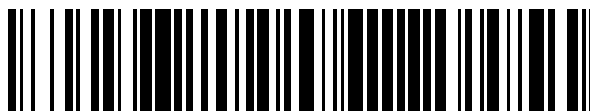


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 887**

51 Int. Cl.:

B29C 55/00 (2006.01)

B29C 55/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2010 PCT/US2010/025907**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2010 WO10104701**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2010 E 10706885 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2406058**

54 Título: **Compuestos de polímero de polietileno orientado cavitado**

30 Prioridad:

09.03.2009 US 158495 P

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**Eovations, LLC (100.0%)
2801 E. Beltine NE
Grand Rapids, MI 49525, US**

72 Inventor/es:

**NICHOLS, KEVIN;
MICHIE, WILLIAM y
KAPUR, MRIDULA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 625 887 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

Compuestos de polímero de polietileno orientado cavitado

5 Declaración de referencia cruzada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud provisional de los Estados Unidos No. 61/158,495 presentada en marzo 9, 2009, que se incorpora aquí por referencia.

10 Antecedentes de la invención

Campo de la Invención

15 La presente invención se relaciona con compuestos de polímero de polietileno orientados y con un proceso para la extracción en estado sólido para preparar compuestos de polímero de polietileno orientados.

Descripción de la Técnica Relacionada

20 Los compuestos de polímero orientados (OPC) son de creciente interés como materiales de construcción de alta resistencia. Por ejemplo, los OPC han ingresado al mercado en la forma de materiales para entarimado y cercado. Los materiales de polímero ofrecen una ventaja sobre los materiales tradicionales tal como la madera debido a la longevidad y bajo mantenimiento de los materiales de polímero. La orientación de las composiciones de polímero introduce resistencia a los materiales de polímero que rivalizan con la madera. Más aún, recientes desarrollos para obtener un volumen en vacío de cavitación en los OPC de dimensión grande posibilitan la producción de OPC que
25 tienen densidades iguales o menores que la madera mientras que se aproximan a la resistencia de la madera. El uso de boquillas de extracción en estado sólido ha revolucionado la capacidad de extraer OPC de gran dimensión que tienen formas reproducibles y precisas y que están facilitando la expansión de los OPC en las rutas de comercialización como materiales de moldura y otros materiales de construcción que tienen perfiles intrincados.

30 La extracción en estado sólido, particularmente la extracción con boquilla en estado sólido puede dar como resultado la cavitación durante la extracción. La cavitación disminuye la densidad del polímero extraído al introducir vacíos en el polímero extraído. Las composiciones de polímero que contienen relleno tienen una tendencia mayor a cavitarse que la composición de polímero sin relleno. La proporción de la cavitación es dependiente del número de partículas de relleno y en alguna proporción la proporción de extracción, con un incremento en, cualquiera dando como resultado un incremento en la cavitación. Un estudio ha encontrado que la proporción de la cavitación como una función de la
35 velocidad de extracción alcanza una meseta, o estabilización, a una velocidad de extracción de 1.2 metros (4 pies) por minuto o más rápido (ver, solicitud de patente publicada en los Estados Unidos 2008- 0111278). Extraer suficientemente rápido con el fin de lograr un nivel constante de cavitación es deseable para asegurar la uniformidad en la densidad del producto aun con ligeras variaciones en la velocidad de extracción.

40 El polipropileno ha sido el polímero más popular para uso en la producción de los OPC. Sin embargo, el polietileno es otro plástico de producto básico de bajo coste que se utilizaría para la fabricación de los OPC. El polietileno ofrece mejor resistencia al clima y dureza inherente que el polipropileno y así ofrece ventajas como un OPC sobre el polipropileno. Los OPC de polietileno serían rentables en coste, particularmente si el OPC de polietileno se cavitara para reducir su peso. Es deseable poder incluir relleno en el polietileno antes de la extracción para ayudar a facilitar la cavitación durante la extracción con boquilla en estado sólido. Más aún, es deseable poder extraer el polietileno en un proceso de extracción con boquilla en estado sólido para beneficiarse del control que ofrece la boquilla de extracción en estado sólido en la producción de OPC.
45

50 El documento de Patente U.S. 4, 938, 913 ('913) divulga un proceso de extrusión con ariete para orientar el polietileno. La enseñanza en el documento 913 sugiere que la orientación puede ocurrir mediante un proceso de extracción con boquilla. Sin embargo, no existe enseñanza de como orientar el polietileno en un proceso de extracción en estado sólido.

55 El documento de Patente No. 5, 234, 652 ('652) divulga un proceso para producir de manera continua polietileno de muy alto y ultraalto peso molecular orientado a través de un proceso de extracción con boquilla. Sin embargo, el documento 652 ilustra polímeros de extracción a una temperatura en o por encima de su temperatura de reblandecimiento en lugar de la extracción en estado sólido.

60 Un artículo de revista describe la extracción con boquilla en estado sólido de polietileno de alto peso molecular (ver, Lee and Li, DIE DRAWING TECHNOLOGY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLIETHYLENE, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49, 15-23 (1993)). La Fig. 3 de ese artículo ilustra las velocidades de extracción hasta de 110 milímetros por minuto.

Otro artículo de revista divulga tubos de polietileno que se extraen con boquilla en estado sólido a una velocidad de extracción de menos de 80 centímetros por minuto (ver, Taraiya and Ward, PRODUCTION AND PROPERTIES OF BIAXIALLY ORIENTED POLYETHYLENE TUBES, Journal of Applied Polymer Science. Vol. 59, 627-638 (1995)).

5 El Documento WO 2008/057167 divulga la extracción en estado sólido de polietileno, y hace una mención rápida de la posibilidad de polímeros de polietileno que se extraen en estado sólido. Sin embargo, la descripción detallada de la invención en la WO 2008/057167 y todos los Ejemplos específicos están relacionados no con el polietileno, sino solamente con polipropileno, y la extracción en estado sólido de polietileno no puede en general ser lograda de manera exitosa bajo las mismas condiciones de extracción que aquellas utilizadas para el polipropileno.

10 Es deseable desarrollar un proceso para preparar los OPC de polietileno relleno mediante procesos de extracción en estado sólido, especialmente un proceso de extracción con boquilla en estado sólido, con el fin de obtener OPC cavitados de polietileno. Más aún, es deseable preparar tales OPC con una velocidad de extracción mayor de 1.2 metros (cuatro pies) por minuto con el fin de beneficiarse de la proporción estable de la cavitación. Son deseables aún velocidades más rápidas de extracción para incrementar las velocidades de producción.

Breve resumen de la invención

20 el desarrollo de la presente invención descubrió problemas con la preparación de los OPC de polímeros de polietileno y dieron como resultado el suministro de soluciones a uno o más de los problemas para preparar los OPC de polietileno, particularmente cuando se extraen a una velocidad de 1.2 metros por minuto o mayor.

25 De manera sorprendente, la experimentación con los polímeros de polietileno en procesos de extracción con boquilla en estado sólido reveló una dramática diferencia en el desempeño de extracción sólido en los polímeros de polietileno. Ejemplos Comparativos en el presente documento (ver adelante) revelan que los polímeros de polietileno que tienen un peso molecular de peso promedio (M_w) por debajo de aproximadamente 110,000 gramos por mol se rompen o fracturan cuando se intenta extraerlos a una velocidad de extracción mayor de 1.2 metros por minuto. Aún el polietileno que tiene un M_w que excede los 110,000 gramos por mol demuestra que es loggable un incremento dramático en la velocidad de extracción máxima y la velocidad de extracción de 1.2 metros por minuto y mayor. De manera más sorprendente, la experimentación reveló que cuando el polietileno específico incluye un relleno se puede cavitarse el OPC resultante.

30 En un primer aspecto la presente invención es un proceso de extracción en estado sólido que comprende las siguientes etapas: (a) suministrar un lingote de polímero que tiene una temperatura de reblandecimiento y que comprende relleno y una fase continua de polímero de polietileno; y (b) extracción en estado sólido del lingote de polímero a una velocidad de extracción de 1.2 metros por minuto o mayor utilizando una fuerza de tensión con el fin de formar una composición de polímero orientado y cavitado; en donde esa proporción del lingote de polímero que sufre de extracción en estado sólido está a una temperatura de extracción que es inferior a la temperatura de reblandecimiento del lingote de polímero y en donde el polímero de polietileno cuenta con más del 50% de todos los polímeros en el lingote de polímero y tiene una densidad de 0.941- 0.959 gramos por centímetro cúbico y un peso molecular de peso promedio que es de 110,000 gramos por mol o mayor y en donde la extracción del lingote de polímero cesa mientras que todas las dimensiones en sección transversal de la composición de polímero orientado y cavitado excede en dos milímetros.

35 Realizaciones particulares del primer aspecto incluyen una cualquiera de cualquier combinación de más de una de las siguientes características adicionales: la extracción en estado sólido incluye la extracción en estado sólido a través de una boquilla de extracción en estado sólido y en donde la boquilla de extracción en estado sólido tiene una abertura de salida con unas dimensiones en sección transversal que exceden todas las dos milímetros; diez por ciento o más de las cadenas de polímero de polietileno tienen peso molecular que excede 316,000; el peso molecular del peso promedio del polímero de polietileno es 170,000 gramos por mol o mayor; el polímero de polietileno se selecciona de un grupo que consiste de homopolímero de polietileno y copolímeros de polietileno que contienen uno o más de un hidrocarburo insaturado que tiene de cuatro a ocho carbonos copolimerizados con el etileno; el polímero de polietileno es una combinación de dos o más polímeros de polietileno que tiene cada uno un peso molecular de peso promedio diferente; el lingote de polímero contiene más de 20 por ciento en peso de relleno con relación al peso total del lingote de polímero; la fuerza de tensión en la etapa (b) excede cualquier fuerza de compresión aplicada al lingote de polímero antes y dentro de la boquilla de extracción; y la velocidad de extracción es 2.1 metro por minuto o mayor.

40 En un segundo aspecto la presente invención es una composición de polímero orientado cavitado que comprende un relleno y una fase continua de polímero de polietileno en donde el polímero de polietileno cuenta con más del 50% de todos los polímeros en el lingote de polímero y tiene una densidad de 0.941 -0.959 gramos por centímetro cúbico y un peso molecular de peso promedio que es 110,000 gramos por mol o mayor y en donde todas las dimensiones en sección transversal de la composición de polímero orientado cavitado excede dos milímetros.

65 Las realizaciones específicas del segundo aspecto incluyen una cualquiera de una combinación de más de una de las siguientes características: diez por ciento o más de cadenas de polímero de polietileno tienen un peso molecular

de 316,000 gramos por mol o mayor; el peso molecular de peso promedio del polímero de polietileno es 170,000 gramos por mol o mayor; el polímero de polietileno se selecciona de un grupo que consiste de homopolímero de polietileno y copolímeros de polietileno que contienen unidades de etileno polimerizadas y una o más de hidrocarburo insaturado que tiene de cuatro a ocho carbonos copolimerizados con unidades de etileno; la composición de polímero orientado comprende más de 20 por ciento en peso de relleno con base en el peso de la composición de polímero orientado o cavitado; el polímero de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal.

El proceso de la presente invención es útil para preparar el OPC de la presente invención. El OPC de la presente invención es útil, como material de edificación y construcción incluyendo entarimado, revestimientos, molduras, materiales de cerca que incluyen postes y rieles, así como también productos a extremadamente gran escala tales como traviesas de ferrocarril y postes telefónicos.

Descripción detallada de la invención

Términos Generales

"Composición de polímero" comprende una fase de polímero continua que comprende al menos un componente de polímero y no puede contener componentes no poliméricos. Una composición de polímero "rellena" incluye aditivos discontinuos, tales como relleno orgánico, relleno inorgánico y/o partículas de caucho reticuladas en la composición de polímero.

"Composición de polímero orientado", u "OPC", es un artículo de manufactura preparado de una composición de polímero que comprende un polímero orientable al orientar al menos el componente de polímero orientable en la composición de polímero. Para ser claro, una "Composición de polímero orientado" es más que una "composición de polímero" pero menos que una composición de polímero que ha sido hecha haciendo de esta manera un artículo de manufactura. El artículo de composición de polímero orientado, artículo OPC, OPC y composición de polímero orientado son términos intercambiables.

Un "polímero orientable" es un polímero que puede sufrir orientación molecular inducida mediante deformación de estado sólido (por ejemplo, extracción en estado sólido). Un polímero orientable puede ser amorfo o semicristalino (los polímeros semicristalinos tienen una temperatura de fusión (T_m) e incluyen aquellos polímeros conocidos como "cristalinos")

"Porcentaje en peso" y "p %" son intercambiables y son relativos al peso de polímero total a menos que se establezca otra cosa.

"Estado sólido" se refiere a un polímero (o composición de polímero) que está a una temperatura por debajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero (o composición del polímero). De esta manera, "extracción en estado sólido" se refiere a extraer un polímero o composición de polímero que está a una temperatura por debajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero (o composición de polímero).

"Secciones transversales" de una OPC son perpendiculares a la dirección de orientación de la OPC a menos que la referencia a la sección cruzada indique otra cosa. Una sección transversal tiene un centroide, un perímetro y dimensiones. "Dimensiones de la sección transversal" son dimensiones de una sección transversal que se extiende a través del centroide y conecta dos puntos del perímetro de la sección transversal.

"Grosor" de una OPC es la dimensión en sección transversal más pequeña de la OPC. El grosor de la sección transversal es la dimensión en sección transversal más pequeña de la sección transversal

"Temperatura de reblandecimiento" (T_s) para un polímero o composición de polímero que tiene como componentes de polímero solo uno o más de un polímero semicristalino es la temperatura de fusión para la composición de polímero.

"Temperatura de fusión" (T_m) para el polímero semicristalino es la temperatura a mitad de camino a través del cambio de fase de cristalino a fundido como se determina mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) luego de calentar un polímero cristalizado a una velocidad de calentamiento específica. Determinar T_m para un polímero semicristalino de acuerdo con el procedimiento DSC en el método ASTM E794-06. Determinar T_m para una combinación de polímeros y para una composición de polímero relleno también mediante DSC bajo las mismas condiciones de ensayo en el método ASTM E794-06. Determinar T_m utilizando una velocidad de calentamiento de 10 grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) por minuto. Si la combinación de polímeros o la composición de polímero rellena solo contiene polímeros miscibles y solamente un cambio de fase de cristalino a fundido es evidente en su curva DSC, entonces T_m para la combinación de polímero o la composición de polímero relleno es la temperatura a mitad de camino hasta el cambio de fase. Si múltiples cambios de fase de cristalino a fundido son evidentes en una curva DSC debido a la presencia de polímeros no miscibles, entonces el T_m para la combinación de polímero o la composición de polímero rellena es el T_m del polímero de fase continua. Si más de un polímero es continuo y ellos no son

miscibles, entonces el T_m para la combinación de polímero o la composición de polímero rellenada es el T_m más bajo de los polímeros de fase continua.

5 La temperatura de reblandecimiento para un polímero o composición de polímero que tiene como componentes de polímero solo uno o más de un polímero amorfo es la temperatura de transición vítrea para la composición de polímero.

10 “Temperatura de transición vítrea” (T_g) para un polímero o composición de polímero se determina mediante DSC de acuerdo con el procedimiento en el método ASTM E1356-03. Determinar el T_g para una combinación de polímero o una composición de polímero rellenada también mediante DSC bajo las mismas condiciones de ensayo que en el método ASTM E1356-03. Si la combinación de polímero o la composición de polímero rellenado solo contiene polímeros miscibles y solamente un cambio de fase de transición vítrea es evidente en la curva DSC entonces el T_g de la combinación de polímero o la composición de polímero rellenada es la temperatura a mitad de camino hasta el cambio de fase. Si los cambios múltiples de fase de transición vítrea son evidentes en la curva DSC debido a la presencia de polímeros amorfos no miscibles, entonces el T_g para la combinación de polímero o la composición de polímero rellenada es el T_g del polímero de fase continua. Si más de un polímero amorfo es continuo entonces ellos no son miscibles, entonces el T_g para la combinación de polímero o la composición de polímero rellenado es el T_g más bajo de los polímeros de fase continua.

20 Si la combinación de polímero contiene una combinación de polímeros semicristalinos y amorfos, la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero es la temperatura de reblandecimiento del polímero de fase continua o la composición de polímero. Si las fases de polímero semicristalinas y amorfas son continuas, entonces la temperatura de reblandecimiento de la combinación es la temperatura de reblandecimiento más baja de las dos fases.

25 “Temperatura de extracción” es la temperatura dentro de un rango de temperatura de extracción en la cual un polímero es acondicionado antes de la extracción y es la temperatura en la cual el polímero sale al inicio de la extracción.

30 Un experto entenderá que la composición de polímero típicamente tiene una variación en temperatura a través de su sección transversal (esto es, a lo largo de una dimensión de la sección transversal de la composición) durante el procesamiento. Por lo tanto, la referencia a la temperatura de una composición de polímero se refiere a un promedio de la temperatura más alta o más baja a lo largo de la sección transversal de la dimensión en sección transversal de la composición de polímero. La temperatura en dos puntos diferentes a lo largo de la dimensión en sección transversal de polímero deseablemente difiere en 10% o menos, preferiblemente 5% o menos, más preferiblemente 1% o menos, más preferiblemente en 0% de la temperatura promedio de la temperatura más alta y más baja a lo largo de la dimensión en sección transversal. Medir la temperatura en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) a lo largo de la dimensión en sección transversal al insertar termocuplas a diferentes puntos en la dimensión en sección transversal.

40 “Sustancialmente proporcional” puede incluir desviaciones razonables de perfectamente proporcional. Por ejemplo “sustancialmente proporcional” tiene en cuenta capacidades de maquinado razonables con relación a la forma de canal que conforma la boquilla y al control razonable sobre las formas de composición del polímero extrudido. En su aplicación más amplia, secciones transversales “sustancialmente proporcional” pueden tener desviaciones del 5% o menos, preferiblemente 3% o menos, más preferiblemente 1% o menos de proporcional. Determinar la desviación porcentual de proporcional al dividir la proporción de las dos dimensiones en sección transversal por una sección transversal más pequeña mediante una proporción de las mismas dimensiones de la sección transversal por otra sección transversal mayor, restar ese valor de uno y multiplicar por 100%. Por ejemplo, medir las dimensiones AB y CD para una primera sección transversal y las dimensiones correspondientes a A' B' y C' D' para la segunda sección transversal mayor. La desviación porcentual de proporcional para estas dos secciones transversales es el valor absoluto de $100[1-(AB)(C'D')/(A'B')(CD)]$. Sustancialmente proporcional puede significar perfectamente proporcional (esto es, una desviación de 0% de proporcional) en cualquier uso del término aquí.

50 “ASTM” se refiere a un método de ensayo de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales. El año del método se designa mediante un sufijo consecutivo en el número de método o, en ausencia de tal designación, es el año más actual antes de la fecha de prioridad de esta solicitud.

55 “Múltiple” significa al menos dos. “y/o” significa “y, o como una alternativa”. Los rangos incluyen los puntos extremos a menos que se establezca otra cosa.

60 Proceso y Composición

65 El proceso de la presente invención incluye suministrar un lingote de polímero que comprende el relleno y la fase continua del polímero de polietileno. El lingote de polímero es una composición de polímero que tiene una temperatura de reblandecimiento. Más del 50% en peso (p%), preferiblemente 70% en peso o más, más preferiblemente 80% en peso o más, y aún más preferiblemente 90% en peso o más de los polímeros en el lingote de polímero son polímeros de polietileno con relación al peso total de los polímeros en el lingote de polímero. Todos

los polímeros en el lingote de polímero (esto es, la composición de polímero) puede ser pero no necesariamente tiene que ser polímero de polietileno. El polímero de polietileno es un polímero orientable que recibe orientación durante el proceso de extracción en estado sólido de la presente invención.

5 El polímero de polietileno es difícil de extraer en su estado sólido, especialmente a través de una boquilla de extracción en estado sólido, para formar una composición de polímero orientado cavitado (OPC) a unas velocidades de extracción deseables. Por lo tanto, el presente proceso ofrece un descubrimiento sorprendente al identificar polímero de polietileno que puede sufrir extracción de estado sólido, aun extracción por boquilla en estado sólido. En particular, solo ciertos polímeros de polietileno se encontraron como adecuados para usar en la presente invención para permitir la extracción a una velocidad de extracción de 1.2 metros por minuto o mayor en una boquilla de extracción en estado sólido para producir un OPC cavitado.

15 El polímero de polietileno para uso en la presente invención tiene necesariamente una densidad en un rango de 0.941 a 0.959 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y tiene un peso molecular de peso promedio (Mw) que es 110,000 gramos por mol (g/mol) o mayor. El polímero de polietileno que tiene un (Mw) por debajo de 110,000 g/mol se rompe durante el proceso de extracción, aún a velocidades de extracción extremadamente bajas, y es incapaz de producir un OPC de acuerdo con el proceso de la presente invención. Determinar la densidad de acuerdo al ASTM D- 792 -00. Determinar el Mw de acuerdo con el método de la cromatografía de permeación de gel (GPC) establecido en la sección de ejemplo de adelante

20 La velocidad de extracción máxima antes de la cual la composición de polímero de polietileno se rompe durante la extracción con boquilla en estado sólido se encontró que se incrementa con el Mw del polímero de polietileno. Por lo tanto, el polímero de polietileno que tiene un Mw mayor de 110,000 g/mol es deseable. Aún más deseables son los polímeros de polietileno que tienen Mw de 156,000 g/mol o mayor. Los polímeros de polietileno que tienen un Mw de 156,000 g/mol pueden tolerar velocidades de extracción en estado sólido de al menos 4.9 m/min . Aún más deseables son los polímeros de polietileno que tienen un Mw de 170,000 g/mol o más, aún más deseable 190,000 g/mol o más porque estos polímeros de polietileno con Mw mayor pueden tolerar una velocidad de extracción en estado sólido de al menos 5.7 m/min .

30 El polímero de polietileno deseable para uso en la presente invención incluye además 10% o más, preferiblemente 15% o más, y aún más preferiblemente 20% o más de cadenas de polímero con peso molecular que excede 316,000 g/mol . Sin querer estar ligados por la teoría, estas cadenas de polímero con peso molecular mayor pueden contribuir a un mayor grado de enmarañamiento, por lo tanto, mayores resistencias a la tensión, que los componentes de polímero de peso molecular inferior.

35 El polímero de polietileno puede ser un homopolímero de polietileno, un copolímero de polietileno (que incluye combinación de más de un copolímero) o una combinación de homopolímero de polietileno y copolímero de polietileno, dos o más homopolímeros de polietileno o dos o más diferentes copolímeros. Los copolímeros de polietileno deseables para cada una de estas posibles composiciones de polietileno son uno o más de un tipo de hidrocarburo insaturado que tiene cuatro a diez carbonos y que es copolimerizado con etileno.

40 El polímero de polietileno puede ser un polímero o una mezcla de más de un polímero, cada uno con diferentes características. Particularmente adecuado para uso de la presente invención es un polímero de polietileno con una distribución de peso molecular bimodal (un "polietileno bimodal"). Un polietileno bimodal puede comprender dos polímeros de polietileno que tienen diferentes valores Mw mezclados. Alternativamente, un polietileno bimodal puede comprender dos polietilenos que tienen diferentes valores Mw que son hechos juntos en reactores secuenciales o aún en un único reactor. La Patente de los Estados Unidos 7449527B2 (incorporada aquí mediante referencia en su totalidad) describe ejemplos de cada método: preparar el polietileno bimodal al mezclar fundidos dos diferentes polietilenos, preparando directamente en reactores secuenciales y al preparar directamente un polietileno bimodal en un reactor único.

45 Los polímeros de polietileno que son polímeros de polietileno modificados al impacto estabilizados con ultravioleta (UV) son también adecuados para uso en la presente invención. Particularmente deseable son los polímeros de polietileno que comprenden estabilizadores UV orgánicos. El polietileno puede ser libre de dióxido de titanio para lograr la estabilización UV con el fin de minimizar la cantidad de pigmento necesaria para lograr cualquiera de un espectro completo de colores en el polietileno. Los estabilizadores UV deseables para uso en el polietileno son estabilizadores de luz tipo amina obstruida (HALS).

50 El lingote de polímero, así como también el OPC de la presente invención, pueden contener relleno. El relleno, si está presente, existe dispersado dentro, preferiblemente a través del lingote de polímero orientable completo y OPC. El relleno puede servir para muchos propósitos que incluyen servir para mejorar el retardo a la llama, facilitar la cavitación durante el proceso de extracción, y suministrar refuerzo parcial de un artículo. El relleno puede ser benéfico en casi cualquier concentración pero generalmente está presente a una concentración de 20% o más, preferiblemente 30% o más, y puede estar presente en una concentración de 40% o más, 50% o más, y aún 60% o más con base en el peso del lingote de polímero total y OPC. Es común para para la concentración de relleno ser de

90% en peso o menos con base en el peso del lingote del polímero total y OPC porque si demasiado relleno está presente el lingote de polímero y el OPC pueden perder integridad estructural.

5 El relleno puede ser orgánico, inorgánico o una combinación de relleno orgánico e inorgánico. El relleno orgánico adecuado incluye materiales celulósicos tales como harina de madera, pulpa de madera, lino, cascarilla de arroz, cualquier fibra natural, así como también partículas de caucho reticuladas y/o termoendurecidas. El relleno inorgánico adecuado incluye mica, talco (que incluye cualquiera o una combinación de materiales y grados comúnmente conocidos como "talco"), caliza, hidróxidos de magnesio, hidróxidos de aluminio, dolomita, dióxido de titanio, arcilla (por ejemplo, caolín), alúmina, sílica, glóbulos de vidrio, carbonato de calcio, sulfato de magnesio, sulfato de vario, oxisulfato de calcio, óxido de estaño, polvo de metal, polvo de vidrio, pigmentos, minerales, vidrio, cerámica, agentes de refuerzo polimérico o de carbono, fibras de vidrio, fibras de carbono, wollastonita, grafito, carbonato de magnesio, alúmina, fibras de metal, carburo de silicio, y hojuelas de vidrio. Los rellenos inorgánicos que pueden reaccionar con agua (tal como cemento Portland y yeso) son también rellenos inorgánicos adecuados para uso en la presente invención.

15 El relleno inorgánico es más deseable que el relleno celulósico por numerosas razones que incluyen que el relleno inorgánico tiende a ser más estable técnicamente y resistente a la pudrición y decoloración. Es deseable que el relleno inorgánico cuente con 50% en volumen (vol %) o más. Preferiblemente 75% en volumen o más, y más preferiblemente 100% en volumen del volumen total de relleno.

20 El lingote de polímero, y de esta manera el OPC resultante, puede además contener aditivos que mejoran el retardo a la llama, agentes espumantes, y cualquier otros aditivos comunes al procesamiento de plástico.

25 La presente invención incluye extraer el lingote de polímero a una temperatura de extracción que está por debajo de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero. El proceso puede ser un proceso continuo donde el lingote de polímero es extruido continuamente a una temperatura igual o por encima de la temperatura de reblandecimiento y es luego acondicionado a una temperatura de extracción y extraído, preferiblemente a través de una boquilla de extracción, aunque manteniendo continuidad con la composición de polímero que sale de la extrusora. El proceso de extracción también puede ser un proceso discontinuo en donde el lingote de polímero es extruido, cortado a una longitud, y almacenado durante un periodo de tiempo antes de la extracción.

30 El proceso presente no requiere que un lingote completo esté a una temperatura de extracción, solo que la porción del lingote de polímero que se extrae, tal como esa porción que ingresa a la boquilla de extracción en estado sólido cuando se utiliza un proceso de boquilla con extracción en estado sólido. Por ejemplo, en el proceso continuo, donde el lingote procede como un lingote continuo de una extrusora y a una boquilla de extracción en estado sólido, el lingote está probablemente a una temperatura por encima de la temperatura de extracción próxima a la extrusora y todavía está a la temperatura de extracción cuando esta ingresa a la boquilla de extracción en estado sólido. El lingote completo puede estar a la temperatura de extracción antes de la extracción, lo que es más práctico en procesos discontinuos, pero no es necesario que el lingote completo esté a la temperatura de extracción cuando se extrae.

35 La temperatura de extracción es deseablemente 3 grados Celsius (°C) o más por debajo de la temperatura de reblandecimiento de lingote de polímero. La temperatura de extracción puede ser 10°C o más, 20°C o más, 30°C o más, aún 40°C o más, por debajo de la temperatura de reblandecimiento de lingote de polímero. Temperaturas de extracción inferiores son deseables para lograr la máxima cavitación en el lingote de polímero durante la extracción. La cavitación es deseable para disminuir la densidad de la composición de polímero para crear un OPC con densidad relativamente baja. Generalmente, la temperatura de extracción es 40°C o menos por debajo de la temperatura de reblandecimiento del lingote de polímero. Extraer un lingote de polímero a una temperatura de extracción de más de 40°C por debajo de la temperatura de reblandecimiento requiere velocidades de extracción más bajas que son económicamente deseables con el fin de evitar la fractura.

40 De manera deseable, el proceso de la presente invención extrae en estado sólido una composición de polímero a través de una boquilla de extracción en estado sólido. Las boquillas de extracción en estado sólido son boquillas convergentes, lo que significa que el canal de conformación a través de la boquilla se reduce en área en sección transversal entre la entrada y salida del canal de la boquilla. El presente proceso, en su sentido más amplio, no depende del tipo de boquilla de extracción en estado sólido. Sin embargo, las boquillas de extracción proporcionales tales como aquellas descritas en la solicitud de patente publicada de los Estados Unidos 2008/0111277A1 son deseables para suministrar control máximo y predescibilidad a la forma de la OPC resultante.

45 Extraer el lingote, preferiblemente a través de una boquilla de extracción en estado sólido, utiliza fuerza de tensión. La extracción utilizando una fuerza de tensión es diferente de la extrusión a través de una boquilla utilizando una fuerza de compresión. Las fuerzas de tensión halan en la dirección en que el lingote está viajando mientras las fuerzas de compresión se aplican desde atrás del lingote del polímero y empujan el lingote a través de una boquilla. La extracción con tensión es deseable porque, a diferencia de la extrusión de compresión, la extracción con tensión puede inducir cavitación en el lingote de polímero durante la extracción y de esta manera reduce la densidad del OPC resultante. La extracción con tensión también puede lograr velocidades de extracción mucho más rápidas que

utilizando fuerzas de compresión. El presente proceso puede incluir una combinación tanto de fuerzas de tensión como de compresión en tanto que la fuerza de tensión cuenta con más del 50%, preferiblemente el 60% o más, más preferiblemente 70% o más, aún más preferiblemente 80% o más y aún más preferiblemente 90% o más de la fuerza total aplicada a la composición de polímero durante la extracción en estado sólido. El 100% de la fuerza puede ser una fuerza de tensión

Extracción del lingote de polímero a una velocidad de extracción de 1.2 metros por minuto o mayor. En general, entre más rápida sea la velocidad de extracción mayores serán las reducciones en sección, cavidades y convergencias de la composición de polímero durante el proceso de extracción. La extracción a una velocidad de al menos 1.2 metros por minuto asegura una proporción constante de cavitación a pesar de las fluctuaciones en la velocidad de extracción. Estudios anteriores han mostrado que la extracción en estado sólido de una composición de polímero orientable rellena a una velocidad de extracción de 1.2 metros por minuto o mayor da como resultado una proporción relativamente constante de cavitación a pesar de las variaciones en la velocidad de extracción. La extracción en estado sólido a una velocidad inferior a 1.2 metros por minuto puede dar como resultado una proporción de cavitación que es sensible a la velocidad de extracción (ver, solicitud de patente publicada en los Estados Unidos 2008-0111278)

Es practica general definir como la velocidad de extracción para un proceso completo de extracción en estado sólido, la velocidad lineal más rápida de la composición de polímero que se experimenta durante el proceso de extracción completo, que es típicamente a una velocidad en la cual el OPC final es fabricado. Un experto en la técnica entiende que la composición de polímero puede experimentar múltiples velocidades de extracción locales o intermedias durante un proceso de extracción completo. Por ejemplo, una composición de polímero puede tener una velocidad de extracción después de la boquilla de extracción en estado sólido y aún incrementar la velocidad de extracción por extracción libre después de la boquilla de extracción. De manera similar, la velocidad de extracción de una composición de polímero incrementa la medida en que esta reduce la sección durante la extracción libre y durante la extracción con boquilla. Estos procesos se pueden construir al tener velocidades de extracción variables. Más aún, la extracción puede ocurrir en múltiples etapas; de esta manera experimentando múltiples velocidades de extracción intermedias. Por ejemplo, utilizar dos diferentes boquillas de extracción en secuencias producirá al menos dos diferentes velocidades de extracción intermedias, con la velocidad de extracción después de la segunda boquilla de extracción siendo más rápida que la velocidad de extracción después de la primera boquilla. Todas las combinaciones y variaciones concebibles de extracción están dentro del alcance de la presente invención. Una persona medianamente versada en la técnica reconoce que el proceso de extracción total puede incluir múltiples etapas de extracción intermedias cada una de las cuales puede tener una velocidad de extracción intermedia que corresponde a la velocidad lineal más rápida de la composición de polímero orientable que viaja durante esa etapa de extracción intermedia. Las velocidades de extracción intermedia son iguales o menores que la velocidad de extracción para el proceso completo. Referencia a la velocidad de extracción en la presente enseñanza sigue la convención de la práctica general y se refiere a la velocidad de extracción final y más rápida en el proceso de extracción a menos que se indique otra cosa.

Incrementar las velocidades de extracción incrementa las velocidades de producción. Por lo tanto, son deseables velocidades más rápidas. Sin embargo, el polietileno es una composición de polímero particularmente retardadora para extraer sin ruptura, especialmente a velocidades de extracción rápidas. La presente invención de manera sorprendente puede lograr velocidades de extracción de 2 metros por minuto o mayores, 4 metros por minuto o mayores, aún 5.5 metros por minuto o mayores. La velocidad de extracción más rápida ensayada en el presente proceso fue 5.7 metros por minuto de tal manera que el límite superior de la velocidad de extracción es desconocido. Es probable que la velocidad de extracción sea de 20 metros por minuto o menor.

Las cavidades del lingote de polímero durante el proceso de extracción, que introduce volumen vacío en el lingote de polímero. La cavitación es deseable ya que este es un método para introducir volumen vacío sin tener que espumar el lingote de polímero. De hecho, el lingote de polímero puede estar libre de volumen vacío. El lingote de polímero también puede estar libre de agente de soplado. La proporción de la cavitación que ocurre durante el proceso de la presente invención es deseablemente 10% o más, preferiblemente 20% o más, y aún más preferiblemente 30% o más. El volumen vacío de la cavitación típica es de 60% o menos, y puede ser de 50% o menos y aún 45% o menos. Determinar el volumen de vacío porcentual de la densidad de la composición de polímero antes de la extracción y la densidad del OPC después de la extracción utiliza la fórmula de la ecuación 1:

$$\% \text{ de Volumen vacío de cavitación} = (1 - (\rho_{\text{OPC}} / (\rho_{\text{composición de polímero}}))) \times 100\% \quad (1)$$

Donde ρ_{OPC} es la densidad del OPC después de la extracción y $\rho_{\text{composición de polímero}}$ es la densidad de la composición de polímero antes de la extracción.

El presente proceso produce artículos OPC que tienen dimensiones en sección transversal que exceden todas 2 milímetros. Esto significa que cuando se extrae a través de una boquilla de extracción en estado sólido, las dimensiones de la sección transversal de salida de la boquilla de extracción exceden todas dos milímetros y cualquier extracción libre que ocurra después de la boquilla de extracción está limitada a asegurar que el artículo

OPC final tiene dimensiones en sección transversal que exceden todas dos milímetros. Deseablemente, todas las dimensiones en sección transversal de los artículos OPC son de cinco milímetros o más, preferiblemente 7.5 milímetros o más. El proceso es diferente del proceso de película orientado, que requiere composiciones de polímero de tracción que tienen dimensiones en sección transversal mucho más pequeñas, como resultado, pueden tener retos inferiores.

Extraer una composición de polímero con un área en sección transversal relativamente grande tiene retos que el proceso de extracción de película no tiene debido a las diferencias de ventana de procesamiento. Por ejemplo, la extracción de película puede ocurrir a temperaturas de extracción muy inferiores que las composiciones con sección transversal grande y el equilibrio de temperatura de la sección transversal de la composición de polímero ocurre más fácilmente para películas que para composiciones con sección transversal grande. Las tensiones de extracción necesarias para extraer películas son muy inferiores que para artículos con sección transversal grande. Como resultado, es más probable que un proceso de extracción exceda la tensión de ruptura cuando se extraen artículos de sección transversal más grandes que cuando se extraen películas. Adicionalmente, lograr suficiente tensión de extracción para inducir la cavitación a través de la sección transversal de la composición de polímero es más retador que en la medida en que las dimensiones en sección transversal de la composición de polímero se incrementan. Sin embargo, la presente invención soluciona cada uno de estos retos para extraer con boquilla en estado sólido una composición de polímero, aún una composición de polímero de polietileno, para formar un OPC que excede los dos milímetros en cada dimensión en sección transversal.

El OPC resultante del presente proceso es un OPC de la presente invención. El OPC tiene una fase continua del polímero de polietileno. Todas las realizaciones de la composición de polímero (que incluyen limitaciones y preferencias) para el lingote de polímero también aplican al polímero de polietileno del OPC de la presente invención. De manera similar, las presentes enseñanzas sobre los rellenos con relación a la composición de polímero también aplican al OPC.

El OPC es cavitado y tiene dimensiones en sección transversal que exceden todas dos milímetros. Tal OPC de polietileno es sorprendente ya que el arrastre de un polietileno que tiene suficientes dimensiones en sección transversal y a una velocidad suficiente y con suficiente relleno para lograr cavitación y producir un OPC cavitado tiene dimensiones en sección transversal que exceden todas dos milímetros es difícil, como ya se discutió. De manera sorprendente, la presente invención emplea un descubrimiento de polímeros de polietileno particulares que permite la preparación de tal OPC.

El OPC de la presente invención tiene un volumen vacío en las forma de celdas dispersadas dentro del OPC. El volumen vacío puede ser un resultado de la cavitación durante la extracción o ambos usan un lingote de polímero espumado y cavitación. Deseablemente, el volumen vacío es principalmente (más del 50%) y preferiblemente completamente el resultado de cavitación. El volumen vacío debido a la cavitación es caracterizado por ser próximo a la partícula de relleno y está libre de agente de soplado o de subproductos de agente de soplado. La proporción de la cavitación en el OPC es la misma que la proporción de la cavitación descrita en el proceso de la presente invención, que incluye todas las realizaciones con relación a la proporción de la cavitación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar las realizaciones de la presente invención

La caracterización de los polímeros de polietileno incluye densidad y valores Mw. Determinar los valores de densidad de acuerdo al método ASTM D-792-00. Determinar el Mw del polímero de polietileno de acuerdo al siguiente método GPC.

Método GPC para determinar Mw

Caracterizar el polímero de polietileno Mw mediante cromatografía de permeación en gel con detector triple de alta temperatura (3D-GPC). El sistema cromatográfico comprende un cromatógrafo de alta temperatura de 150°C Waters (Milford, MA) equipado con un Detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Precision Detectors (Amherst, MA) y un detector viscosímetro diferencial de 4 capilares, (Modelo 150R de Viscotek in Houston, TX). Se utilizó un ángulo para el detector de dispersión de luz con un ángulo de 15° para propósitos de cálculo. La concentración de la medición utilizando un detector infrarrojo (IR4) de polymerchar, Valencia España.

Recolección de datos utilizando el software Viscotek TriSEC software (versión 3) y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. Utilizar 1, 2, 4-triclorobenceno (TCB) como un solvente portador. El equipo incluye un dispositivo desgasificante de solvente en línea de Polymer Laboratories. Utilizar un compartimento de carrusel que está a 150°C y un compartimento de columna a 150°C. Las columnas son cuatro columnas con tamaño de partícula de 20 micrómetros Polymer Laboratories Mixed-A de 30 centímetros. Preparar las muestras de polietileno que contienen 0.1 gramos de polímero en 50 mililitros de TCB. El solvente cromatográfico, TCB, contiene 200 partes por millón en peso (ppm) de hidroxitolueno butilado (BHT) con base en el peso TCB. Los solventes son de nitrógeno

rociado. Agitar las muestras de polietileno suavemente a 155 °C durante cuatro horas. Inyectar un volumen de muestra de 200 microlitros y una velocidad de flujo de 1.0 mililitros por minuto.

5 Calibrar el conjunto de columna GPC utilizando 21 estándares de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho. Los estándares tienen Mw que varían desde 580 a 8,400,000 g/mol. Utilizar seis muestras de "cocktail" de los estándares, que tiene cada uno al menos una década de separación entre los Mw individuales

Convertir los MW de pico de estándar de poliestireno a Mw de polietileno utilizando la siguiente ecuación (ver Williams and Ward, J. Polym. Sci, Polym. Let., 6, 621 (1968) para explicación adicional):

$$10 \quad M_{w(\text{polietileno})} = q \times M_{w(\text{poliestireno})}^B \quad (2)$$

donde: $M_{w(\text{polietileno})}$ es el Mw del polietileno; $M_{w(\text{poliestireno})}$ es el Mw del poliestireno; B es igual a 1.0 y el valor q es experimentalmente determinado para ser 0.39.

15 La mejor estimación de "q" se determina utilizando un peso molecular de peso promedio determinado de un homopolímero de polietileno lineal amplio ($M_w \sim 115,000$ g/mol, $M_w/M_n \sim 3.0$). Dicho peso molecular de peso promedio se obtuvo de manera consistente con aquel publicado por Zimm (ver, Zimm, G.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)). El factor de respuesta, K_{LS} , del detector laser se determina utilizando el valor certificado para el peso molecular de peso promedio de NIST 1475 (52,000 g/mol).

20 Un polinomio de primer orden se utilizó para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno respectivos obtenidos de la ecuación 2, anterior, a sus volúmenes de elusión observados. El ajuste polinomial real se obtuvo con el fin de relacionar el logaritmo de los pesos moleculares equivalentes de polietileno a los volúmenes de elusión observados (y las potencias asociadas) para cada estándar de poliestireno

25 El conteo de placa total del conjunto de columna GPC se efectuó con Eicosano (preparado a 0.04 g en 50 mililitros de TCB, y disuelto durante 20 minutos con agitación suave. El conteo de placa y la simetría se midieron sobre una inyección de 200 micro litros de acuerdo a las ecuaciones 3 y 4:

$$30 \quad \text{Conteo de placa} = 5.54 * (RV \text{ a Pico Máximo} / (\text{Ancho de pico a } 1/2 \text{ de altura}))^2 \quad (3)$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, y el ancho de pico está en mililitros.

$$35 \quad \text{Simetría} = (\text{Ancho de pico trasero a un décimo de la altura} - RV \text{ a Pico máximo}) / (RV \text{ a Pico Máximo} - \text{ancho de Pico frontal a un décimo de la altura}) \quad (4)$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, el ancho del Pico está en mililitros.

40 El conteo de placa para el sistema cromatográfico (con base en eicosano como se discutió previamente) debe ser mayor de 22,000 y la simetría debe estar entre 1.00 y 1.12

45 Una Aproximación Sistemática para la determinación de cada desfase del detector se ejecutó de manera consistente con aquella publicada por Balke, Mourey, et al. (ver, Mourey and Balke, Chromatography Polym. Capt 12, (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Capt 13, (1992)), utilizando los datos obtenidos de los tres detectores mientras se analiza el homopolímero de polietileno lineal ancho (115,000 g/mol) y los estándares de poliestireno estrecho. La Aproximación Sistemática se utiliza para optimizar cada desfase de detector para dar resultados de peso molecular tan cercanos como sea posible a aquellos observados utilizando el método GPC convencional. La concentración total inyectada, utilizada para las determinaciones del peso molecular y la viscosidad intrínseca, se obtuvieron de la muestra de área infrarroja, y la calibración del detector infrarrojo (o la constante de masa) del homopolímero de polietileno lineal de 115,000 g/mol. Las concentraciones cromatográficas se asumieron suficientemente bajas para eliminar dirigir los segundos efectos del coeficiente virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

55 Los cálculos del Mn, Mw y Mz con base en los resultados GPC que utilizan el detector IR4 y la calibración de los estándares estrechos se determinaron de las siguientes ecuaciones.

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad (5),$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})}{\sum_i IR_i} \quad (6)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})} \quad (7)$$

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^3)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)} \quad (8)$$

5

Donde IR_i y $M_{PE,i}$ son la respuesta corregida de la línea base IR y el peso molecular de polietileno calibrado convencional para la porción iésima de la respuesta IR, conjunto de datos pareados de volumen de elución. Las ecuaciones 5, 6, 7, y 8 se calculan de los polímeros preparados en soluciones de decalina.

10

El "factor q" descrito previamente se obtuvo al ajustar "q" hasta M_w , el peso molecular de peso promedio calculado utilizando la ecuación 6 y el correspondiente polinomio del volumen de retención, acordado con el valor independientemente determinado de M_w obtenido de acuerdo con Zimm para el homopolímero de polietileno lineal ancho (115,000 g/mol).

15

El peso molecular absoluto se calculó utilizando la señal de dispersión de los láser de 15° y el detector de concentración $IR_{M_{PE,i}, abs} = K_{LS} * (LS_i) / (IR_i)$, utilizando la misma constante de calibración K_{LS} como en la ecuación 9. El conjunto de datos pareado de la iésima porción de la respuesta IR la respuesta LS se ajustó utilizando el desfase determinado como se discutió en la aproximación sistemática.

20

Además de los cálculos anteriores, un conjunto de valores M_w , M_n , M_z y M_{z+1} [M_w (abs), M_n (abs), M_z (abs), M_z (BB) y M_{z+1} (BB)] alternativos también se calcularon con el método propuesto por Yau y Gillespie (ver, Yau y Gillespie, Polymer, 42, 8947-8958 (2001)) y se determinaron de las siguientes ecuaciones:

$$\overline{M}_w(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i (LS_i)}{\sum_i (IR_i)} \quad (9)$$

25

$$\overline{M}_n(abs) = K_{LS} * \frac{\sum_i (IR_i)}{\sum_i (IR_i / LS_i)} \quad (10)$$

$$\overline{M}_z(abs) = \frac{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)^2}{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)} \quad (11)$$

30

$$\overline{M}_z(BB) = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})}{\sum_i (LS_i)} \quad (12)$$

$$\overline{M_{z+1}}(BB) = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})} \quad (13)$$

Donde LS_i es la señal LS de 15 grados, y el $M_{PE,i}$ utiliza la ecuación 2, y el alineamiento del detector LS es como se describió previamente. K_{LS} = a la constante de calibración LS-MW. Como se explicó arriba, el factor de respuesta K_{LS} , del detector láser se determinó utilizando el valor certificado para el peso molecular del peso promedio del NIST 1475 (52,000 g/mol).

Con el fin de monitorizar las desviaciones durante el tiempo, que pueden contener un componente de elución (causado por los cambios cromatográficos) y el componente de velocidad de flujo (causado por los cambios en la bomba), un pico estrecho eluyente tardío es generalmente utilizado como un "pico marcador de velocidad de flujo". El marcador de velocidad de flujo por lo tanto se estableció con base en un marcador de flujo de decano disuelto en la muestra eluyente preparada en TCB. Este marcador de velocidad de flujo se utilizó para corregir linealmente la velocidad de flujo para todas las muestras mediante alineamiento de los picos de decano.

Determinar el número de fracción de las cadenas de polímero que tienen peso molecular de menos de 316,000 g/mol al sumar las respuestas infrarrojas corregidas de línea base (IR, i) para las porciones de volumen de elución cuyos pesos moleculares calibrados ($M_{PE,i}$) fueron más pequeños de 316,000 g/mol y expresando esto como una suma parcial como una fracción de la suma de todas las respuestas infrarrojas corregidas de línea base de todas las porciones de volumen de elución.

Preparación de Ejemplos y Ejemplos Comparativos

Preparar los presentes ejemplos (Ej) y los Ejemplos Comparativos (Ej. Comp) al formar una composición de polímero orientable en el lingote de polímero y luego extraer con tensión el lingote hacia un OPC que utiliza un proceso de extracción con boquilla en estado sólido.

Preparar el lingote de polímero al primero alimentar los glóbulos de polietileno en una extrusora y luego alimentar talco corriente abajo en la extrusora para formar una composición de polímero. Para identificación del polietileno, ver Tabla 1, todos los polímeros de polietileno están disponibles de Dow Chemical Company. El talco es una composición de 50-60% en peso de talco y 40-50% en peso de carbonatos de magnesio y tiene un diámetro medio de 16.4 micrómetros (por ejemplo, TC-100 de Luzenac America Inc., Englewood, Colorado, USA). La composición de polímero es de 46% en peso (23 por ciento en volumen) de talco y 54 % en peso (77 por ciento en volumen) de polímero de polietileno. La mezcla de la composición de polímero en la extrusora a una temperatura de aproximadamente 30 grados Celsius ($^{\circ}C$) por encima de la temperatura de reblandecimiento de la composición de polímero y extruida a través de una boquilla para lingote rectangular que tiene dimensiones de abertura de salida 5.08 centímetros (dos pulgadas) de ancho y 1.52 centímetros (0.6 pulgadas) de alto. Dirigir la composición de polímero extruida a través de un calibrador que tiene dimensiones de abertura equivalentes a las de la dimensión de la abertura de salida de la boquilla y luego a un dispositivo de arrastre (por ejemplo, un halador caterpillar). Extraer la composición de polímero utilizando un dispositivo de arrastre suficientemente para reducir la sección de una porción de la composición de polímero (la lengua de "lingote") a una dimensión en sección transversal suficientemente pequeña para ajustarse a través de una boquilla de extracción en estado sólido para uso en la extracción de boquilla en estado sólido del lingote de polímero resultante y de suficiente longitud para extenderse a través de la boquilla de extracción en estado sólido a un halador de extracción (halador de lingote). Después de crear la lengua de lingote, progresivamente lenta la proporción de arrastre para lograr un área en sección transversal gradualmente mayor en el lingote hasta que el lingote alcanza las dimensiones completas del calibrador. Continuar extruyendo el lingote de polímero para lograr un lingote de polímero que tiene una longitud que es aproximadamente de cuatro metros de largo. Repetir el proceso para crear más lingotes de polímero según se desee. Los lingotes de polímero tienen un volumen de vacío despreciable. Por lo tanto, cualquier volumen de vacío en el OPC resultante se deberá a la cavitación durante la extracción en estado sólido.

La boquilla de extracción en estado sólido para uso en el proceso de extracción es una boquilla de extracción sustancialmente proporcional, aunque una boquilla de extracción sustancialmente proporcional no es necesaria para el alcance más amplio del proceso de la presente invención. En una boquilla de extracción sustancialmente proporcional las paredes del canal de conformación definen una senda de extracción de la composición de polímero que se extiende desde una abertura de la entrada a una abertura de salida. Todas las secciones transversales de la composición de polímero extraídas a través del canal de conformación y que permanecen en contacto con las paredes del canal de conformación tienen forma en sección transversal no circular sustancialmente proporcional y tienen un centroide que descansa sobre una línea sustancialmente recta ("línea centroide") que se extiende paralela a la dirección de extracción. Todas las secciones transversales del canal de conformación son proporcionales una a la otra y las paredes del canal de conformación continuamente se estrechan hacia una línea centroide a través del canal de conformación. La pared del canal de conformación sobre los "lados" del canal de conformación (que corresponden a una dimensión de 1.52 centímetros de lingote inicial) se estrechan hacia una línea centroide del

5 canal de conformación en un ángulo de 15°. Las paredes del canal de conformación sobre la parte “superior” y “inferior” del canal de conformación (que corresponde a una dimensión de 5.08 centímetros del lingote inicial) se estrechan hacia la línea centroide del canal de conformación en un ángulo de 4.6°. La abertura de entrada del canal de conformación tiene una forma en sección transversal rectangular que es sustancialmente proporcional pero no mayor que las dimensiones en sección transversal del lingote de polímero. La abertura de salida del canal de conformación es sustancialmente proporcional a la abertura de entrada y tiene dimensiones rectangulares de 3.49 cm por 1.046 cm.

10 Extraer un lingote de polímero a través de la boquilla de extracción en estado sólido para formar un OPC. Alimentar la lengua del lingote a través de la boquilla de extracción, a través de un tanque de rociado de agua a 23°C que es de 1.5 metros (5 pies) de largo y un halador de lingote. Condicionar cada porción de lingote antes de la boquilla de extracción en estado sólido a una temperatura de extracción (T_d) y ajustar la boquilla de extracción al T_d . Utilizar un T_d de 110- 130 °C. Mantener el lingote antes de la extracción y la boquilla de extracción en T_d a través del proceso de extracción. Extraer el lingote a través de la boquilla de extracción lentamente primero y luego gradualmente incrementar la velocidad (velocidad de extracción) en la cual el halador de lingote mueve el lingote a través de la boquilla de extracción. Incrementar la velocidad de extracción gradualmente hasta que el lingote de polímero se rompe o hasta que la velocidad de extracción de 5.7 metros por minuto se logra. Durante el proceso de extracción, el lingote sufre cavitación y este recibe orientación. El OPC resultante es un ejemplo (“Ej”) o un Ejemplo Comparativo (“Ej. Comp”). Los OPC resultantes tienen secciones transversales rectangulares con dimensiones de aproximadamente 2.54 centímetros por 0.76 centímetros. Cortar las porciones de los OPC resultantes en las muestras de ensayo para determinar la densidad. Medir la densidad de acuerdo al método ASTM D- 792-00

25 La Tabla 1 suministra las caracterizaciones para diez diferentes polietilenos y como se comportaron los lingotes de aquellos polietilenos particulares mezclados con talco en el proceso de extracción.

Tabla 1

Ejecución	Polímero	Modalidad MW (Unimodal o Bimodal) ^a	Densidad (g/cm ³)	Fracción MW > 316,000 g/mol %	Mw (kg/mol)	Ts (°C)	Td (°C)	Velocidad de extracción máxima ^b (m/min)	Proporción de cavitación (% de volumen vacío) ^d
Ej. comp. A	DMDA-8904	U	0.952	4	81	131	125	0.06	n/a
Ej. comp. B	DMDC-6400	U	0.961	8	108	135	130	0.12	n/a
Ej. 1	DMDA-6200	U	0.953	9	115	131	125-130	2.1	n/a
Ej. 2	DGDA-5200	U	0.950	13	156	131	115-130	4.9	n/a
Ej. 3	TCP-2495	U	0.946	13	170	128	115-125	5.7 ^c	37
Ej. 4	DMDC-6145	U	0.952	15	194	131	110-125	5.7 ^c	38
Ej. 5	DMDA-6601	B	0.954	15	165	132	110-125	5.7 ^c	39
Ej. 6	DGDA-2420	B	0.941	16	182	127	110-125	5.7 ^c	33
Ej. 7	DGDB-NT 2480	U	0.944	17	222	128	110-125	5.7 ^c	34
Ej. 8	DGDA-NT 2490	B	0.948	20	212	131	110-125	5.7 ^c	37

^a peso molecular unimodal (MW) significa que existe solo un pico en la distribución MW. Bimodal significa que la distribución MW para el polímero representa una combinación de distribuciones de peso molecular para al menos dos polietilenos que tienen picos distintivamente diferentes en las curvas de distribución Mw y que están mezclados juntos o preparados juntos en un proceso único.

^b velocidad de extracción máxima corresponde a la velocidad de extracción más rápida a la que el lingote de polímero podría ser extraído sin romperse a una temperatura de extracción (T_d) en la Tabla.

^c 5.7 m/min fue la velocidad extracción más rápida ensayada. Las ejecuciones que tienen una velocidad de extracción máxima listada como 5.7 m/min realmente pueden ser extraídas a una velocidad de extracción más rápida sin romperse. Esa velocidad de extracción máxima es la velocidad de extracción máxima a una temperatura de extracción dada (Td) o dentro de un rango Td dado.

^d la proporción de la cavitación fue solamente medida para los ejemplos que lograron una velocidad de extracción de 5.7 m/min. La proporción de cavitación se midió para las muestras extraídas a 110°C.

Los datos en la Tabla 1 ilustran el sorprendente descubrimiento que conduce a la presente invención. Notablemente en los datos existe una diferencia dramática en la velocidad de extracción máxima de los polímeros de polietileno cuando el Mw del polímero de polietileno se incrementa de 108,000 g/mol a 115,000 g/mol. Con un cambio despreciable en una fracción Mw alta, el polímero de polietileno que tiene 115 g/mol Mw podría ser extraído a una velocidad sobre un orden de magnitud más rápida que los 108,000 g/mol Mw del polímero de polietileno. La velocidad de extracción lograda a aproximadamente 110,000 g/mol es de 1.2 m/min que es deseable como la velocidad de extracción necesaria para lograr un grado constante de cavitación.

5

10

Reivindicaciones

1. Un proceso de extracción en estado sólido que comprende las siguientes etapas:

5 (a) Suministrar un lingote de polímero que tiene una temperatura de reblandecimiento y que comprende relleno y una fase continua de polímero de polietileno; y

(b) Extracción en estado sólido del lingote de polímero a una velocidad de extracción de 1.2 metros por minuto o mayor utilizando una fuerza de tensión con el fin de formar una composición de polímero orientado y cavitado;

10 En donde la porción del lingote de polímero que está recibiendo la extracción en estado sólido está a una temperatura de extracción que está por debajo de la temperatura de reblandecimiento del lingote de polímero y en donde el polímero de polietileno cuenta con más del 50% de todos los polímeros en el lingote del polímero y tiene una densidad de 0.941 – 0.959 gramos por centímetro cúbico y un peso molecular de peso promedio que es de 110,000 gramos por mol o mayor y en donde la extracción del lingote de polímero cesa mientras todas las dimensiones en sección transversal de la composición de polímero orientado y cavitado excede dos milímetros.

20 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la extracción en estado sólido incluye extracción en estado sólido a través de una boquilla de extracción en estado sólido y en donde la boquilla de extracción en estado sólido tiene una abertura de salida con las dimensiones en sección transversal que exceden todas dos milímetros.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el 10% o más de las cadenas de polímero de polietileno tienen un peso molecular que excede 316,000 gramos por mol.

25 4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el peso molecular de peso promedio del polímero de polietileno es de 170,000 gramos por mol o mayor.

30 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de polietileno se selecciona de un grupo que consiste de homopolímero de polietileno y copolímeros de polietileno que contienen uno o más de un hidrocarburo insaturado que tiene de 4 a 8 carbonos copolimerizados con el etileno.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el polímero de polietileno es una combinación de dos o más polímeros de polietileno que tiene cada uno un peso molecular promedio de peso diferente.

35 7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el lingote de polímero contiene más de 20 por ciento en peso de relleno con relación al peso total del lingote de polímero.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde la fuerza de tensión en la etapa (b) excede cualquier fuerza de compresión aplicada al lingote de polímero antes o dentro de la boquilla de extracción.

40 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde la velocidad de extracción es 2.1 metros por minuto o mayor.

45 10. Un artículo de composición de polímero orientado cavitado que comprende un relleno y una fase continua del polímero de polietileno en donde el polímero de polietileno cuenta con más del 50 por ciento de todos los polímeros en el lingote de polímero y tiene una densidad de 0.941- 0.959 gramos por centímetro cúbico y el peso molecular de peso promedio que es 110,000 gramos por mol o mayor y en donde todas las dimensiones en sección transversal de la composición de polímero orientado cavitado exceden dos milímetros.

50 11. El artículo de composición de polímero orientado cavitado de la reivindicación 10, en donde diez por ciento o más de las cadenas de polímero de polietileno tienen un peso molecular de 316,000 gramos por mol o mayor.

12. El artículo de composición de polímero orientado cavitado de la reivindicación 10, en donde el peso molecular de peso promedio del polímero de polietileno es 170,000 gramos por mol o mayor.

55 13. El artículo de composición de polímero orientado cavitado de la reivindicación 10, en donde el polímero de polietileno se selecciona de un grupo que consiste de homopolímero de polietileno y copolímeros de polietileno que contienen unidades de etileno polimerizadas y uno o más de un hidrocarburo insaturado que tiene de cuatro a ocho carbonos copolimerizados con las unidades de etileno.

60 14. El artículo de composición de polímero orientado cavitado de la reivindicación 10, en donde la composición de polímero orientado comprende más de 20 por ciento en peso de relleno con base en el peso de la composición de polímero orientado cavitado.

65 15. El artículo de composición de polímero orientado cavitado de la reivindicación 10, en donde el polímero de polietileno tiene una distribución de peso molecular bimodal.