

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 884 841**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2016 PCT/EP2016/059134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16173967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2016 E 16722541 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 3289009**

54 Título: **Polietileno de alta densidad**

30 Prioridad:

30.04.2015 EP 15165875

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
13.12.2021

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**GERRITS, NICLASINA SIBERTA JOHANNA
ALBERDINA;
JONGE, DE, HARMEN MARIA HENDRIK;
ES, VAN, MARTIN ANTONIUS y
CUIJPERS, PETER EMMANUEL JOSEPH**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 884 841 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

Polietileno de alta densidad

- 5 La invención se refiere a un método para la fabricación de polietileno de alta densidad (HDPE). El polietileno de alta densidad es adecuado para aplicarse en composiciones de espuma.

10 Las espumas de polietileno se describen en la Enciclopedia Ullmann "Foamed Plastics" de Heinz Weber et al. (2002; Wiley VCH Verlag). Estas espumas se clasifican en espumas de baja densidad y de alta densidad. Estas espumas pueden ser espumas no reticuladas o reticuladas. La mayoría de las espumas de poliolefina y la mayoría de las espumas de polietileno están hechas de polietileno de baja densidad (LDPE). La espuma de poliolefina puede producirse mediante un proceso de soplado químico o mediante un proceso de soplado físico. Una espuma de poliolefina importante es la espuma de polietileno soplada físicamente, que se suele producir con agentes de soplado, por ejemplo, isobutano, pentano y ciclopentano.

15 El objeto de la presente invención es proporcionar un HDPE adecuado para el espumado físico mediante extrusión y alcanzar una reducción de peso superior al 20% y obtener los valores deseados para las propiedades mecánicas como, por ejemplo, la rigidez a la flexión y el impacto.

- 20 Este objeto se consigue mediante un método como el definido en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se especifican en las reivindicaciones dependientes.

25 Para determinar el cociente entre la resistencia de la fusión y la viscosidad aparente (lo que significa una resistencia de la fusión/viscosidad aparente), la resistencia de la fusión se determina como se describe en la norma ISO 16790:2005 utilizando un reómetro capilar con un dispositivo de estirado que extrae el polímero fundido de la matriz capilar a un caudal constante y a una velocidad de estirado creciente. El reómetro capilar funciona a una temperatura de 190 °C. El tiempo de precalentamiento es de 300 segundos. La velocidad del pistón es de 0,049 mm/s y el diámetro del barril es de 12 mm, por lo que el rendimiento es de 5,5 mm³/s y la tasa de cizallamiento aparente es de 7 s⁻¹. El capilar tiene una longitud de 40 mm y un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 180° (plano). Las ruedas de inicio funcionan con una velocidad inicial de 1,8 mm/s y una aceleración de 1,2 mm/s². La resistencia a la fusión es el valor máximo de la fuerza de embutición que se suele realizar a la rotura del extruido.

35 La viscosidad aparente se determina como se describe en la norma ISO 11443:2014 utilizando el mismo reómetro capilar y las mismas condiciones de ensayo descritas anteriormente para la determinación de la resistencia a la fusión. La viscosidad aparente [Pa.s] se define como el cociente de la tensión de cizallamiento aparente y la velocidad de cizallamiento aparente.

40 Preferentemente, la resistencia a la fusión ≥ 9 cN.

Más preferentemente, la resistencia a la fusión ≥ 10 cN.

45 El índice de fusión oscila entre $\geq 0,1$ y ≤ 10 (medido según la norma ISO1133-1:2011 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg).

El polietileno de alta densidad según la invención da lugar a la combinación de una alta resistencia a la fusión y una viscosidad suficientemente baja para permitir el procesamiento de la espuma con una buena estructura celular.

- 50 Según la presente invención el HDPE con características:

-MI en el rango entre $\geq 0,1$ y ≤ 10

55 -densidad en el rango entre ≥ 935 y ≤ 970 kg/m³

-una fracción de gel inferior al 5% y

- se obtiene una elasticidad (relación G'/G'' a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,6$ y ≤ 10 mediante la ramificación en cadena del HDPE con características

60 -MI en el rango entre ≥ 10 y ≤ 100

-densidad en el rango entre ≥ 935 y ≤ 970 kg/m³ y

65 -una elasticidad (relación G'/G'' a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,01$ y $\leq 0,2$.

Según una realización preferida de la invención el HDPE con características:

-MI en el rango entre $\geq 0,1$ y ≤ 10

5 -densidad en el rango entre ≥ 940 y ≤ 970 kg/m³

-una fracción de gel inferior al 3% y

10 -se obtiene una elasticidad (relación G'/G" a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,7$ y ≤ 2 mediante la ramificación en cadena del HDPE con características

-MI en el rango entre ≥ 12 y ≤ 30

15 -densidad en el rango entre ≥ 940 y ≤ 970 kg/m³ y

-una elasticidad (relación G'/G" a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,01$ y $\leq 0,2$.

Según otra realización adicional preferida de la invención el HDPE con características:

20 -MI en el rango entre $\geq 0,1$ y ≤ 5

-densidad en el rango entre ≥ 945 y ≤ 965 kg/m³

-una fracción de gel inferior al 2 %

25 - se obtiene una elasticidad (relación G'/G" a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,8$ y $\leq 1,3$

mediante la ramificación en cadena del HDPE con características:

30 -MI en el rango entre ≥ 12 y ≤ 30

-densidad en el rango entre ≥ 945 y ≤ 965 kg/m³ y

35 -una elasticidad (relación G'/G" a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,01$ y $\leq 0,1$.

Según la presente invención, la ramificación de la cadena del HDPE tiene lugar mediante la irradiación con haz de electrones (EB).

40 La irradiación EB se discute, por ejemplo, en US5508319A , US5552104A , y por Keizo Makuuchi y Song Cheng, en *Irradiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*, (ISBN 978-0-470-58769-0, editor John Wiley & Sons, 2012).

El HDPE adecuado puede producirse mediante catalizadores de cromo/sílice, catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de metalloceno.

45 El HDPE de cadena ramificada puede comprender también otros polímeros como, por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (copolímeros C₄, C₆ y C₈), el acetato de vinilo de etileno (EVA), el ácido metacrílico de etileno (EMA) y/o el polietileno obtenido con un catalizador de metalloceno que tenga, por ejemplo, una densidad comprendida entre 880 y 930 kg/m³.

50 Además, el polietileno de alta densidad de cadena ramificada puede contener aditivos como retardantes de llama, cargas, promotores del aislamiento, agentes deslizantes, pigmentos, lubricantes, agentes antiestáticos, estabilizadores de procesamiento, agentes químicos de soplado y/o estabilizadores de UV. Estos aditivos serán seleccionados por el entendido en la materia entre los agentes generalmente conocidos. Estos aditivos pueden añadirse puros o como concentrado de color antes de mezclar este concentrado de color con el polímero a espumar.

La espuma de HDPE puede producirse mediante un proceso de soplado químico o mediante un proceso de soplado físico de la composición de espuma de HDPE. El proceso preferido es el de soplado físico.

60 La densidad de la espuma de polietileno de alta densidad resultante oscila entre ≥ 100 y ≤ 500 kg/m³ preferentemente entre ≥ 200 y ≤ 400 kg/m³.

La espuma tiene más del 90% de células cerradas, preferiblemente más del 95% de células cerradas.

65 La espuma de polietileno de alta densidad puede producirse, por ejemplo, mediante la tecnología de extrusión.

- En este proceso, el gas de soplado se inyecta directamente en la masa fundida de PE bajo presión y se disuelve y mezcla homogéneamente en el polietileno fundido. Se necesita una presión mínima, que depende del gas utilizado y de la temperatura de la masa fundida, para mantener el gas disuelto en la masa fundida de PE. Esta presión debe mantenerse a través de la extrusora para evitar que el gas se expanda prematuramente desde la masa fundida. Al salir de la matriz, la presión de la masa fundida disminuye hasta la presión atmosférica y el gas disuelto se expande inmediatamente desde la masa fundida para formar la espuma.
- La espuma de polietileno de alta densidad obtenida por extrusión tiene una estructura celular cerrada, una distribución estrecha del tamaño de las células, una baja densidad, una buena rigidez a la flexión y una buena resistencia al impacto.
- La densidad de la estructura espumada se reduce en un factor 5 y la rigidez a la flexión se incrementa en más de un factor 2, preferiblemente incluso más de un factor 10.
- Una reducción de peso del 20% se traduce en una alta puntuación de sostenibilidad, porque se utiliza menos polímero para una aplicación específica y se desperdicia menos polímero.
- Los requisitos para el espumado físico de las composiciones de poliolefina se exponen en "*How to choose a polyolefin grade for physical foaming*" de Henk Ruinaart (*Blowing agents and foaming processes* 2005; Stuttgart, Alemania 10-11 mayo de 2005).
- Las condiciones de espumado en el proceso de espumado físico dependen en parte del polímero que se aplique. Por lo general, la temperatura se acerca a la temperatura de cristalización del polímero.
- La composición de espuma de polietileno de alta densidad puede comprender estabilizadores celulares seleccionados, por ejemplo, entre el monoestearato de glicerol (GMS), el monopalmitato de glicerol (GMP), el diestearato de glicol (GDS), los palmítidos y/o las amidas, por ejemplo, la estearamida de estearilo, la palmitamida y/o la estearamida.
- La composición de espuma de polietileno de alta densidad también puede comprender un agente nucleante. Los agentes nucleantes adecuados incluyen, por ejemplo, una amida, una amina, un éster de un ácido carboxílico (C₁₀-C₃₄) alifático talco, micro talco y una mezcla de bicarbonato de sodio y ácido cítrico. El ácido puede ser un ácido saturado o no saturado. Ejemplos de amidas adecuadas son las (bis)amidas de ácidos grasos, por ejemplo, caproamida, caprilamida, undecilamida, lauramida, miristamida, palmitamida, behenamida y araquidamida, hidroxiestearamidas y alquilendiil-bis-alcanamidas, preferentemente alquil(C₂-C₃₂)endiil-bis-alcan(C₂-C₃₂)amidas, por ejemplo, etileno bistearamida, butileno bistearamida, hexametileno bistearamida y/o etileno bibehenamida.
- El proceso de espumado del HDPE tiene lugar a temperaturas entre 120 °C y 140 °C. Entre los agentes físicos de soplado adecuados se encuentran, por ejemplo, el isobutano, el CO₂, el pentano, el butano, el nitrógeno y/o un fluorohidrocarburo. Preferiblemente, el agente físico de soplado es isobutano, isobutano con CO₂, nitrógeno o CO₂ puro. Según una realización preferida de la invención, la espuma de HDPE se obtiene con un proceso de espumado físico a una temperatura entre 120 °C y 140°C con el uso de isobutano, isobutano con CO₂, nitrógeno o CO₂ puro como agente de soplado físico.
- La espuma obtenida con la composición de polietileno de alta densidad según la invención puede utilizarse, por ejemplo, en la producción de películas, láminas, perfiles, varillas y tubos. Algunos ejemplos son las láminas de espuma para el aislamiento de pisos, la sección de espuma para proteger las placas de vidrio, los tubos de aislamiento térmico espumado para las tuberías de agua caliente, la película de embalaje espumado, las láminas de espuma para el aislamiento de pisos, la sección de espuma para proteger las placas de vidrio, los tubos de aislamiento térmico espumado para las tuberías de agua caliente de cobre, la película de embalaje espumado y la decoración.
- La espuma obtenida con la composición de resina de poliolefina según la invención puede utilizarse, por ejemplo, en la producción de películas para invernaderos, bolsas de basura para el consumidor, bolsas de comestibles, bolsas de productos, envoltorios de pallets, envoltorios de alimentos, revestimientos, bolsas para trabajos pesados, bolsas industriales, bolsas para el consumidor, películas retráctiles, etiquetas, bolsas, cintas, bolsas de pie, películas de laminación, películas de protección, películas de salud e higiene.
- Otra ventaja de la espuma según la presente invención es la facilidad de reciclaje, debido a que la espuma no es reticulada.
- La espuma de extrusión puede utilizarse como capa interior para, por ejemplo, las tuberías.
- El documento EP 1642926 divulga una espuma de polietileno no reticulada obtenida mediante la espumación de una resina de polietileno que cumple los siguientes requisitos (a) a (d):

a) una densidad de 890-980 kg/m³;

b) el número de ramas de cadena largas con 6 o más átomos de carbono es de 0,01-3 por cada 1.000 átomos de carbono;

c) los valores específicos de la tensión de fusión y

d) una curva endotérmica obtenida en la medición del aumento de temperatura mediante un calorímetro diferencial de barrido muestra un pico.

El documento EP 1642926 divulga una resistencia a la fusión inferior a 6,5 cN.

El documento WO 9824836 divulga un artículo de fabricación que comprende un polietileno de alta densidad espumado en el que dicho polietileno, antes de ser espumado, tiene una densidad de al menos 0,93 g/cc, una resistencia a la fusión de 5 a 20 gramos y una viscosidad de fusión, a 0,1 rad/s, de 4 a 10 (kPa-s); en el que después de ser espumado, la densidad del polietileno espumado es al menos un 20% menor que dicha densidad de al menos 0,93 g/cc. El documento WO 9824836 no revela ni indica valores para la viscosidad aparente. La viscosidad de fusión, a 0,1 rad/s del polímero según la presente invención es superior a 10 kPa-s.

El documento WO 0064967 está dirigido a un proceso para formar artículos consistentes en HDPE espumado que tiene una densidad original, antes de la espumación, de al menos 0,94 g/cc, que comprende el tratamiento de dicho HDPE, antes de la espumación, con un peróxido. Este proceso proporciona un polietileno de alta densidad tratado con peróxido. El HDPE tiene una viscosidad de cizallamiento baja que es al menos 1,25 veces la viscosidad del HDPE no tratado, medida a 0,1 rad./seg. y una viscosidad de cizallamiento alta que es menos de 3,0 veces la viscosidad del HDPE no tratado, medida a 100 rad./seg; mezclando el HDPE tratado con peróxido con un agente espumante; y espumando el HDPE tratado con peróxido para formar un producto de espuma de célula cerrada que presenta una reducción de densidad, como resultado de la espumación, de más del 20%.

La invención se dilucidará mediante los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplos

La irradiación con haz de electrones del HDPE se llevó a cabo en Beta-Gamma-Service GmbH (BGS, Alemania) en sus instalaciones de Bruchsal (10 MeV). Para mejorar la homogeneidad de la dosis de irradiación, las bolsas de HDPE se volvieron a empaquetar en bolsas más finas (600 x 450 x 100 mm³) que contenían 12,5 kg de gránulos de HDPE. Las bolsas de 100 mm de espesor se irradiaron con la dosis de irradiación objetivo en dos lados para mejorar aún más la homogeneidad de la dosis de irradiación.

El HDPE se trató con 3000 ppm de peróxido (Triganox 101) utilizando una extrusora de doble husillo con una temperatura de 210 °C. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno durante la extrusión reactiva.

El polietileno de alta densidad se caracterizó mediante las siguientes mediciones:

La resistencia a la fusión se midió según la norma ISO 16790:2005 utilizando un reógrafo Göttfert 6000 en combinación con un Rheotens 71.97. Las especificaciones del equipo son:

Diámetro del horno de 12 mm.

Capilar 40/2 (l/d), longitud 40mm, diámetro 2mm, ángulo de entrada 180° (plano).

Transductor de presión: máximo 200bar.

Las condiciones de la prueba fueron las siguientes: el reógrafo se llenó en menos de un minuto y el tiempo de precalentamiento de la muestra fue de 300 segundos. La temperatura de medición fue de 190 °C. La velocidad del pistón fue de 0,049 mm/s, lo que corresponde a un caudal de 5,5 mm³/s y a una tasa de cizallamiento aparente de 7 s⁻¹. El dispositivo de embutición (Rheotens 71.97) funcionó con una aceleración de 1,2 mm/s² y una velocidad de 1,8 mm/s. La fuerza de la fusión se expresa en cN.

La viscosidad aparente se determina como se describe en la norma ISO 11443:2014 utilizando el Göttfert Rheograph 6000 y las condiciones de ensayo descritas para la determinación de la resistencia a la fusión. La viscosidad aparente se define como el cociente de la tensión de cizallamiento aparente y la velocidad de cizallamiento aparente 7 s⁻¹. El esfuerzo cortante aparente se calcula a partir de la caída de presión en kPa por el diámetro del capilar en mm dividido por 4 veces la longitud del capilar en mm. La viscosidad aparente suele expresarse en kPa.s.

El índice de fusión oscila entre se midió medido según la norma ISO1133-1:2011 a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2,16 kg.

- 5 La densidad de los discos de polietileno de alta densidad moldeados por compresión se midió a una temperatura de 23°C según la norma ISO1183-1:2012 después de al menos un día de acondicionamiento.

Se realizaron mediciones de barrido de frecuencia por espectroscopia mecánica dinámica (DMS) en discos de 2 mm a una temperatura de 190°C en un entorno de nitrógeno utilizando un montaje de placas paralelas. El rango de frecuencias es de 100 - 0,01 rad/s y la deformación se varió entre 0,5 y 20% para mantenerse en el régimen lineal. Esta técnica se utiliza para determinar la elasticidad, que es la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento a una frecuencia de 0,1 rad/s.

- 15 El contenido de gel se determinó según la norma ASTM D2765-11. Las muestras se extrajeron durante 12 horas en o-xileno con un 1% de antioxidante. La fracción insoluble en xileno se determinó gravimétricamente.

La densidad de las muestras de espuma (de unos 3x3 cm² de sección) se determinó por el método geométrico según la norma ASTM D1622-14.

- 20 Valor característico celular cerrado. En un recipiente con un volumen de agua suficiente para sumergir la muestra en el agua y una función a sellar se sumerge una muestra de producto expandido de 50 x40 mm² ($V_{\text{muestra}} =$ superficie por espesor; peso: $W1$) que se mantendrá en él, seguido del sellado del recipiente. A continuación, se reduce la presión interior del recipiente a 0,5 bares y se deja reposar durante 10 minutos. A continuación, la presión interior del recipiente se restablece a la atmosférica y se extrae la muestra. La muestra se sumerge tranquilamente en metanol puro durante unos 2 segundos, seguido de la eliminación de la humedad adherida a la superficie, se seca en un secador a 60° C durante 5 minutos y a continuación se mide su peso ($W2$). El valor característico celular cerrado se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Celda abierta (\%)} = \frac{p_{\text{ambiente}}}{p_{\text{vacío}}} \times \frac{\text{volumen de agua absorbida}}{\text{volumen de muestra}}$$

- 30 $P_{\text{ambiente}} = 1 \text{ bar}$; $P_{\text{vacío}} = 0,5 \text{ bares}$

$$\text{Volumen de agua absorbida} = \frac{W2 - W1}{\text{densidad del agua}}$$

- 35 en la que $W1$ es la masa de la muestra antes de la inmersión y $W2$ es la masa de la muestra después de la inmersión.

El tamaño de las células se determinó mediante el análisis de imágenes de micrografías electrónicas de barrido. Para la microscopía electrónica de barrido, cada muestra se congeló con nitrógeno líquido y se fracturó. La superficie fracturada se hizo conductora mediante la deposición de oro por pulverización catódica y se observó con un Jeol JSM-820 que funcionamiento a 20 kV. La microestructura de los materiales se ha estudiado en un plano (dirección de la máquina, dirección del espesor). Se toman tres micrografías con un aumento de x30. El análisis de las micrografías se ha realizado mediante una herramienta de procesamiento de imágenes basada en el software Image J. Cell.

- 45 La tabla 1 ofrece una visión general del granulado de HDPE utilizado en los siguientes ejemplos (HDPE I y II y ejemplos comparativos HDPE III y IV).

Tabla 1

Resina HDPE	Catalizador	Co-monómero	Índice de fusión (190 °C, 2,16 kg)
HDPE I	Ziegler Natta	C4	19,6
HDPE II	Ziegler Natta	C4	27,5
HDPE III	Ziegler Natta	-	9
HDPE IV	Ziegler Natta	C4	2,1

El HDPE I es el HDPE CC2056 de clase SABIC

El HDPE II es el HDPE CC3054 de clase SABIC

Resina HDPE	Catalizador	Co-monómero	Índice de fusión (190 °C, 2,16 kg)
El HDPE III es HDPE M80064 de grado SABIC			
El HDPE IV es HDPE 3H671 de grado SABIC			

La tabla 2 muestra el índice de fusión, la densidad y la fracción de gel de los materiales de HDPE irradiados con haz de electrones. El índice de fusión disminuye con el aumento de la dosis.

5

Tabla 2: Índice de fusión, densidad y fracción de gel

Resina HDPE	Dosis de irradiación kGy	Índice de fusión 90 °C, 2,16 kg)	Densidad (kg/dm ³)	Fracción de gel %
HDPE I	0	19,6	956	0,7
HDPE I	30	0,6	953	1,2
HDPE I	40	0,1	953	1,5
HDPE II	0	30	953	0,7
HDPE II	30	1,4	950	0,8
HDPE II	40	0,4	950	1,0
HDPE I	3000 ppm de peróxido	0,5	950	0

La tabla 3 muestra el índice de fusión, la densidad y la fracción de gel de los materiales de HDPE irradiados con haz de electrones.

10

Tabla 3: Cizalla mecánica dinámica

Resina HDPE	Dosis de irradiación kGy	Viscosidad a 0,1 rad/seg kPa.s	Viscosidad a 100 rad/seg kPa.s	Elasticidad a 0,1 rad/seg (G'/G'')
HDPE I	0	0,5	0,27	0,02
HDPE I	30	18,7	0,6	0,8
HDPE I	40	45,2	0,7	1,2
HDPE II	0	0,3	0,2	0,02
HDPE II	30	9,7	0,45	0,6
HDPE II	40	20,6	0,50	0,9
HDPE I	3000 ppm de peróxido	44,9	1,11	0,8

La tabla 4 muestra los datos de la resistencia a la fusión y la viscosidad aparente tanto del HDPE no modificado como del irradiado. La resistencia a la fusión está directamente relacionada con la fuerza de rotura del filamento. La viscosidad aparente es el esfuerzo cortante aparente de la pared dividido por la velocidad de cizallamiento aparente.

15

Tabla 4: Resistencia a la fusión y viscosidad aparente

Resina HDPE	Dosis de irradiación kGy	Resistencia a la fusión cN	Viscosidad aparente kPa.s	Relación entre la resistencia de la fusión y la viscosidad aparente cN/kPa.s
HDPE I	0	0,3	0,42	0,72
HDPE I	30	21,7	3,29	6,6
HDPE I	40	22,4	5,76	4,0
HDPE II	0	0,2	0,32	0,6
HDPE II	30	15,4	2,87	5,4
HDPE II	40	13,9	2,47	5,6
HDPE I	3000 ppm de peróxido	6,8	4,7	1,5

La línea de extrusión de espuma era una extrusora de un husillo único con gas directo de 60 mm con barril de extensión refrigerado por fluido y con una unidad de dosificación para agentes espumantes líquidos y gaseosos, mezclador estático refrigerado por fluido y bomba de fusión. Se utilizaron una matriz anular de 50 mm con labios de matriz templados y un mandril de enfriamiento (expansión 1:2).

20

Para formar y estabilizar las células, se añadieron lotes maestros de varios aditivos a través de un alimentador separado (véase la Tabla 5 para los detalles de los aditivos). El agente físico de soplado fue el isobutano. Los ajustes de la máquina para el espumado por extrusión se indican en la Tabla 6.

25

Tabla 5: Aditivos para el espumado por extrusión

Nombre comercial	Nombre químico	Lote principal	Cometido
Schulman PBHFPE50T	Talco	50% en LDPE	Nucleador
Atmer 7300 PL	GMS	50% en LDPE	Estabilizador celular

5

Tabla 6: Ajustes de la máquina para el espumado por extrusión

Parámetros	Unidades	Valores de la espuma
Rendimiento	kg/h	16
Extrusora de velocidad de husillo	rpm	8
Temperaturas de extrusión	°C	190
Temperaturas en la zona de refrigeración	°C	134 a 140
Temperaturas en la mezcladora y en la matriz	°C	132 a 140
Velocidad de inicio	m/min	1,7 a 2,6

10

Tabla 7: Condiciones del proceso de espumado con isobutano y talco como aditivo en % en peso. Todos los ejemplos tienen 1,0 % en peso de GMS

HDPE	Barra de presión de la matriz	Temperatura de la matriz °C	Isobutano %	Talco %
A HDPE III	22	127	1,9	1,5
B HDPE IV	23	132	2,0	1,5
C HDPE- 3000 ppm de peróxido	41	130	2,4	1,0
En HDPE I - 30 kGy	32	129	1,7	1,0
II. HDPE I - 30 kGy	32	129	2,4	1,0
III. HDPE I - 40 kGy	53	129	2,3	1,0
IV HDPE II. - 40 kGy	31	133	2,3	1,0

Tabla 8: Características de la espuma

HDPE	Densidad (kg/dm ³)	Célula abierta %	Tamaño de la célula µm
A HDPE III	222	10,2	679
B HDPE IV	275	2,4	602
C HDPE I-3000 ppm de peróxido	264	20,7	s.d.
I HDPE I - 30 kGy	228	0,2	684
II. HDPE I - 30 kGy	129	1,6	837
III. HDPE I - 40 kGy	192	0,2	728
IV HDPE II. - 40 kGy	156	1,8	831

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de HDPE con una resistencia a la fusión/viscosidad aparente $> 2 \text{ cN/k.Pa.s}$, en el que la ramificación de la cadena del HDPE con características:

- MI en el rango entre ≥ 10 y ≤ 100

- densidad en el rango entre ≥ 935 y $\leq 970 \text{ kg/ m}^3$ y

- una elasticidad (relación G'/G'' a $0,1 \text{ rad/seg}$) entre $\geq 0,01$ y $\leq 0,2$,

se lleva a cabo mediante la irradiación con haz de electrones, y que de esta manera forma HDPE con características:

- MI en el rango entre $\geq 0,1$ y ≤ 10

- densidad en el rango entre ≥ 935 y $\leq 970 \text{ kg/m}^3$

- una fracción de gel inferior al 5% y

- una elasticidad (relación G'/G'' a $0,1 \text{ rad/seg}$) entre ≥ 0.6 y ≤ 10 ,

donde,

la resistencia a la fusión se determina como se describe en la norma ISO 16790:2005 en las condiciones descritas en la descripción, y

la viscosidad aparente se determina como se describe en la norma ISO 11443:2014 en las condiciones descritas en la descripción,

la fracción de gel se determinó según la norma ASTM D2765-11, en la que las muestras se extrajeron durante 12 horas en o-xileno con un 1% de antioxidante y se determinó gravimétricamente una fracción insoluble en xileno,

la densidad se determinó en discos de HPDE moldeados por compresión mediante el método geométrico según la norma ISO 1183-1:2012 a una temperatura de 23°C después de al menos un día de acondicionamiento,

el MI se determinó como se describe en la norma ISO 1133-1:2011 a una temperatura de 190°C y con una carga de $2,16 \text{ kg}$,

la elasticidad se determinó sobre la base de mediciones de barrido de frecuencia de espectroscopia mecánica dinámica (DMS) realizadas en discos de 2 mm a una temperatura de 190°C en un entorno de nitrógeno, utilizando una configuración de placa paralela en la que se aplicó un rango de frecuencia de $100 - 0,01 \text{ rad/s}$ y se varió la tensión entre $0,5$ y 20% .

2. El método de la reivindicación 1, en el que la resistencia a la fusión del HDPE irradiado por haz de electrones es $\geq 9 \text{ cN}$.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la ramificación de la cadena del HDPE con características:

- MI en el rango entre ≥ 12 y ≤ 30

- densidad en el rango entre ≥ 940 y $\leq 970 \text{ kg/ m}^3$ y

- una elasticidad (relación G'/G'' a $0,1 \text{ rad/seg}$) entre $\geq 0,01$ y $\leq 0,2$

se lleva a cabo mediante la irradiación con haz de electrones, y que de esta manera forma HDPE con características:

- MI en el rango entre $\geq 0,1$ y ≤ 10

- densidad en el rango entre ≥ 940 y $\leq 970 \text{ kg/m}^3$

- una fracción de gel inferior al 3 % y

- una elasticidad (relación G'/G'' a $0,1 \text{ rad/seg}$) entre $\geq 0,7$ y ≤ 2

4. El método de la reivindicación 3, en el que la ramificación de la cadena del HDPE con características:

- MI en el rango entre ≥ 12 y ≤ 30

5 - densidad en el rango entre ≥ 945 y ≤ 965 kg/ m³ y

- una elasticidad (relación G'/G'' a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,01$ y $\leq 0,1$

10 se lleva a cabo mediante la irradiación con haz de electrones, y que de esta manera forma HDPE con características:

- MI en el rango entre $\geq 0,1$ y ≤ 5

15 - densidad en el rango entre ≥ 945 y ≤ 965 kg/m³

- una fracción de gel inferior al 2 % y

- una elasticidad (relación G'/G'' a 0,1 rad/seg) entre $\geq 0,8$ y $\leq 1,3$.

20 5. Un método para la fabricación de una espuma de HDPE que tiene una densidad de entre ≥ 100 y ≤ 500 kg/m³ a partir de una composición de espuma que comprende HDPE y un agente espumante, método que comprende la fabricación de HDPE según uno o varios de los métodos de las reivindicaciones 1 a 4 y el espumado físico del HDPE obtenido a una temperatura entre 120°C y 140°C con uso de isobutano, isobutano con CO₂, nitrógeno o CO₂ puro como agente espumante físico.

25