

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 353**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/06** (2006.01)

**B29C 47/30** (2006.01)

**B29C 47/08** (2006.01)

**B29C 47/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2010** **PCT/US2010/045247**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2011** **WO2011022280**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2010** **E 10810412 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 2480389**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de gránulos de polímero termoplástico**

30 Prioridad:

**18.08.2009 US 583318**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.05.2017**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.**  
**(100.0%)**

**5200 Bayway Drive**  
**Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**TSOU, ANDY, H.;**  
**YEGANEH, MOHSEN, S. y**  
**HALL, GREGORY, K.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 613 353 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

Procedimiento para la fabricación de gránulos de polímero termoplástico

### Campo

- 5 La presente divulgación se refiere a un procedimiento para la fabricación de gránulos de polímero termoplástico. La presente divulgación se refiere a un sistema de expedición para los gránulos de polímero termoplástico. La presente divulgación se refiere además a un gránulo termoplástico estable.

### Antecedentes

- 10 Los polímeros termoplásticos se producen, almacenan y expiden en forma de gránulos que fluyen libremente para la posterior extrusión y fabricación por los usuarios finales. Un problema que se encuentra en el almacenamiento y el transporte de gránulos es el apelmazamiento y aglomeración, lo que hace que la elaboración y manipulación de gránulos sea difícil. La aglomeración se observa particularmente en la manipulación de gránulos de elastómeros termoplásticos y polímeros adhesivos.

- 15 Los elastómeros de copolímeros de propileno-etileno polimerizados con metalloceno (con mayor parte de propileno) exhiben una baja cristalinidad, típicamente menos de 40 J/g de cristalinidad de propileno. La baja cristalinidad promueve la elasticidad pero hace a los elastómeros blandos, típicamente con una dureza Shore A de menos de 100. Los gránulos blandos tienen tendencia a aglomerarse, lo que impide que fluyan libremente. Un método para abordar la suavidad de los gránulos de elastómero es incorporar en la matriz de elastómero uno o más homopolímeros de polipropileno o copolímeros que exhiben alta cristalinidad, es decir, mayor que 40 J/g. Sin embargo, tal modificación del elastómero compromete elasticidad, extensibilidad, y blandura.

- 20 El documento 2006/183861 A1 desvela que las tendencias de aglomeración de gránulos fabricados a partir de polímeros de baja cristalinidad pueden ser reducidos o eliminados mediante la mezcla de polímero de baja cristalinidad con al menos un polímero de alta cristalinidad incorporando unidades derivadas de propileno que tienen alta cristalinidad. El polímero de alta cristalinidad que incorpora unidades derivadas de propileno es un polímero que incorpora al menos un 90 % en peso de unidades derivadas de propileno y una temperatura de fusión de al menos 25 100 °C.

- 30 El documento JP 5 220812 A se refiere a la prevención de la mezcla de una materia de tipo mucosidad del ojo en un producto, y para mejorar la calidad del producto, mediante el recubrimiento de las secciones cerca de la superficie interna del orificio de descarga de una boca de un troquel de extrusión, y la salida del orificio de descarga, con una resina de fluoro. El documento D2 describe que, como resultado del recubrimiento, la materia de tipo mucosidad del ojo generada en el orificio de descarga se puede quitar fácilmente mediante la pulverización de gas, tal como aire, cerca de la salida de la abertura de descarga. De este modo, se puede evitar la mezcla de la materia de tipo mucosidad del ojo como una impureza en el producto.

El documento DE 103 55 347 A1 describe un procedimiento y un troquel para la extrusión de material de polímero. El troquel tiene un diseño mecánico especial con el fin de reducir la energía necesaria para la extrusión.

- 35 Los adhesivos a base de poliolefina pueden ser derivados de copolímeros de propileno, principalmente copolímeros de propileno-hexeno y de propileno-etileno, con la adición de agentes de pegajosidad y estabilizadores. Típicamente, tales adhesivos muestran baja cristalinidad de propileno, es decir, menos de 40 J/g, y una baja rigidez, es decir, una dureza Shore A de menos de 100. La baja cristalinidad es importante para los niveles deseables de adherencia. Actualmente, los agentes anti-bloque se espolvorean sobre gránulos de adhesivo para evitar que se pegue y la aglomeración durante el almacenamiento y envío. Sin embargo, los agentes anti-bloque, que exhiben alta actividad superficial, afectan de forma negativa a los niveles de adhesión y pegajosidad observados en los adhesivos.

- 45 Sería deseable tener un procedimiento para fabricar gránulos de polímeros termoplásticos que exhiban bajos niveles de apelmazamiento o aglomeración durante el almacenamiento y expedición. También sería deseable tener una pluralidad de gránulos que queden sustancialmente libres de aglomeración mientras se encuentran en un contenedor de expedición.

### Compendio

- 50 De acuerdo con la presente divulgación, se proporciona un procedimiento para la fabricación de gránulos de polímero termoplástico. El procedimiento incluye las siguientes etapas: (A) fundir un polímero termoplástico para formar una masa fundida de polímero; (B) extruir la masa fundida a través de un troquel para formar un material extruido de polímero fundido sustancialmente continuo en la que el troquel tiene una superficie de contacto que lleva un recubrimiento de polímero que tiene una energía superficial de menos de 25 mN/m a 20 °C; (C) enfriar el material extruido para formar un material extruido enfriado; y (d) granulación del material extruido enfriado para formar una pluralidad de gránulos de polímero.

Además, según la presente divulgación, se proporciona una pluralidad de gránulos de un polímero termoplástico situado dentro de un contenedor de expedición y se puede obtener con el procedimiento de la presente descripción. Los gránulos presentan una cristalinidad de menos de 40 J/g y una dureza Shore A de menos de 100. Los gránulos permanecen sustancialmente libres de aglomeración durante al menos seis meses desde el momento del embalaje, es decir, desde el momento que los gránulos se introducen en el contenedor de expedición.

Aun adicionalmente, de acuerdo con la presente divulgación, existe un procedimiento que proporciona un gránulo de polímero termoplástico estable. El polímero termoplástico exhibe en una superficie del mismo una cristalinidad de aproximadamente 15 J/g o más y una dureza Shore A de aproximadamente 50 o más. Debajo de la superficie, la matriz de polímero en el gránulo exhibe opcionalmente un nivel más bajo de cristalinidad y un menor nivel de dureza. Un gránulo es estable si una pluralidad de ellos siguen estando sustancialmente libres de aglomeración durante al menos seis meses a partir del momento del embalaje, es decir, a partir del momento que los gránulos se insertan en un contenedor de expedición.

### Breve descripción de la figura

La figura es un gráfico del índice de cristalización en función del tiempo y la temperatura de los gránulos producidos por el procedimiento de la presente divulgación.

### Descripción detallada

El procedimiento de la presente divulgación proporciona la producción de gránulos termoplásticos extruidos estables sin compromiso importante de las propiedades físicas deseables y/o atributos de desempeño, tales como la elasticidad y/o adhesión. El procedimiento produce gránulos extruidos que tienen superficies de baja energía superficial que reducen sustancialmente o evitan la probabilidad de aglomeración durante la expedición y almacenamiento.

El procedimiento de la presente divulgación tiene las siguientes etapas: (A) fundir un polímero termoplástico para formar una masa fundida de polímero; (B) extruir la masa fundida a través de un troquel para formar un material extruido de polímero fundido sustancialmente continuo en el que el troquel tiene una superficie de contacto que lleva un recubrimiento de polímero que tiene una energía superficial de menos de 25 mN/m a 20 °C; (C) enfriar el material extruido fundido para formar un material extruido enfriado; y (d) granulación del material extruido enfriado para formar una pluralidad de gránulos de polímero.

El polímero termoplástico puede fundirse y extruirse en cualquier tipo de extrusora conocida en la técnica, tal como una extrusora de husillo único, una extrusora de doble tornillo, y una extrusora de pistón. También se pueden usar extrusoras en serie con mezcladores, si se desea. Los aditivos también se pueden añadir a la matriz de polímero mediante la adición a la extrusora y/o mezclador.

El troquel preferiblemente tiene la forma de un troquel de orificios múltiples, tal como un troquel "espagueti", a través del cual se transmiten filamentos de material extruido. La forma de los orificios puede tomar cualquier forma conocida, tal como circular, oval y cuadrada. Se prefieren troqueles circulares ya que forman un material extruido, y, en última instancia, los gránulos que son sustancialmente de configuración cilíndrica. Una configuración cilíndrica reduce la probabilidad de aglomeración de gránulos.

El tamaño o diámetro medio de los gránulos no es crítico y variará típicamente de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 20 mm.

Los orificios del troquel tienen una superficie de contacto que lleva un recubrimiento de polímero que tiene una baja energía superficial de menos de 25 mN/m a 20 °C y preferiblemente inferior a 21 mN/m a 20 °C. El contacto con la superficie durante la extrusión imparte una energía superficial similar a la del material extruido que pasa por él, y, en última instancia, los gránulos de productos. La baja energía superficial de las superficies de gránulos reduce la probabilidad de aglomeración.

El recubrimiento de polímero de las superficies de contacto de los orificios del troquel toma preferiblemente la forma de un fluoropolímero o un polímero de silicona.

Los fluoropolímeros son útiles como materiales para recubrimientos de baja energía superficial. Los ejemplos de fluoropolímeros útiles incluyen fluoropolímero semicristalino y materiales compuestos de los mismos. Los fluoropolímeros incluyen politetrafluoroetileno (PTFE), poliperfluoroalcoxi-tetrafluoroetileno (PFA), etileno-propileno polifluorado (FEP), poli(etilentetrafluoroetileno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), poli(etileno-cloro-trifluoroetileno), policlorotrifluoroetileno y combinaciones de los mismos. Algunos de estos fluoropolímeros están comercialmente disponibles como materiales de Teflon™ y Silverstone™.

Los fluoropolímeros preferidos incluyen poliperfluoroalcoxi-tetrafluoroetileno (PFA), disponible comercialmente de DuPont bajo el nombre comercial de Teflon™ 855P322-32, Teflon™ 855P322-53, Teflon™ 855P322-55, Teflon™ 855P322-57, Teflon™ 855P322-58 y Teflon™ 857-210. Teflon™ 855P322-53; Teflon™ 855P322-57, y el Teflon™ 855P322-58. Estas resinas son particularmente preferidas debido a su durabilidad, resistencia a la abrasión, y la

capacidad para formar una capa muy suave. El poliperfluoroalcoxi-tetrafluoroetileno (PFA) puede tener además partículas de carga, tales como carburo de silicio, silicato de aluminio, negro de carbono, óxido de cinc, óxido de estaño, etc.

Los copolímeros aleatorios termoplásticos de fluorocarbono adecuados incluyen fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropilenos, que se puede representar como - (VF) (75) - (TFE) (10) - (HFP) (25) - (THV Fluoroplásticos de Hoechst). En otra realización, un fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno se puede representar como - (VF) (42) - (TFE) (10) - (HFP) (58) - (3M THV o THV-200 de 3M C<sup>a</sup>). Otros fluoropolímeros adecuados, incluyendo fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropilenos y fluoruro de vinilideno-co-tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropilenos no curados, están disponibles, por ejemplo, como THV-400, THV-500 y THV-300. Los fluoroplásticos THV proporcionan una combinación de alta flexibilidad y baja temperatura de proceso. Los fluoroplásticos THV proporcionan normalmente valores del módulo de flexión entre aproximadamente 83 MPa y aproximadamente 207 MPa.

El peso molecular del fluoropolímero no es crítico siempre que no sea excesivamente grande o pequeño. En un modo de realización preferido, el fluoropolímero tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 200.000.

Se dan indicaciones adicionales de fluoropolímeros útiles en la Patente de Estados Unidos n.º 7.534.492.

Se pueden emplear también polímeros de silicona como recubrimientos en las superficies del troquel. Se encuentran disponibles en el mercado siliconas duras y blandas ejemplares o se pueden preparar por métodos convencionales. Los ejemplos de siliconas disponibles en el mercado incluyen silicona DC6-2230 y silicona DC-806A (vendidas por Dow Corning Corp.), que son polímeros de silicona duros, y silicona SFR-100 (vendida por General Electric Co.) y silicona CE-4952 (vendida por Emerson Cummings Co.), que son polímeros de silicona blandos. La silicona DC6-2230 está caracterizada como un copolímero de polimetil-fenilsiloxano terminado en silanol que contiene grupos fenilo a metilo en una relación de aproximadamente 1 a 1, unidades de siloxano difuncionales a trifuncionales en una proporción de aproximadamente 0,1 a 1 y que tiene un peso molecular promedio numérico entre 2000 y 4000. La silicona DC-806A está caracterizada por ser un copolímero de polimetilfenilsiloxano terminado en silanol que contiene grupos fenilo a metilo en una relación de aproximadamente 1 a 1 y que tiene unidades de siloxano difuncionales a trifuncionales en una relación de aproximadamente 0,5 a 1. La silicona SFR-100 está caracterizada como un polimetilsiloxano terminado con silanol o trimetilsililo y es una mezcla líquida que comprende de aproximadamente el 60 al 80 por ciento en peso de un polidimetilsiloxano difuncional que tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 90.000 y del 20 al 40 por ciento en peso de resina de poli(silicato de metilsililo) que tiene unidades de repetición monofuncionales (es decir, SiO<sub>2</sub>) en una relación media de entre aproximadamente 0,8 y 1 a 1, y que tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 2.500. La silicona EC-4952 se caracteriza como un polimetilsiloxano terminado en silanol que tiene aproximadamente 85 por ciento en moles de unidades de repetición de dimetilsiloxano difuncional, aproximadamente de 15 por ciento en moles de unidades de repetición de metilsiloxano trifuncionales y que tiene un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 21.000.

Se pueden usar también redes de interpenetración de fluoroelastómero-silicona como los materiales de recubrimiento de superficie. Las redes interpenetrantes de fluoroelastómero-silicona preferidas tienen proporciones de silicona a polímero de fluoroelastómero entre aproximadamente 0,1 y 1 a 1 en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,2 y 0,7 a 1. La red interpenetrante se obtiene preferiblemente mediante composición mecánica, por ejemplo, en un molino de dos rodillos una mezcla que comprende de aproximadamente el 40 al 70 por ciento en peso de un polímero fluoroelastómero, del 10 al 30 por ciento en peso de un poli(alquil C<sub>1-6</sub>) fenilsiloxano o poli(alquil C<sub>1-6</sub>)siloxano, de 1 a 10 por ciento en peso de un agente de curado, del 1 al 3 por ciento en peso de un acelerador de curado, de 5 a 30 por ciento en peso de una carga de tipo aceptor de ácido, y del 0 al 30 por ciento en peso de una carga inerte.

Cuando una red interpenetrante de fluoroelastómero-silicona es el material de la capa de fluoroelastómero, el soporte se recubre con técnicas convencionales, por lo general mediante moldeo por compresión o recubrimiento con disolvente. Los disolventes utilizados para el recubrimiento con disolvente incluyen disolventes polares, por ejemplo, cetonas, acetatos y similares. Los disolventes preferidos para las redes interpenetrantes basadas en fluoroelastómero son las cetonas, especialmente la metil etil cetona y metil isobutil cetona. Las dispersiones de las redes interpenetrantes en el disolvente de recubrimiento están a concentraciones por lo normal entre aproximadamente el 10 al 50 por ciento en peso de sólidos, preferiblemente entre aproximadamente el 20 al 30 por ciento en peso de sólidos. Las dispersiones se recubren sobre el soporte para dar una lámina de espesor de 10 a 100 micrómetros cuando se cura.

El curado de la red interpenetrante se realiza de acuerdo con las condiciones bien conocidas para el curado de polímeros de fluoroelastómeros que van, por ejemplo, de aproximadamente 12 a 48 horas a temperaturas de entre 50 °C a 250 °C. Preferiblemente, la composición recubierta se seca hasta quedar libre de disolvente a temperatura ambiente, después se calentó gradualmente a aproximadamente 230 °C durante 24 horas, después se mantuvo a esa temperatura durante 24 horas.

El material extruido fundido se enfría por extrusión en un baño de agua y se granula. El baño de agua se mantiene a una temperatura sustancialmente inferior a la del material extruido fundido. La temperatura del baño de agua preferiblemente corresponde sustancialmente a la temperatura máxima de cristalización del polímero termoplástico. Es deseable maximizar el nivel de cristalinidad en las superficies de los gránulos para hacer que las superficies sean menos pegajosas de tal manera que la probabilidad de aglomeración se reduzca. Una temperatura del baño de agua preferida es típicamente de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 90 °C.

Preferiblemente, el baño de agua se mantiene a una tensión superficial relativamente baja por la introducción de uno o más tensioactivos. Los tensioactivos promueven la migración de hidrocarburos de baja energía superficial hacia las superficies de los gránulos mejorando la cristalización superficial y ayudando a reducir la probabilidad de aglomeración. Los ejemplos de tensioactivos útiles incluyen tensioactivos de etilenglicoltrisiloxano, polioxietilenglicolmonoalquiléter con dodecanol, óxidos de alquilpolietileno basados en fosfato, Dynol-607 (Air Products), y Carbowet-106 (Air Products).

El material extruido enfriado puede granularse para formar gránulos de acuerdo con cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. El equipo granulador normalmente tomará la forma de un dispositivo de corte, tal como una rueda voladora. Preferiblemente, la granulación se lleva a cabo dentro del baño de agua. Se desvela la granulación bajo el agua, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 7.163.989 B2. Los gránulos entonces se pueden secar por cualquier método conocido en la técnica, tal como un secador de ciclón o calentador.

El procedimiento de la presente descripción es útil con cualquier polímero termoplástico. Los polímeros adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de monómeros monoetilénicamente insaturados. Los monómeros adecuados incluyen compuestos aromáticos de alqueno, olefinas, amidas y poliácridatos. Los polímeros aromáticos de alqueno adecuados incluyen poliestireno y polialfametilestireno. Las poliolefinas adecuadas incluyen polietileno y polipropileno. Los polímeros preferidos son copolímeros de alfa-olefinas, tales como etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno. También son posibles copolímeros que emplean alfa-olefinas de número de carbonos superior.

Los polímeros preferidos incluyen elastómeros de copolímeros basados en propileno, tales como los descritos en la Solicitud Publicada PCT n.º WO200001745A1 y WO1999007788A1. Se pueden caracterizar elastómeros de propileno-olefina (PO) en base a la relación de porcentaje en moles de olefina a 1) índice isotáctico, 2) triada meso por ciento de propileno, y 3) la temperatura de transición vítrea. El índice isotáctico de los copolímeros es igual a  $-0,0224O + A$ , en el que O es el porcentaje en moles la olefina presente, A es un número de 66 a 89, y el índice isotáctico es mayor que 0. La tacticidad de propileno de los copolímeros también se puede describir mediante triada meso por ciento igual a  $-0,4492O + B$ , en el que O es el porcentaje en moles de olefina presente, B es un número de 93 a 100, y la meso triada en % es menor del 95 %. Además, los copolímeros pueden tener una temperatura de transición vítrea igual  $-1,1082OC$ , en el que O es el % en moles de olefina presente y C es un número de 1 a 14.

Otros polímeros adecuados incluyen adhesivos basados en propileno. Los adhesivos pueden tomar la forma de un copolímero semicristalino de propileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{20}$ . El copolímero tendrá preferiblemente un peso molecular media ponderada ( $M_w$ ) de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 200.000; un índice de fusión (MI) de aproximadamente 7 dg/min a aproximadamente 3000 dg/min, medido por ASTM D 1238 (B); y una ( $M_w/M_n$ ) de aproximadamente 2. El copolímero también puede tener un índice de fluidez (MFR) igual a y por encima de 250 dg/min a 230 °C. El copolímero puede producirse por medio de un iniciador de radicales libres, por ejemplo, un peróxido. Se describen adhesivos basados en propileno útiles en la solicitud PCT publicada n.º WO2001046277A2. Un adhesivo particularmente útil es el adhesivo POA Linxar de ExxonMobil Chemical Company.

Los antioxidantes se pueden añadir opcionalmente a la matriz termoplástica para evitar la degradación oxidativa de los gránulos. Los antioxidantes adecuados incluyen fenoles impedidos tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5-di-t-butil-4'-hidroxibencil) benceno; tetraquis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano (IRGANOX T11 1010 de Ciba Geigy), y octadecil-3, 5-di-t-butil-4-hidroxicinnamato (1076 IRGANOX TII de Ciba Geigy). Cuando está presente, el antioxidante se usa a un nivel preferido de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2 partes en peso por 100 partes en peso de la composición. Los antioxidantes y otros aditivos, tales como aceites plastificantes y estabilizadores de UV, son bien conocidos y descritos en la literatura, por ejemplo en la solicitud PCT publicada n.º 2001046277A2; Patente de Estados Unidos n.º 5.143.968 y la patente EP n.º 5.656.698.

Los agentes de pegajosidad se pueden añadir opcionalmente a la matriz del gránulo para mejorar la adhesión de los mismos. Los agentes de pegajosidad útiles incluyen resinas de hidrocarburos, politerpenos sintéticos, colofonia, ésteres de colofonia, y terpenos naturales. Los agentes de pegajosidad pueden tomar la forma de un sólido, un semi-sólido o un líquido a temperatura ambiente. Los agentes de pegajosidad preferidos son resinas de hidrocarburos alifáticos, tales como (1) resinas resultantes de la polimerización de monómeros que consisten en olefinas y diolefinas (por ejemplo, Escorez 8 13 1 OLC y Escorez 2596 de ExxonMobil Chemical Co.) y la versión hidrogenada del mismo; (2) resinas de hidrocarburo de petróleo alicíclicos y los derivados hidrogenados (por ejemplo, series Escorez 5300 y 5400 de ExxonMobil Chemical y resinas Eastotace de Eastman Chemical); (3) resinas de politerpeno y derivados hidrogenados; (4)  $C_9$  hidrogenados (por ejemplo, Arkons Serie P de Arakawa

Chemical y Regalrezo y Regalite E de Hercules). Los agentes de pegajosidad pueden también modificarse con componentes aromáticos, tales como Escorez 2596 de ExxonMobil Chemical Co. Otros agentes de pegajosidad útiles se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 5.143.968. Los gránulos adhesivos contienen típicamente de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso de uno o más agentes de pegajosidad.

- 5 Los agentes anti-bloque se pueden añadir opcionalmente a las superficies de los gránulos, es decir, mezclarse con una pluralidad de gránulos terminados, con el fin de disminuir aún más la probabilidad de aglomeración. Los agentes anti-bloque útiles incluyen, pero sin limitación, amidas primarias, amidas secundarias, bisamidas de etileno, ceras, talco y sílice. Las amidas primarias incluyen, por ejemplo, estearamida, araquidamida, behenamida, oleamida y erucamida. Amidas secundarias incluyen, por ejemplo, erucamida de estearilo, erucamida de erucilo, palmitamida de oleilo, oleamida de oleilo, estearamida de estearilo y estearamida de erucilo, y etilenbisamidas. Las etilenbisamidas incluyen, por ejemplo, biserucamida de etileno, bisestearamida de etileno, y bisoleamida de etileno. Las ceras incluyen, por ejemplo, parafínico, isoparafínico, y ceras Fischer-Tropsch. Los agentes anti-bloque se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 6.228.902B1.

- 15 Los polímeros altamente cristalinos se pueden mezclar opcionalmente en la matriz de los gránulos con el fin de disminuir aún más la probabilidad de aglomeración. Típicamente, tales polímeros altamente cristalinos presentan una cristalinidad de  $> 40$  J/g. Los polímeros altamente cristalinos útiles incluyen polipropileno, polietileno, copolímeros de propilen-alfa-olefina, copolímero de etileno-alfa olefina, y poli (4-metil-1-penteno).

La dureza Shore A se mide de acuerdo con la Norma ASTM D2240.

- 20 Otro aspecto de la presente descripción es una pluralidad de gránulos de un polímero termoplástico situado dentro de un contenedor de expedición y obtenible por el procedimiento de la presente divulgación. El contenedor de expedición puede tomar cualquier forma conocida en la técnica, tal como una caja, una bolsa o saco, una bolsa en una caja, una caja, un remolque, un tanque de metal, un vagón de tren, o similares. Durante la expedición y el almacenamiento, es deseable que la pluralidad de gránulos en el contenedor de expedición permanezca sustancialmente libre de aglomeración. Por ejemplo, en un modo de realización preferido, un contenedor de
- 25 expedición que contiene 25.000 gránulos o más permanecerá sustancialmente libre de aglomeración. Preferiblemente, los gránulos se mantienen sustancialmente libres de aglomeración durante al menos seis meses desde el momento del embalaje, es decir, desde el momento que los gránulos se introducen en el contenedor de expedición. Más preferiblemente, los gránulos siguen estando sustancialmente libres de aglomeración durante al menos un año desde el momento del embalaje.

- 30 Otro modo de realización de la presente divulgación es un procedimiento que proporciona un gránulo de polímero termoplástico estable. El polímero termoplástico exhibe en una superficie del mismo una cristalinidad de aproximadamente 15 J/g o más y una dureza Shore A de aproximadamente 50 o más. La matriz de polímero dentro del gránulo presenta opcionalmente un nivel más bajo de cristalinidad y un menor nivel de dureza de la superficie del mismo. Un gránulo es estable si una pluralidad de ellos siguen estando sustancialmente libres de aglomeración
- 35 durante al menos seis meses a partir del momento del embalaje, es decir, a partir del momento que los gránulos se introducen en un contenedor de expedición.

- Se prevé que los gránulos termoplásticos descritos en este documento serán útiles en cualquier uso final conocido por polímeros termoplásticos. Típicamente, tales gránulos se funden y se fabrican a una forma particular. Por ejemplo, los gránulos se pueden fundir para formar una masa fundida que se puede extruir, coextruir, moldear,
- 40 laminar, prensar, extrusión inversa, calandrar, o similares. Técnicas de moldeo útiles incluyen moldeo por compresión y moldeo por inyección. Se pueden fabricar gránulos en cualquier forma conocida, tal como una película, lámina, espuma, o un artículo.

Los siguientes son ejemplos de la presente divulgación y no deben interpretarse como limitantes.

### Ejemplos

- 45 Los gránulos se producen a través de procesos de extrusión. Los gránulos que no presentan estabilidad, es decir, aquellos susceptibles de apelmazarse y aglomerarse, tal como se producen se funden posteriormente y se ponen en contacto con una superficie recubierta de una energía superficial de menos de 25 mN/m a 20 °C para impartir estabilidad a las superficies del gránulo. El contacto con la superficie recubierta de baja energía superficial se consideró para simular de manera efectiva extrusión a través de un troquel que tiene una superficie recubierta de
- 50 baja energía superficial.

Se introdujeron copolímeros y aditivos alimentados en un extrusor de doble husillo co-giratorio y se extruyeron en fusión a una temperatura de 210 °C a través de un troquel de múltiples orificios no recubierto para formar un material extruido. El material extruido se enfrió en un baño de agua y se cortó con una rueda de vuelo para formar una pluralidad de gránulos discretos, que se secaron en un secador de ciclón y se probaron.

- 55 Se simuló la susceptibilidad de los gránulos termoplásticos a la aglomeración durante el almacenamiento y la expedición mediante un único ensayo de prensado y liberación. Los gránulos se prensaron entre sí a mano durante 1 minuto y se hizo un intento para tratar de separarlos. La pegajosidad se califica en una escala de 1 a 6 basado en

la dificultad de separar los gránulos. "1" significa que no había pegajosidad y "6" significa que no podían ser separados fácilmente. Típicamente, los gránulos con una calificación de 1 o 2 parecen ser estables en la producción.

El impacto de la extrusión a través de un troquel que tiene un recubrimiento de baja energía superficial se estimó mediante moldeado por compresión de gránulos a 200 °C entre placas de Teflon™. Después de enfriar, la lámina  
5 moldeada por compresión resultante se cortó en tiras y se granuló manualmente. La pegajosidad de los gránulos resultantes se midió utilizando el sencillo método de prensado y de liberación.

#### Composiciones 1 a 4

Se prepararon gránulos con cuatro composiciones de copolímeros de propileno-hexeno y aditivos que se indican en la Tabla 1. Los agentes de pegajosidad añadidos fueron un polipropileno maleado (AC-596 de Honeywell) y un hidrocarburo (Escorez 5637 de ExxonMobil Chemical). Se añadió Irganox 1010 como un estabilizador (antioxidante).  
10 Los copolímeros, agentes de pegajosidad, y el estabilizador se mezclaron para la extrusión. Un agente anti-bloque, Hydrocer 145 de Shamrock Technologies se añadió al baño de agua para evitar que los gránulos se apelmazasen y se aglomerasen.

Tabla 1

| Composición | hexeno (%) | AC-596 | Escorez | Hydrocer | Shore A | Tm (°C) |
|-------------|------------|--------|---------|----------|---------|---------|
| 1           | 5,7        | 2 %    | 8 %     | <0,1 %   | 90      | 123     |
| 2           | 5,7        | 4 %    | 12 %    | <0,1 %   | 65      | 112     |
| 3           | 5,7        | 4 %    | 12 %    | <0,1 %   | 50      | 107     |
| 4           | 5,7        | 4 %    | 12 %    | <0,1 %   | 56      | 105     |

La estabilidad de los gránulos, es decir, la susceptibilidad al apelmazamiento y la aglomeración, se determinó mediante la observación por microscopía óptica del grosor de la piel de la superficie y la cristalinidad de la superficie medida por un equipo generador de frecuencias Sum (SFR) usando resonancia Fermi a  $2908\text{ cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub> como la medida de la cristalinidad. Como se muestra en la Tabla 2, el gránulo que presenta la piel cristalina gruesa y alta cristalinidad de la superficie, es un gránulo estable.  
15

Tabla 2

| Composición | Estabilidad del gránulo | Grosor de la piel (micras) | Cristalinidad de la superficie |
|-------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 1           | Estable                 | 135                        | Alta                           |
| 2           | Semi-estable            | 70                         | Algunos                        |
| 3           | Aglomerado              | 0                          | Ninguno                        |
| 4           | Aglomeración severa     | 0                          | Ninguno                        |

Las composiciones 3 y 4 se fundieron y se pusieron en contacto con una superficie OTS (octadecil-triclorosilano) (24 mN/m de tensión superficial) y con una superficie de politetrafluoroetileno (Teflon™ de E.I. du Pont de Nemours & Company) (18 mN/m de tensión superficial). Las composiciones se dejaron enfriar contra las dos superficies. Después, sus valores de cristalinidad de la piel se midieron usando SFR. Como se muestra en la Tabla 3, los valores de cristalinidad de la superficie de las Composiciones 3 y 4 podrían elevarse a aproximadamente los valores de las Composiciones 1 y 2 poniéndolas en contacto contra superficies de baja tensión superficial para promover la migración de la piel de poliolefina y la cristalización de la superficie. El límite de detección del SFR establece la definición de "alguna" cristalinidad que es superior a 5 J/g.  
25

Tabla 3

| Composición | Cristalinidad superficial tal cual | Cristalinidad superficial frente a OET | Cristalinidad superficial frente a Teflon™ |
|-------------|------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 3           | Ninguno                            | Alta                                   | Alta                                       |
| 4           | Ninguno                            | No disponible                          | Algunos                                    |

## Ejemplo 2

- 5 Se examinó la estabilidad de los gránulos producidos a partir de seis copolímeros de propileno-hexeno. Como se muestra en la Tabla 4, los copolímeros tienen diferentes valores de pegajosidad y estabilidad. Los seis gránulos se prensaron contra una superficie de Teflon™ a 180 °C (por encima de sus temperaturas de fusión) y se secaron después al aire del entorno. La pegajosidad de las superficies de contacto de las composiciones de copolímero desapareció después de su contacto de masa fundida contra una superficie de Teflon™. Todas las composiciones se volvieron sustancialmente igualmente no pegajosas.

Tabla 4:

| Ejemplo | % en peso de hexeno | Viscosidad a 190 °C (cps) | Rango de Estabilidad * | Tras contacto con Teflón™: Rango de estabilidad |
|---------|---------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| 5       | 25                  | 5675                      | 1                      | 1                                               |
| 6       | 20                  | 4715                      | 2                      | 1                                               |
| 7       | 12                  | 2600                      | 3                      | 1                                               |
| 8       | 9                   | 3400                      | 4                      | 1                                               |
| 9       | 15                  | 2117                      | 5                      | 1                                               |
| 10      | 10                  | 1940                      | 6                      | 1                                               |

## Ejemplo 3

- 10 Se midieron las velocidades de cristalización de los Ejemplos 1-4 usando dispersión de rayos X. Como se muestra en la figura para el Ejemplo 1, se determinaron las velocidades de cristalización a 40 °C, 60 °C, 80 °C, y 100 °C para el Ejemplo 1. Del mismo modo se midieron también las velocidades de cristalización a 40 °C, 60 °C, 80 °C, y 100 °C para los Ejemplos 2-4 y tienen las mismas formas de la curva que las mostradas en la figura para el Ejemplo 1. Una velocidad de cristalización máxima obtenida para los cuatro ejemplos fue a 60 °C.
- 15 Se debe entender que la descripción anterior es sólo a título ilustrativo de la presente divulgación. Se pueden prever diversas alternativas y modificaciones por los expertos en la técnica sin apartarse de la divulgación. Por consiguiente, la presente divulgación pretende incluir todas estas alternativas, modificaciones y variaciones que están dentro del alcance.



# REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de gránulos de polímero termoplástico, que comprende:  
(a) fundir un polímero termoplástico para formar una masa fundida de polímero;  
(b) extruir la masa fundida a través de un troquel para formar un material extruido de polímero fundido sustancialmente continuo;  
(c) enfriar el material extruido para formar un material extruido enfriado; y  
(d) la granulación del material extruido enfriado para formar una pluralidad de gránulos de polímero;  
caracterizado por que el troquel tiene una superficie de contacto que lleva un recubrimiento de polímero que tiene una energía superficial de menos de 25 mN/m a 20 °C.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además:  
(e) embalar la pluralidad de gránulos introduciéndolos en una caja; y  
(f) expedir la caja a una ubicación diferente que la ubicación de la fabricación de los gránulos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, que comprende además la aplicación de un agente anti-bloque a las superficies de los gránulos antes del embalaje de los mismos.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la masa fundida se extruye a través de un troquel multi-orificio.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la superficie de contacto tiene un recubrimiento seleccionado del grupo que consiste de un fluoropolímero, un polímero de silicona, y una red interpenetrante de fluoroelastómero-silicona.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el recubrimiento es un politetrafluoroetileno.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el recubrimiento es un polidimetilpolisiloxano.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el material extruido se enfría mediante contacto con agua.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el polímero termoplástico es un elastómero.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que los gránulos tienen una dureza Shore A de menos de 100.
11. Una pluralidad de gránulos de polímero termoplástico que se pueden obtener por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que los gránulos presentan una cristalinidad de menos de 40 J/g y una dureza Shore A de menos de 100, en el que los gránulos permanecen sustancialmente libres de aglomeración durante al menos seis meses, y en el que la pluralidad de gránulos de polímero termoplástico se encuentra dentro de un contenedor de expedición.
12. Los gránulos de polímero de la reivindicación 11, en el que el polímero termoplástico es un copolímero de propileno-etileno polimerizado con metaloceno.
13. Los gránulos de polímero de la reivindicación 11 o 12, en el que la pluralidad de gránulos están situados dentro de una bolsa, en el que el contenedor de expedición es la bolsa dentro de una caja.
14. Los gránulos de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que los gránulos permanecen sustancialmente libres de aglomeración durante al menos un año.
15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el gránulo de polímero termoplástico comprende un polímero termoplástico que presenta en una superficie del mismo una cristalinidad de aproximadamente 15 J/g o más y una dureza Shore A de aproximadamente 50 o más, en el que el gránulo es estable.

FIGURA

