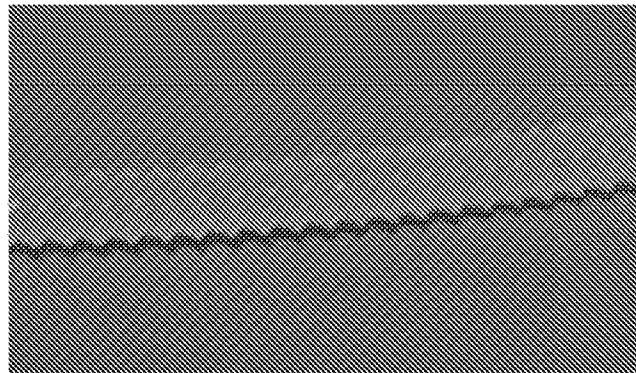


Figura 2

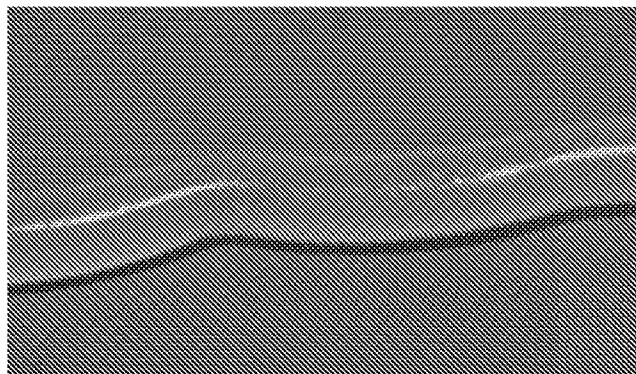


Figura 3

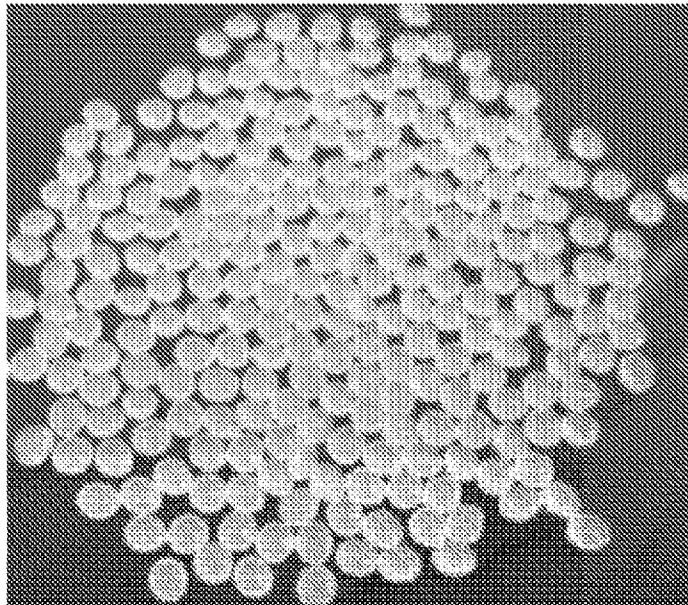


Figura 4