

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 766**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

G01N 30/02 (2006.01)

G01N 33/44 (2006.01)

G01N 21/35 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2007 E 07812367 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2038649**

54 Título: **Un método de empleo de datos SEC-FTIR para predecir las propiedades mecánicas del polietileno**

30 Prioridad:

27.06.2006 US 476339

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

28.05.2015

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**DESLAURIERS, PAUL J. y
ROHLFING, DAVID C.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 536 766 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

Un método de empleo de datos SEC-FTIR para predecir las propiedades mecánicas del polietileno

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a métodos de determinación de valores de propiedades físicas o químicas de polímeros de polietileno. Tradicionalmente, con el fin de determinar un valor de una propiedad física o química específica, era necesaria una determinada cantidad de la resina polimérica particular para fabricar un artículo o muestra de ensayo, y posteriormente el artículo o muestra de ensayo resultante se ensayaba mediante el procedimiento de ensayo analítico prescrito para determinar el valor de la propiedad física o química. Este procedimiento es problemático no solo debido al tiempo necesario para fabricar el artículo o la muestra de ensayo, sino también por el tiempo necesario para llevar a cabo el procedimiento de ensayo analítico respectivo. Además, el método tradicional, dependiendo del ensayo particular, podía requerir grandes cantidades de polímero, con frecuencia más de lo que se podía producir en un aparato de planta piloto o de laboratorio de investigación a pequeña escala.

Por lo tanto, existe la necesidad de un método para la determinación de un valor de una propiedad física o química deseada de una muestra de ensayo que requiera únicamente una pequeña cantidad de polímero para el análisis. Además, este método debería proporcionar el valor de la propiedad física o química de la muestra de ensayo objeto de determinación, sin fabricar un artículo o muestra de ensayo. Aún más, este método debería permitir la determinación del valor de la propiedad física o química de la muestra de ensayo sin llevar a cabo el ensayo analítico de la propiedad física o química.

En otro aspecto, hay necesidad de un método de determinación rápida de un valor de una propiedad física o química deseada de una muestra de ensayo. Es beneficioso determinar el valor de la propiedad física o química sin que sea preciso invertir el tiempo y dinero que se requieren para la fabricación de artículos o muestras de ensayo para análisis posterior, ni tampoco invertir el tiempo y dinero que se requiere para llevar a cabo el procedimiento de ensayo analítico, lo cual, dependiendo del ensayo específico, podría tardar días o semanas para determinar el valor de la propiedad respectiva. El tiempo de ciclo de diseño de resina y desarrollo de producto para lograr un atributo de propiedad física o química deseada se podría reducir en gran medida con un método que proporcionase una retroalimentación rápida usando únicamente una pequeña cantidad de muestra de ensayo polimérica. Por consiguiente, se han mencionado anteriormente los métodos de la presente invención.

35 Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a métodos de determinación de valores de propiedades físicas o químicas de polímeros de polietileno. Los métodos de la invención se definen en las reivindicaciones independientes 1, 3 y 4. En un aspecto, la presente invención proporciona un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno. La al menos una muestra de ensayo de polietileno tiene un perfil de distribución de peso molecular (MWD) y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD), en la que el perfil de MWD y la SCBD se obtienen a partir de análisis SEC-FTIR. En este aspecto, el método de determinación del valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno comprende:

- 45 a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- b) determinar al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos junto con el perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término cruzado ponderado como el producto de multiplicación de:
- 50 (1) el peso molecular respectivo;
- (2) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y
- 55 (3) el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo;
- c) representar cada término cruzado ponderado frente al logaritmo del peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica;
- d) determinar el área respectiva bajo cada curva de la etapa c);
- e) correlacionar las áreas respectivas para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas de la etapa d) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y
- 60 f) aplicar la correlación de la etapa e) con el área respectiva de la al menos una muestra de ensayo polimérica para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno.

En otro aspecto de la presente invención, se puede usar un método quimiométrico para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno. La al menos una muestra de ensayo polimérica tiene un perfil de MWD y una SCBD. Este método comprende:

a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba un perfil de MWD, una SCBD, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;

b) determinar al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica, determinándose cada término cruzado ponderado como el producto de multiplicación de:

(1) el peso molecular respectivo;

(2) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y

(3) el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo;

c) por análisis quimiométrico, definir una relación matemática entre los valores de la propiedad física o química respectiva y los términos cruzados ponderados para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas; y

d) aplicar la relación matemática de la etapa c) a los términos cruzados ponderados respectivos de la etapa b) para al menos una muestra de ensayo de polietileno para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno, en la que el perfil de MWD y SCBD se determinan por análisis de SEC-FTIR.

En un aspecto diferente, la presente invención proporciona un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno usando las probabilidades de molécula de enlace. Por ejemplo, la al menos una muestra de ensayo polimérica tiene una densidad compuesta, un perfil de MWD y una SCBD. El método de determinación de un valor de propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno comprende:

a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba una densidad compuesta, un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;

b) determinar al menos dos términos de densidad a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término de densidad usando la densidad compuesta, el perfil de MWD y SCBD;

c) determinar una temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad de la etapa b);

d) determinar la probabilidad respectiva para la formación de la molécula de enlace a partir de cada temperatura de fusión de la etapa c);

e) determinar una probabilidad respectiva de molécula de enlace ponderada, determinándose cada probabilidad de molécula de enlace ponderada como el producto de multiplicación de:

(1) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y

(2) la probabilidad de formación de la molécula de enlace en la etapa d) al peso molecular respectivo;

f) representar cada probabilidad de molécula de enlace ponderada frente al logaritmo del peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno;

g) determinar el área respectiva bajo cada curva de la etapa f);

h) correlacionar las áreas respectivas para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas de la etapa g) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y

i) aplicar la correlación de la etapa h) al área respectiva de la al menos una muestra de ensayo de polietileno para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno.

DEFINICIONES

Se proporcionan las siguientes definiciones con el fin de ayudar a los expertos en la materia a comprender la descripción detallada de la presente invención.

dW/d Log M - Fracción en peso.

ESCR - Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental, ASTM D1693.

FNCT - Ensayo de Deformación Permanente por Fatiga en Probeta Completamente Entallada, ISO 16770.

FTIR - Espectrometría de Infrarrojos por Transformada de Fourier.

M o MW - Peso molecular.

MWD - Distribución de peso molecular.

M_n - Peso molecular medio expresado en número.

M_w - Peso molecular medio expresado en peso.

NDR - Proporción de Estiramiento Natural, ASTM D638.

NPT - Ensayo en Conducto Entallado, ISO 13479.

PENT - Ensayo en Probeta Entallada de Pensilvania, ASTM F1473, medido en horas.

PSP1 - Parámetro estructural primario 1; calculado dividiendo el área bajo la curva del diagrama de término cruzado ponderado frente al peso molecular entre 100.000.

PSP2 - Parámetro estructural primario 2; calculado multiplicando el área bajo la curva del diagrama de probabilidad de molécula de enlace ponderada frente a peso molecular por 100.

P_{TM} o P - Probabilidad de formación de molécula de enlace.

SCBD - Distribución de ramificación de cadena corta.

SCB - Número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono.

5 SEC - Cromatografía de Exclusión por Tamaño; también denominada Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC).

SP-NCTL - Carga de Tracción Constante en Probeta Entallada en un Único Punto, ASTM D5397, rendimiento de 30 %.

10 Término cruzado ponderado - Producto de multiplicación de un peso molecular, la fracción de peso al peso molecular respectivo, y el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo; también mostrado como $M * dW/d(\text{Log } M) * \text{SCB}$.

Probabilidad de molécula de enlace ponderada - Producto de multiplicación de la fracción en peso a un peso molecular y la probabilidad de formación de la molécula de enlace al peso molecular respectivo; también conocido como $dW/d(\text{Log } M) * P_{TM}$.

15 $2L_c + L_a$ - Longitud mínima de molécula para la molécula de enlace; L_c es el espesor lamelar cristalino y L_a es el espesor de la capa amorfa.

Breve descripción de las figuras

20 La Figura 1 muestra una representación de perfil de distribución de peso molecular (MWD) y distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para un copolímero de poliolefina a modo de ejemplo.

La Figura 2 muestra una representación del término cruzado ponderado frente a logaritmo del peso molecular para un copolímero de poliolefina a modo de ejemplo.

25 La Figura 3 muestra una representación de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente al parámetro estructural primario 1 (PSP1) para dos series de polímeros de poliolefina a modo de ejemplo.

La Figura 4 muestra una representación que ilustra una correlación empírica de densidad compuesta frente al logaritmo de peso molecular medio expresado en peso para un homopolímero a modo de ejemplo.

30 La Figura 5 muestra una representación del perfil de MWD y los términos de densidad de copolímero y homopolímero respectivos a través del perfil de MWD para un copolímero de poliolefina a modo de ejemplo.

35 La Figura 6 muestra una representación que ilustra una correlación empírica de temperatura de fusión frente a densidad para polímeros de polietileno.

La Figura 7 muestra una representación de $2L_c + L_a$ (medido en nm) como función de la densidad para un aspecto de un método de la presente invención en comparación con los valores de la bibliografía presentada.

40 La Figura 8 muestra una representación de probabilidad de molécula de enlace ponderada frente al logaritmo del peso molecular para dos copolímeros de poliolefina a modo de ejemplo.

La Figura 9 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-1 de polietileno bimodal.

45 La Figura 10 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-2 de polietileno bimodal.

La Figura 11 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-3 de polietileno bimodal.

50 La Figura 12 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-4 de polietileno bimodal.

55 La Figura 13 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-5 de polietileno bimodal.

La Figura 14 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-6 de polietileno bimodal.

60 La Figura 15 muestra una representación del perfil de distribución de peso molecular (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero BM-7 de polietileno bimodal.

65 La Figura 16 muestra una representación del término cruzado ponderado frente al logaritmo del peso molecular para las muestras BM-1 a BM-7 de prueba poliméricas de polietileno bimodal.

La Figura 17 muestra una representación de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a PSP1 para las muestras BM-2 a BM-7 de prueba de polímero de polietileno bimodal.

5 La Figura 18 muestra una representación del término cruzado ponderado frente al logaritmo del peso molecular para muestras de prueba poliméricas de polietileno producidas usando un catalizador basado en cromo.

La Figura 19 muestra una representación de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a PSP1 para muestras de prueba de copolímero de polietileno producidas usando un catalizador basado en cromo.

10 La Figura 20 muestra una representación de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a términos cruzados ponderados dividido entre 100.000 para muestras de prueba poliméricas de polietileno bimodal.

La Figura 21 muestra una representación de PENT predicho (en horas) a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente a PENT medido para diversas muestras de prueba poliméricas de polietileno.

15 La Figura 22 muestra una representación de PENT predicho (en horas) a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente a PENT medido para varias muestras de prueba poliméricas de polietileno.

20 La Figura 23 muestra una representación de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a PSP2 para muestras de prueba poliméricas de polietileno producidas usando diferentes sistemas catalíticos.

La Figura 24 muestra una representación de Log SP-NCTL (en horas) frente a PSP2 para muestras de prueba poliméricas de polietileno producidas usando diferentes sistemas catalíticos.

25 La Figura 25 muestra una representación de NDR frente a PSP2 para muestras de prueba poliméricas de polietileno producidas usando diferentes sistemas catalíticos.

La Figura 26 muestra una representación de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a probabilidad de molécula de enlace ponderada para muestras de prueba poliméricas de polietileno bimodal.

30 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para determinar valores de propiedades físicas o químicas de polietileno. Las propiedades físicas o químicas a modo de ejemplo de interés en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, PENT, ESCR, SP-NCTL, NPT, FNCT, NDR, impacto de Izod, impacto de dardo, impacto de Charpy, resistencia a la perforación o resistencia al desgarro de Elmendorf. Se puede determinar el valor de PENT en diferentes condiciones tales como, por ejemplo, 2,4 MPa, 3,0 MPa o 3,8 MPa.

40 Las diferencias en la microestructura polimérica, tal como el perfil de MWD y la SCBD de un polímero dado, pueden afectar a las propiedades físicas o químicas resultantes de ese polímero. De este modo, en un aspecto de la presente invención, el método descrito en la presente memoria puede determinar los valores de propiedades físicas o químicas de muestras de ensayo usando el conocimiento de los valores respectivos de perfil de MWD y SCBD de las muestras de ensayo. En otro aspecto, un método de acuerdo con la presente invención requiere además una densidad de resina compuesta de la muestra de ensayo polimérica.

45 Se puede proporcionar el perfil de MWD de un polímero a través de cualquier medio conocido por un experto en la materia. Un ejemplo no limitante de una técnica analítica para determinar el perfil de MWD de un polímero es SEC o GPC. De forma inherente, según se usa en la presente divulgación, el perfil de MWD de un polímero puede proporcionar, entre otros datos, los datos de MWD y la fracción en peso asociada a cada MW, incluyendo términos comunes útiles en la técnica tales como M_w y M_n .

50 Similarmente, se puede proporcionar la SCBD de un polímero a través de cualquier medio conocido por un experto en la materia. Las técnicas podrían incluir, aunque sin limitación, separación por elución con temperatura creciente (TREF), resonancia magnética nuclear (RMN) y SEC-FTIR. De manera inherente, según se usa en la presente divulgación, la SCBD de un polímero puede proporcionar el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono (SCB) a cada valor de MW a lo largo del perfil de MWD.

55 Un método para proporcionar tanto el perfil de MWD como la SCBD de un polímero es SEC-FTIR que usa análisis quimiométrico, descrito en la patente de Estados Unidos N° 6.632.680 y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° de Serie 10/463.849, cuyas divulgaciones se incorporan su totalidad por la presente referencia. Una ventaja de SEC-FTIR, en la medida en que se hace referencia a los métodos de la presente invención, es la pequeña cantidad de muestras de prueba poliméricas y de muestras de ensayo poliméricas que se requiere para el análisis para determinar el perfil de MWD y la SCBD. En un aspecto de la presente invención, se proporciona menos de aproximadamente 5 gramos de cada una de las muestras de prueba o ensayo respectivas, para la determinación del perfil de MWD y la SCBD. En otro aspecto, se proporciona menos de aproximadamente 1 gramo para el análisis. En otro aspecto, se proporciona menos de aproximadamente 100 miligramos. Además, otra ventaja de la presente

invención es la rápida determinación de la propiedad física o química de una muestra de ensayo en comparación con los métodos tradicionales de medición y ensayo. Usando una técnica tal como SEC-FTIR en combinación con los métodos de la presente invención, se puede determinar el valor de una propiedad física o química en menos de tres horas. En otro aspecto, se puede determinar el valor de una propiedad física o química en menos de dos horas. En otro aspecto, se puede determinar el valor de una propiedad física o química en menos de una hora.

De igual forma, se puede determinar la densidad de resina compuesta a través de cualquier medio conocido por un experto en la materia. Las técnicas analíticas incluyen, aunque sin limitación, índice de refracción o densidad moldeada por ASTM D 1238. La densidad de resina compuesta es la densidad del polímero como un todo, a través de todos los pesos moleculares.

Aunque se describen los métodos en términos de "comprender" diversas etapas, los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" diversas etapas.

15 PARÁMETRO ESTRUCTURAL PRIMARIO 1 (PSP1)

Un aspecto de la presente invención proporciona un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno, teniendo la al menos una muestra de ensayo de polietileno un perfil de distribución de peso molecular (MWD) y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD). El perfil de MWD y SCBD se determinan por cualquier técnica analítica conocida como SEC-FTIR. La muestra de ensayo polimérica también se puede denominar muestra experimental o muestra desconocida. El método de determinación del valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo polimérica comprende:

a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;

b) determinar al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término cruzado ponderado como el producto de multiplicación de:

(1) el peso molecular respectivo;

(2) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y

(3) el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo;

c) representar cada término cruzado ponderado frente al logaritmo del peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno;

d) determinar el área respectiva bajo cada curva de la etapa c);

e) correlacionar las áreas respectivas para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas de la etapa d) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y

f) aplicar la correlación de la etapa e) con el área respectiva de la al menos una muestra de ensayo polimérica para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno.

Se proporcionan al menos dos muestras de prueba poliméricas diferentes de acuerdo con los métodos de la presente invención. Las muestras de ensayo también se pueden denominar muestras de control. Cada muestra de prueba polimérica tiene un perfil de MWD conocido y un valor conocido de SCBD. El perfil de MWD y la SCBD se pueden determinar usando una técnica tal como SEC-FTIR, como se ha comentado anteriormente. Para un copolímero de poliolefina a modo de ejemplo, la Figura 1 ilustra el perfil de MWD y SCBD del copolímero. El eje x es el logaritmo del peso molecular, la parte izquierda del eje y es la fracción en peso a cada peso molecular, y la parte derecha del eje y es el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono (SCB). Se pueden proporcionar los datos gráficos que se ilustran en la Figura 1 por un lado para las al menos dos muestras de prueba poliméricas y por otro, para la al menos una muestra de ensayo polimérica.

Además, cada muestra de prueba polimérica tiene un valor conocido de la propiedad física o química respectiva de interés. Por ejemplo, se pueden proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas que tienen cada una ellas un valor de PENT a 2,4 MPa, habiéndose determinado el valor de PENT con anterioridad usando el ensayo analítico respectivo para PENT.

Se usan al menos dos muestras de prueba poliméricas en los métodos de la presente invención. Alternativamente, no obstante, se pueden usar al menos tres muestras de prueba, al menos cuatro muestras de prueba, al menos cinco muestras de prueba, al menos diez muestras de prueba, al menos quince muestras de prueba o al menos veinte muestras de prueba. No existe límite superior específico sobre el número de muestras de prueba diferentes que se pueden usar con la presente invención. Resulta beneficioso que las muestras de prueba se parezcan a la muestra de ensayo polimérico, y que el intervalo abarcado por las muestras de prueba englobe la muestra de ensayo polimérica, pero no resulta necesario. Además, las muestras de prueba pueden incluir muestras duplicadas o redundantes para incluir el impacto del error experimental de los ensayos del perfil de MWD y SCBD, y de la propiedad física o química respectiva de interés.

Para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica, se pueden determinar los términos cruzados ponderados usando los respectivos datos para cada muestra, como se muestra a modo de ejemplo en la Figura 1. Un término cruzado ponderado es el producto de multiplicación de un peso molecular, la fracción en peso al peso molecular respectivo y el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo (es decir, $M^* dW/d(\text{Log } M) * \text{SCB}$). Sin pretender quedar ligado a esta teoría, los Solicitantes presentan que un factor relacionado con los polímeros con tenacidad mejorada (por ejemplo, resistencia frente al desgarro, impacto, perforación o agrietamiento por tensión) es la presencia de más ramificación de cadena corta a pesos moleculares elevados. Es decir, la presencia de niveles elevados de ramificación a pesos moleculares elevados no contribuye de manera significativa a una tenacidad mejorada (por ejemplo, en propiedades tales como PENT, SP-NCTL, impactos de dardo y similares). En lugar de ello, el elevado contenido de ramificación de cadena corta presente en el extremo de peso molecular elevado del perfil de MWD puede contribuir de manera significativa a una tenacidad mejorada de los polímeros. De nuevo, sin pretender quedar ligado a esta teoría, los Solicitantes piensan que el término cruzado ponderado, como se ha definido anteriormente, capta el impacto de tener un contenido de ramificación elevado en la fracción de peso molecular elevado del polímero.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se requieren al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD. Se representa cada término cruzado ponderado frente a logaritmo del peso molecular respectivo, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica. Esto viene ilustrado en la Figura 2 para un copolímero de poliolefina a modo de ejemplo. Aunque se requieren al menos dos términos cruzados ponderados, resulta beneficioso disponer de muchos más términos cruzados a lo largo del intervalo de pesos moleculares para formar una curva como se ilustra en la Figura 2. Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se pueden usar al menos cinco términos cruzados ponderados, al menos diez términos cruzados ponderados, al menos veinticinco términos cruzados ponderados, al menos cincuenta términos cruzados ponderados o al menos cien términos cruzados ponderados. No existe límite superior específico para el número de términos cruzados ponderados que se pueden usar con la presente invención. Cuantos más términos cruzados ponderados, más suave es la curva, como se muestra en la Figura 2.

Para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica, se determina el área bajo la curva respectiva para cada muestra. Por ejemplo, se determina el área bajo la curva de la Figura 2 para el copolímero a modo de ejemplo. Posteriormente, se correlacionan las áreas respectivas bajo la curva para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas con el respectivo valor de la propiedad o propiedades físicas o químicas de interés. En un aspecto de la presente invención, se divide el área bajo la curva entre 100.000 para calcular el parámetro estructural primario 1 (PSP1). La Figura 3 ilustra una correlación de una propiedad física o química (en este caso, Log PENT a 2,4 MPa) frente a PSP1 para dos series ejemplares de polímeros de poliolefina. Los resultados indican que existe una relación lineal entre el logaritmo de la propiedad de interés y el valor de PSP1, que se ve afectada por el contenido de ramificación de la fracción de alto peso molecular del copolímero.

Aplicando una correlación, tal como se ilustra en la Figura 3, al área respectiva bajo la curva de al menos una muestra de ensayo polimérica, se puede determinar el valor de la propiedad física o química de interés para la al menos una muestra de ensayo polimérica. Este método se ilustra mejor en las Figuras 1-2 que se muestran a continuación.

Resulta evidente a partir de la Figura 3, que no todos los tipos de polímero tienen la misma correlación entre la propiedad física o química y el término cruzado ponderado o PSP1. Por ejemplo, cada familia de resinas de poliolefina producidas con diferentes sistemas catalíticos (tal como cromo, Ziegler-Natta, metaloceno, y similar, o sus combinaciones) o con diferentes procesos de producción (tal como suspensión, disolución, fase gas y similares, o sus combinaciones) puede tener una curva de calibración diferente, o una relación diferente con la propiedad física o química de interés.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se puede usar un método quimiométrico para determinar un valor de la propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo polimérica, teniendo la al menos una muestra de ensayo de polietileno un perfil de MWD y una SCBD. El presente método comprende:

- a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- b) determinar al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y el valor de la SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término cruzado ponderado como el producto de multiplicación de:
 - (1) el peso molecular respectivo;
 - (2) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y
 - (3) el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo;

c) por análisis quimiométrico, definir una relación matemática entre los valores de la propiedad física o química respectiva y los términos cruzados ponderados para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas; y

5 d) aplicar la relación matemática de la etapa c) a los términos cruzados ponderados respectivos de la etapa b) para al menos una muestra de ensayo de polietileno con el fin de determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno.

10 Se puede usar este método quimiométrico cuando se preparan al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica usando sistemas catalíticos que sean iguales o diferentes. Por ejemplo, se puede usar este método para diferentes familias de resinas de poliolefina producidas con diferentes sistemas catalíticos (tales como cromo, Ziegler-Natta, metaloceno y similares o sus combinaciones) o con diferentes procesos de producción (tales como suspensión, disolución, fase gas, y similares, o sus combinaciones).

15 Se ha descrito el análisis quimiométrico también en la patente de Estados Unidos Nº 6.632.680 y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº Serie 10/463.849. En la presente invención, se puede usar el análisis quimiométrico para definir una relación matemática entre los valores de las propiedades físicas y químicas respectivas y los términos cruzados ponderados para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas. Se usan al menos dos muestras de prueba poliméricas en este aspecto de la presente invención. Alternativamente, no obstante, se pueden usar al menos tres muestras de prueba, al menos cuatro muestras de prueba, al menos cinco muestras de prueba, al menos diez muestras de prueba, al menos quince muestras de prueba, o al menos veinte muestras de prueba. No existe límite superior específico con respecto al número de muestras de prueba diferentes que se pueden usar en este aspecto de la presente invención. Este método quimiométrico se ilustra de forma adicional mediante los Ejemplos 4-5 siguientes.

25 PARÁMETRO ESTRUCTURAL PRIMARIO 2 (PSP2)

30 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno, teniendo la al menos una muestra de ensayo polimérica una densidad compuesta, un perfil de MWD y una SCBD. Se puede determinar la densidad compuesta por cualquier técnica conocida por el experto en la materia, como se ha mencionado anteriormente. El método de determinación de un valor de propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno comprende:

35 a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba una densidad compuesta, un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;

b) determinar al menos dos términos de densidad a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término de densidad usando la densidad compuesta, el perfil de MWD y la SCBD;

40 c) determinar una temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad de la etapa b);

d) determinar una probabilidad respectiva para la formación de la molécula de enlace a partir de cada temperatura de fusión de la etapa c);

e) determinar una probabilidad respectiva de molécula de enlace ponderada, determinándose cada probabilidad de molécula de enlace ponderada como el producto de multiplicación de:

45 (1) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y

(2) la probabilidad de formación de la molécula de enlace en la etapa d) al peso molecular respectivo;

f) representar cada probabilidad de molécula de enlace ponderada frente al logaritmo del peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica;

50 g) determinar el área respectiva bajo cada curva de la etapa f);

h) correlacionar las áreas respectivas para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas de la etapa g) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y

i) aplicar la correlación de la etapa h) al área respectiva de la al menos una muestra de ensayo de polietileno para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno.

55 Sin pretender quedar ligado a esta teoría, los Solicitantes piensan que el hecho de disponer de más ramificación en las cadenas largas - la fracción de peso molecular más elevado - desplaza a estas cadenas al interior de la región amorfa del polímero y, de este modo, aumenta la probabilidad de que actúen como moléculas de enlace, manteniendo cohesionada la matriz polimérica semi-cristalina. Estas moléculas de enlace pueden contribuir de forma significativa a propiedades de tenacidad mejoradas (por ejemplo, resistencia frente al desgarro, impacto, perforación o agrietamiento por tensión) de los polímeros. En este aspecto de la presente invención, se dirige el método anterior hacia la determinación del valor de una propiedad física o química de una muestra de ensayo polimérica usando probabilidades de molécula de enlace.

65 Este método de la presente invención emplea al menos dos muestras de prueba poliméricas diferentes. Cada muestra de prueba polimérica tiene una densidad compuesta conocida, un perfil de MWD conocido y una SCBD

- conocida. Como se ha indicado previamente, se puede determinar la densidad compuesta por ASTM D 1238, mientras que se puede determinar el perfil de MWD y la SCBD usando SEC-FTIR, por ejemplo. Para un copolímero de poliolefina a modo de ejemplo, la Figura 1 ilustra el perfil de MWD y la SCBD del copolímero. Se pueden proporcionar los datos gráficos como se ilustra en la Figura 1 tanto para las al menos dos muestras de prueba poliméricas como para la al menos una muestra de ensayo polimérica. Además, cada muestra de prueba polimérica tiene un valor conocido de la propiedad física o química respectiva de interés. Por ejemplo, se pueden proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas que tengan cada una un valor conocido de PENT a 2,4 MPa, habiéndose determinado el valor de PENT previamente usando el ensayo analítico respectivo para PENT.
- Se usan al menos dos muestras de prueba poliméricas en los métodos de la presente invención. Alternativamente, no obstante, se pueden usar al menos tres muestras de prueba, al menos cuatro muestras de prueba, al menos cinco muestras de prueba, al menos diez muestras de prueba, al menos quince muestras de prueba, o al menos veinte muestras de prueba. No existe límite superior específico con respecto al número de muestras de prueba diferentes que se pueden usar con la presente invención. Es beneficioso que las muestras de prueba se parezcan a la muestra de ensayo polimérica, y que el intervalo abarcado por las muestras de prueba englobe la muestra de ensayo polimérica, pero no es necesario. Además, las muestras de prueba pueden incluir muestras duplicadas o redundantes para incluir el impacto del error experimental en los ensayos de la densidad compuesta, el perfil de MWD y la SCBD, y la propiedad física o química respectiva de interés.
- Para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica, se determinan al menos dos términos de densidad a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y la SCBD, usando la densidad compuesta, el perfil de MWD y la SCBD. Con el fin de determinar al menos dos términos de densidad, se utiliza una relación entre densidad y peso molecular.
- La densidad compuesta de un polímero depende, entre otros, del perfil de MWD y la SCBD del polímero. En un aspecto de la presente invención, se determina cada término de densidad usando una correlación empírica entre densidad compuesta y peso molecular. Para determinados homopolímeros tales como, por ejemplo, polietileno de alta densidad, la densidad compuesta disminuye a medida que aumenta el peso molecular. Usando un conjunto de homopolímeros de MWD estrecha (índice de polidispersidad de aproximadamente 2,3) como se divulga en Jordens *et al.* en POLYMER, 41 (2000), 7175, se puede determinar una correlación empírica entre densidad compuesta y peso molecular. La Figura 4 ilustra una representación de densidad compuesta frente a logaritmo de peso molecular medio expresado en peso para un homopolímero a modo de ejemplo, polietileno de alta densidad. Aplicando esta correlación lineal entre densidad compuesta y logaritmo de peso molecular al perfil de MWD a modo de ejemplo ilustrado en la Figura 1, se pueden determinar los términos de densidad a los pesos moleculares respectivos.
- Para los copolímeros con ramificaciones de cadena corta o cadenas laterales que puedan eliminar la densidad de manera adicional, se puede aplicar una correlación a la correlación de la Figura 4. Los términos de densidad procedentes de la Figura 4 se añaden en base a su respectiva fracción de peso para estimar una densidad calculada sin asumir ramificaciones de cadena corta. Por ejemplo, asumiendo un copolímero con una densidad compuesta de aproximadamente 0,951 g/ml, la densidad calculada sin asumir ramificaciones de cadena corta puede ser de aproximadamente 0,957 g/ml, una diferencia de aproximadamente 0,006 g/ml. Posteriormente, se puede aplicar un factor de correlación basado en este cambio en la densidad compuesta dividido entre el número medio de SCB en la SCBD, para determinar cada término de densidad para un copolímero. El número medio de SCB se puede determinar usando técnicas analíticas tales como RMN o SEC-FTIR. Para el copolímero a modo de ejemplo de la Figura 1, el número medio de SCB a lo largo de todo el polímero es de aproximadamente 1,5. De este modo, de media, el término de densidad a cada peso molecular para este copolímero a modo de ejemplo disminuye aproximadamente 0,004 g/ml (0,006 dividido entre 1,5) para cada ramificación de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono. Por motivos de simplicidad, esto asume, aunque no de forma correcta, que cada ramificación de cadena corta elimina densidad, igualmente en todos los niveles de SCB y en todos los pesos moleculares a lo largo del perfil de MWD. Este proceso se ilustra en la Figura 5 para el perfil de MWD de la Figura 1. La línea superior que se superpone al perfil de MWD en la Figura 5 usa la correlación de densidad de la Figura 4, y asume un homopolímero, es decir, sin ramificaciones de cadena corta. La línea inferior usa el factor corrector basado en el cambio de densidad compuesta dividido entre el número medio de SCB en la SCBD para determinar los términos de densidad a lo largo del perfil de MWD para el copolímero. A partir de la Figura 5, se puede determinar un término de densidad copolimérico a cada MW respectivo.
- De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se requieren al menos dos términos de densidad a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y la SCBD. Aunque se requieran al menos dos términos de densidad, resulta beneficioso disponer de muchos más términos de densidad a lo largo del intervalo de pesos moleculares para formar las curvas y las correlaciones que se ilustran en la Figura 5. Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se pueden usar al menos cinco términos de densidad, al menos diez términos de densidad, al menos veinticinco términos de densidad, al menos cincuenta términos de densidad, o al menos cien términos de densidad. No existe límite superior específico con respecto al número de términos de densidad que se pueden usar en la presente invención. Un mayor número de términos de densidad proporciona un factor de corrección más preciso y una curva de densidad de copolímero más precisa como se ilustra en la Figura 5.

Posteriormente, se puede determinar la temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad. Uno de dichos métodos es el uso de una correlación empírica entre la temperatura de fusión y la densidad, tal como la ilustrada en la Figura 6 para un polímero de polietileno. Los datos de este diagrama son de Patel *et al.* de J. APPL. POLY. SCI, 60 (1996), 749; Mirabella *et al.*, de J. POLY. SCI. PARTE B: POLYMER PHYSICS, 40 (2002), 1637; y Huang *et al.*, de J. POLY. SCI., PARTE B: POLYMER PHYSICS, 28 (1990), 2007. Con fines de ajuste de la curva, se asignó un punto a una densidad de 1,01 g/ml por parte de los Solicitantes. Usando la Figura 6, se puede determinar una temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad al peso molecular respectivo a lo largo del perfil de MWD de la Figura 5.

En un aspecto de la presente invención, a partir de cada temperatura de fusión se determina una probabilidad respectiva para la formación de la molécula de enlace. Una técnica implica determinar, a cada MW respectivo, el espesor lamelar cristalino (L_c) y el espesor de capa amorfa (L_a) usando la temperatura de fusión de la Figura 6 y la ecuación de Gibbs-Thompson, que resulta fácilmente conocida por el experto en la materia. El objetivo no es solamente determinar L_c y L_a , sino determinar $2L_c+L_a$ a cada MW respectivo. Generalmente, se entiende que $2L_c+L_a$ es la longitud mínima de molécula para una molécula de enlace, en la que la molécula de enlace abarca la capa amorfa y abarca dos lamelas cristalinas. La Figura 7 ilustra que el método de la presente invención para determinar $2L_c+L_a$ (medido en nm) como función de la densidad se ajusta razonablemente bien con valores de $2L_c+L_a$ presentados en la bibliografía de Patel *et al.*, Mirabella *et al.* y Huang *et al.* Cierta desviación de la predicción del modelo se puede deber al hecho de que los valores presentados son a un peso molecular igual a M_w .

Debido a que se ha determinado $2L_c+L_a$ a cada MW respectivo, se puede determinar la probabilidad de formación de moléculas (abreviada como P o P_{TM}). A cada MW respectivo, P_{TM} es la probabilidad de que una molécula abarque una distancia mayor de $2L_c+L_a$ a ese MW respectivo. Huang *et al.*, en J. MATERIAL SCI., 23 (1988), 3648, describieron un método para calcular la probabilidad de una molécula con un peso molecular particular (M_w) de formar una molécula de enlace recorriendo una distancia de $2L_c+L_a$, usando la siguiente ecuación:

$$P = \frac{1}{3} \frac{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}$$

en la que $b^2 = \frac{3}{2r^2}$ y $r^2 = (Dnl^2)$.

Los símbolos anteriores tienen los siguientes significados:

- P = probabilidad de formación de cadena de enlace
- L = distancia crítica = $2L_c+L_a$
- L_c = espesor lamelar
- L_a = espesor de capa amorfa
- D = factor de extensión de cadena en masa fundida = 6,8 para polietileno
- n = número de enlaces = $M_w/14$ para polietileno
- l = longitud de enlace = 0,153 nm para polietileno.

Se pueden usar métodos basados en ordenador y/o hojas de cálculo para determinar el valor de P o P_{TM} a cada MW respectivo a partir de la temperatura de fusión respectiva. Los valores calculados de P_{TM} usando el presente método tienen una buena comparación con los valores presentados en la bibliografía, tales como los presentados por Patel *et al.* Algunas limitaciones de este método para la determinación de P_{TM} pueden incluir que P_{TM} solo no refleje la concentración real de molécula de enlace en polímeros semicristalinos (es decir, los bucles procedentes de las retículas pueden también servir como puntos de unión). Además, únicamente se tienen en cuenta niveles de molécula de unión estática en estos cálculos y no se incluyen las nuevas cadenas de enlace (dinámicas) que se pueden formar debido al desplazamiento lamelar como resultado de la deformación.

Para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica, se pueden determinar las probabilidades de molécula de enlace ponderadas usando los datos respectivos para cada muestra. Una probabilidad de molécula de enlace ponderada es el factor de multiplicación de una fracción en peso a un peso molecular respectivo y P_{TM} , la probabilidad de formación de molécula de enlace, al peso molecular respectivo (es decir, $dW/d(\log M) * P_{TM}$).

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se requieren al menos dos probabilidades de molécula de enlace ponderadas a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y la SCBD. Se representa cada probabilidad de molécula de enlace ponderada frente al logaritmo del peso molecular respectivo, para cada una de

las al menos dos muestras de enlace poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica. Esto se ilustra en la Figura 8 para dos copolímeros de poliolefina a modo de ejemplo. Aunque se requieren al menos dos probabilidades de molécula de enlace ponderadas, resulta beneficioso disponer de muchos más términos de probabilidad a lo largo del intervalo de pesos moleculares para formar la curva ilustrada en la Figura 8. Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se pueden usar al menos cinco probabilidades de molécula de enlace ponderadas, al menos diez probabilidades de molécula de enlace ponderadas, al menos veinticinco probabilidades de molécula de enlace ponderadas, al menos cincuenta probabilidades de molécula de enlace ponderadas o al menos cien probabilidades de molécula de enlace ponderadas. No existe límite superior específico con respecto al número de probabilidades de molécula de enlace ponderadas que se pueden usar con la presente invención. Más probabilidades de molécula de enlace ponderadas proporcionan una curva más suave como se ilustra en la Figura 8.

Para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica, se determina el área bajo la curva respectiva para cada muestra. Por ejemplo, se determinan las áreas bajo las curvas de la Figura 8 para los copolímeros a modo de ejemplo. Las áreas respectivas bajo la curva para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas se correlacionan posteriormente con el valor respectivo de la propiedad física o química o las propiedades de interés. En un aspecto de la presente invención, se multiplica el área bajo la curva por 100 para calcular el parámetro estructural primario 2 (PSP2). En la Figura 8, la muestra polimérica con el pico más elevado tiene un valor de PSP2 de 10,9, mientras que la muestra polimérica con el pico más pequeño tiene un valor de PSP de 9,8. También se pueden establecer correlaciones con una propiedad física o química usando al menos dos muestras de prueba poliméricas con el valor de PSP2.

Aplicando la correlación con las áreas respectivas bajo las curvas de las al menos dos muestras de prueba poliméricas con el área respectiva bajo la curva de la al menos una muestra de ensayo polimérica, se puede determinar el valor de la propiedad física o química de interés para la al menos una muestra de ensayo polimérica. Este método además se ilustra en los siguientes Ejemplos 6-8.

Este método que implica moléculas de enlace se puede usar cuando se preparan las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica usando sistemas catalíticos que son iguales o diferentes. Por ejemplo, este método se puede usar para diferentes familias de resinas de poliolefina producidas con diferentes sistemas catalíticos (tales como cromo, Ziegler-Natta, metaloceno y similares, o sus combinaciones) o con diferentes procesos de producción (tales como suspensión, disolución, fase gas y similares, o sus combinaciones).

Ejemplos

EJEMPLO 1

La Tabla I lista el M_w , densidad compuesta y PENT (horas) medido a 2,4 MPa para siete (7) polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta. Las Figuras 9-15 son el perfil de MWD y la SCBD de estas siete muestras de prueba poliméricas. Estas figuras ilustran los datos medidos y la SCBD ajustada usando una técnica de SEC-FTIR, como se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.632.680 y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° de Serie 10/463.849. Debido a la baja fracción en peso a pesos moleculares muy elevados, con frecuencia resulta difícil medir de forma precisa los valores de SCB a estos pesos moleculares respectivos. La aplicación de la metodología comentada anteriormente relativa a los términos cruzados ponderados de estas siete muestras de prueba dio como resultado las curvas ilustradas en la Figura 16. Las áreas bajo las curvas de la Figura 16 disminuyen desde la resina polimérica de polietileno BM-1 hasta BM-7. La Figura 17 ilustra que existe una correlación lineal intensa entre el valor de Log PENT y PSP1 para estos polímeros. Debido que a no se ha establecido un valor exacto de PENT para el polímero BM-1, no se representó en la Figura 17. De este modo, se podría determinar el valor de PENT de una muestra de ensayo (una muestra experimental o desconocida) procedente de esta familia polimérica bimodal aplicando la correlación de la Figura 17 al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 2

Se produjeron cinco (5) polímeros de polietileno unimodales usando un catalizador basado en cromo. Estos polímeros tenían densidades compuestas dentro del intervalo de aproximadamente 0,948 a aproximadamente 0,950 y M_w dentro del intervalo de aproximadamente 260 a aproximadamente 320 kg/mol. También se proporcionaron el valor de PENT a 2,4 MPa, el perfil de MWD y el valor de SCBD de estas cinco muestras de prueba poliméricas. Aunque no se muestran los datos de perfil de MWD y SCBD, se ejemplifica esta información en las Figuras 9-15 con respecto al Ejemplo 1. La aplicación de la metodología comentada anteriormente con respecto a los términos cruzados ponderados de estas cinco muestras de prueba dio como resultado las curvas ilustradas en la Figura 18. La Figura 19 ilustra que existe una intensa correlación lineal entre el valor de Log PENT y PSP1 para estos polímeros. De este modo, se podría determinar el valor de PENT de una muestra de ensayo para la misma familia polimérica aplicando la correlación de la Figura 19 al valor PSP1 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 3

El Ejemplo 3 usa los mismos polímeros de polietileno bimodales comentados en el Ejemplo 1. La Tabla II lista un peso molecular específico, la fracción en peso a ese peso molecular, los valores de SCB a ese peso molecular, y el valor de PENT (horas) medido a 2,4 MPa para seis (6) polímeros de polietileno bimodales. Se calcularon los términos cruzados ponderados para cada una de estas seis muestras de prueba, dividido entre 100.000 y se representó frente al valor de PENT medido. Incluso con este método de un solo punto (es decir, tomando datos únicamente a un peso molecular, $\text{Log } M = 6,05$), la Figura 20 ilustra que existe una correlación lineal intensa entre valor de Log PENT y el término cruzado ponderado dividido entre 100.000. De este modo, se podría determinar el valor de PENT de la muestra de ensayo procedente de la misma familia polimérica bimodal aplicando la correlación de la Figura 20 a un término cruzado ponderado individual de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 4

La Tabla III lista el valor de PENT predicho a un valor de 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente al valor de PENT medido para una serie de polímeros de polietileno formados usando sistemas catalíticos basados en cromo, de Ziegler-Natta y duales. Estos datos se ilustran de forma gráfica en la Figura 21. Se proporcionaron el perfil de MWD y la SCBD de estas muestras de prueba poliméricas por SEC-FTIR. Aunque no se muestran los datos de perfil de MWD y datos de SCBD, esta información se ejemplifica en las Figuras 9-15 relacionadas con el Ejemplo 1. Se determinaron los términos cruzados ponderados respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD para cada una de las muestras de prueba poliméricas. Se usaron métodos quimiométricos para generar una relación matemática, o correlación, entre los valores de PENT y los términos cruzados ponderados, y posteriormente con PSP1. La relación matemática ilustrada en la Figura 21 era independiente del sistema de catalizador y proceso usado para producir las muestras de prueba poliméricas. De este modo, se podría determinar el valor de PENT de una muestra de ensayo aplicando análisis quimiométrico al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 5

La Tabla IV lista el valor de PENT predicho a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente al valor de PENT medido para una serie de polímeros de polietileno formados usando diferentes sistemas catalíticos. Estos datos se ilustran de forma gráfica en la Figura 22. El perfil de MWD y SCBD de estas muestras de prueba poliméricas se proporcionó por SEC-FTIR. Aunque no se muestra el perfil de MWD y los datos de SCBD, esta información se ejemplifica en las Figuras 9-15 del Ejemplo 1. Se determinaron los términos cruzados ponderados respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD para cada una de las muestras de prueba poliméricas. Se usaron métodos quimiométricos para generar una relación matemática, o correlación, entre los valores de PENT y los términos cruzados ponderados, y posteriormente con PSP1. La relación matemática ilustrada en la Figura 22 era independiente del sistema de catalizador y el proceso usado para producir las muestras de prueba poliméricas. De este modo, se podría determinar el valor de PENT de una muestra de ensayo aplicando análisis quimiométrico al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 6

En este ejemplo, se evaluaron dos familias poliméricas diferentes. Se seleccionan cinco (5) polímeros de polietileno unimodales producidos usando un catalizador basado en cromo. Estos polímeros tuvieron una MWD amplia; el índice de polidispersidad medio para los cinco polímeros fue de aproximadamente 30. Se seleccionan seis (6) polímeros de polietileno producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta. Estos polímeros bimodales tenían un índice de polidispersidad medio de aproximadamente 17. Se proporcionaron el valor de PENT a 2,4 MPa, el perfil de MWD y SCBD de estas once muestras de prueba poliméricas. Aunque el perfil de MWD y los datos de SCBD no se muestran, esta información se ejemplifica en las Figuras 9-15 que se refieren al Ejemplo 1. Se proporcionaron las densidades compuestas y variaban de aproximadamente 0,947 a aproximadamente 0,957 g/ml para las once muestras de prueba poliméricas. La aplicación de la metodología comentada anteriormente relativa a las probabilidades de molécula de enlace ponderadas de estas once muestras de prueba dio como resultado curvas similares a las que se ejemplifican en la Figura 8. Se determinaron las áreas respectivas bajo las curvas y se multiplicaron por 100 para calcular el valor de PSP2 respectivo para cada muestra de prueba. La Figura 23 ilustra que existe una intensa correlación lineal entre el valor de Log PENT y PSP2 para estos polímeros, independientemente del sistema de catalizador usado para producir las muestras de prueba poliméricas. De este modo, el valor de PENT de una muestra de ensayo polimérica producida usando un catalizador similar o diferente se podría determinar aplicando la correlación de la Figura 23 al valor de PSP2 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 7

En este ejemplo, se evaluaron tres familias poliméricas diferentes: polímeros de polietileno unimodales usando un catalizador basado en cromo y polímeros producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta, y polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta. Se proporcionaron el valor de SP-NCTL, el perfil de MWD y la SCBD de estas quince (15) muestras de prueba poliméricas. Aunque no se muestran el perfil de MWD y los datos de SCBD, esta información se ejemplifica en las Figuras 9-15 relativas al Ejemplo 1. Se

proporcionaron las densidades compuestas y variaban de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,96 g/ml para las quince muestras de prueba poliméricas. La aplicación de la metodología comentada anteriormente a las probabilidades de molécula de enlace ponderadas de estas once muestras de prueba dio como resultado curvas similares a las que se ejemplifican en la Figura 8. Se determinaron las áreas respectivas bajo las curvas y se multiplicaron por 100 para calcular el valor respectivo de PSP2 para cada muestra de prueba. La Figura 24 ilustra que existe una intensa correlación lineal entre el valor de Log SP-NCTL y PSP2 para estos copolímeros, independientemente del sistema de catalizador usado para producir la muestra de prueba polimérica. Además, estos polímeros abarcaron un intervalo grande de densidad compuesta. De este modo, se podría determinar el valor de SP-NCTL de una muestra de ensayo polimérica producida usando sistemas catalíticos similares o diferentes, aplicando la correlación de la Figura 24 al valor de PSP2 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO 8

En este ejemplo, se evaluaron cinco familias poliméricas diferentes: polímeros de polietileno unimodales producidos usando un catalizador basado en cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno; y polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno. Las aplicaciones típicas de estas resinas poliméricas incluyen, aunque sin limitación, moldeo por soplado, tuberías, geomembranas y aplicaciones de película. Se proporcionaron el valor de NDR, el perfil de MWD y SCBD de estas treinta y ocho (38) muestras de prueba poliméricas. Aunque no se muestran los datos de perfil de MWD y la SCBD, esta información se ejemplifica en las Figuras 9-15 relativas al Ejemplo 1. Se proporcionaron las densidades compuestas y variaban de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/ml para las treinta y ocho (38) muestras de prueba poliméricas. La aplicación de la metodología comentada anteriormente con respecto a las probabilidades de molécula de enlace ponderadas de estas treinta y ocho muestras de prueba dio como resultado curvas similares a las ejemplificadas en la Figura 8. Se determinaron las áreas respectivas bajo las curvas y se multiplicaron por 100 para calcular el valor respectivo de PSP2 para cada muestra de prueba. La Figura 25 ilustra que existe una intensa correlación lineal entre el valor de NDR y PSP2 para estos polímeros, independientemente del sistema de catalizador usado para producir las muestras de prueba poliméricas. Además, estos polímeros abarcaban un intervalo grande de densidad compuesta y se usan en una amplia gama de aplicaciones de uso final. De este modo, se podría determinar el valor de NDR de una muestra de ensayo polimérica producida usando sistemas catalíticos similares o diferentes aplicando la correlación de la Figura 25 al valor de PSP2 de la muestra de ensayo.

EJEMPLO COMPARATIVO 9

El Ejemplo 1 usa los mismos polímeros de polietileno bimodales comentados en el Ejemplo 1. La Tabla V lista un peso molecular específico, la fracción en peso a ese peso molecular, la densidad compuesta y el valor medido de PENT (horas) a 2,4 MPa para seis (6) polímeros de polietileno bimodales. Se determinaron los valores de $2L_c + L_a$ y se calcularon las probabilidades de molécula de enlace ponderadas para cada una de estas seis muestras de prueba. Se representó el valor de Log PENT frente a las probabilidades de molécula de enlace ponderadas, como se muestra en la Figura 26. Incluso con este método de un solo punto (es decir, tomando datos únicamente a un peso molecular, $\text{Log } M = 5,7$), la Figura 26 ilustra que existe una intensa correlación lineal entre el valor de Log PENT y la probabilidad de molécula de enlace ponderada. De este modo, se podría determinar el valor de PENT de una muestra de ensayo a partir de la misma familia polimérica bimodal aplicando la correlación de la Figura 26 a una probabilidad de molécula de enlace ponderada individual de la muestra de ensayo.

Tabla I. Datos de polímero de polietileno bimodal

Resina	Mw (kg/mol)	Densidad (g/cm ³)	PENT (h) (2,4 MPa)
BM-1	320	0,947	> 6000
BM-2	290	0,949	3028
BM-3	291	0,951	1046,5
BM-4	270	0,951	625,5
BM-5	260	0,953	406
BM-6	228	0,954	36,5
BM-7	193	0,959	3

ES 2 536 766 T3

Tabla II. Datos de polímero de polietileno bimodal a un peso molecular individual

Resina	Log M	dW/dLogM	SCB	PENT(h) @ 2,4 MPa
BM-2	6,05	0,201	2,96	3028
BM-3	6,05	0,197	2,76	1046
BM-4	6,05	0,174	2,65	625
BM-5	6,05	0,166	2,65	406
BM-6	6,05	0,146	2,63	36
BM-7	6,05	0,122	2,61	3

Tabla III. PENT (h) predicho usando Análisis Quimiométrico frente a PENT (h) medido.

5

	PENT medido	PENT predicho
CrO-1	1	8
CrO-1	2	8
CrO-1	5	7
CrO-1	10	6
DCE-1	36	167
DCE-1	36	167
DCE-1	36	167
CrO-2	379	443
CrO-2	379	241
CrO-2	379	415
CrO-3	508	142
CrO-3	508	591
CrO-4	838	812
CrO-5	1400	1415
CrO-6	1872	2330
BM-1	2000	1791
BM-2	2000	2316
CrO-7	3000	2468
DCE-2	3000	3136
DCE-3	3500	3376
DCE-3	3500	3376

Tabla IV. PENT predicho (h) usando Análisis Quimiométrico frente a PENT medido (h).

	PENT medido (h)	PENT predicho (h)
BM-A	3028	3034
BM-B	2877	3109
BM-C	3172	2963
BM-D	1047	1001
BM-E	1047	1001
BM-F	1047	1001
BM-G	37	192
BM-H	35	192
BM-I	38	192
BM-J	406	469
BM-K	386	474
BM-L	425	465
BM-M	3	-184

ES 2 536 766 T3

	PENT medido (h)	PENT predicho (h)
BM-N	3	-184
BM-O	3	-184
CR-A	77	97
CR-B	69	100
CR-C	84	93
CR-D	374	483
CR-E	337	499
CR-F	411	466
CR-G	506	590
CR-H	455	615
CR-I	556	564
CR-J	839	691
CR-K	755	729
CR-L	923	652
CR-M	1395	1344
CR-N	1255	1413
CR-O	1534	1274

Tabla V. Datos de polímero de polietileno bimodal a un peso molecular individual.

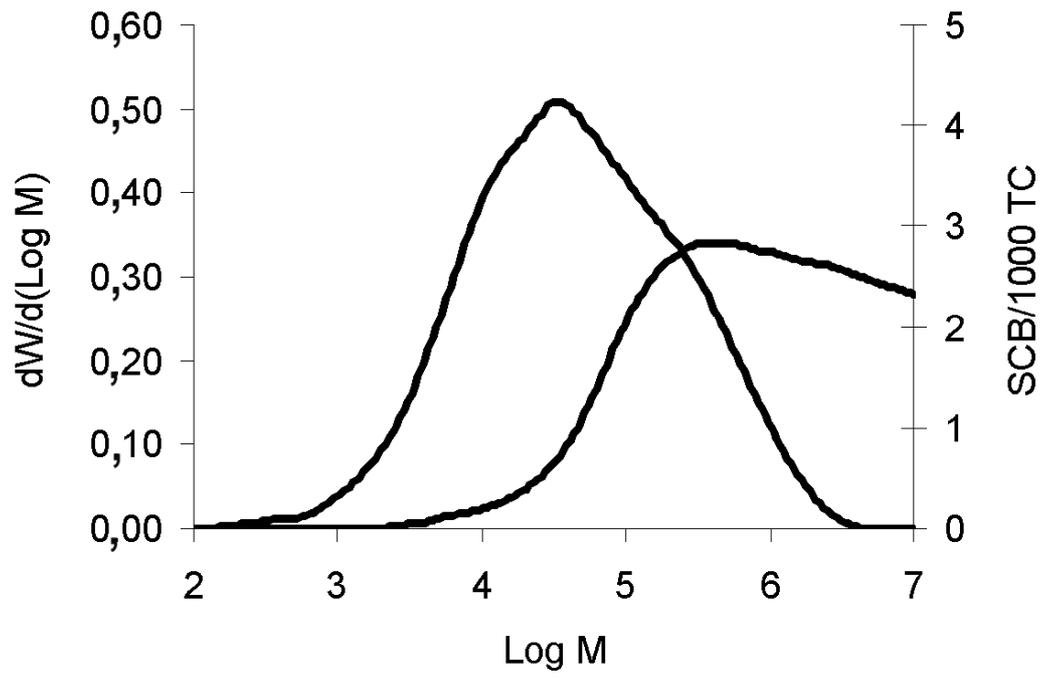
Resina	Log M	dW/dLogM	Densidad	PENT(h) @ 2,4 MPa
BM-2	5,7	0,350	0,9493	3028
BM-3	5,7	0,336	0,9509	1046
BM-4	5,7	0,317	0,9514	625
BM-5	5,7	0,303	0,9527	406
BM-6	5,7	0,268	0,9544	36
BM-7	5,7	0,227	0,9594	3

REIVINDICACIONES

1. Un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno, teniendo la al menos una muestra de ensayo polimérica un perfil de distribución de peso molecular (MWD) y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) que comprende:
- 5 a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- 10 b) determinar al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término cruzado ponderado como el producto de multiplicación de:
- 15 (1) el peso molecular respectivo;
- (2) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y
- (3) el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo;
- c) representar cada término cruzado ponderado frente al logaritmo del peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno;
- 20 d) determinar el área respectiva bajo cada curva de la etapa c);
- e) correlacionar las áreas respectivas para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas de la etapa d) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y
- f) aplicar la correlación de la etapa e) al área respectiva de la al menos una muestra de ensayo de polietileno para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno, donde el perfil de MWD y la SCBD se determinan por análisis SEC-FTIR.
- 25
2. El método de la reivindicación 1, en el que el área bajo la curva de la etapa d) se divide por 100.000 para calcular el parámetro estructural primario 1 (PSP1).
- 30
3. Un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo de polietileno, teniendo la al menos una muestra de ensayo de polietileno un perfil de MWD y una SCBD, que comprende:
- 35 a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- b) determinar al menos dos términos cruzados ponderados a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y el valor de SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término cruzado ponderado como el producto de multiplicación de:
- 40 (1) el peso molecular respectivo;
- (2) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y
- (3) el número de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono al peso molecular respectivo;
- 45 c) por análisis quimiométrico, definir una relación matemática entre los valores de la propiedad física o química respectiva y los términos cruzados ponderados para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas;
- y
- d) aplicar la relación matemática de la etapa c) a los términos cruzados ponderados respectivos de la etapa b) para la al menos una muestra de ensayo de polietileno para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo de polietileno.
- 50
4. Un método de determinación de un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra de ensayo polimérica, teniendo la al menos una muestra de ensayo de polietileno una densidad compuesta, un perfil de distribución de peso molecular (MWD) y una distribución de ramificación de cadena corta (SCBD), que comprende:
- 55 a) proporcionar al menos dos muestras de prueba poliméricas, teniendo cada muestra de prueba una densidad compuesta, un perfil de MWD, una SCBD y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- b) determinar al menos dos términos de densidad a los pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y SCBD, para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno, determinándose cada término de densidad usando la densidad compuesta, el perfil de MWD y la SCBD, en el que el perfil de MWD y la SCBD se determinan por análisis SEC-FTIR;
- 60 c) determinar una temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad de la etapa b);
- d) determinar una probabilidad respectiva para la formación de la molécula de enlace a partir de cada temperatura de fusión de la etapa c);
- 65 e) determinar una probabilidad respectiva de molécula de enlace ponderada, determinándose cada probabilidad de molécula de enlace ponderada como el producto de multiplicación de:

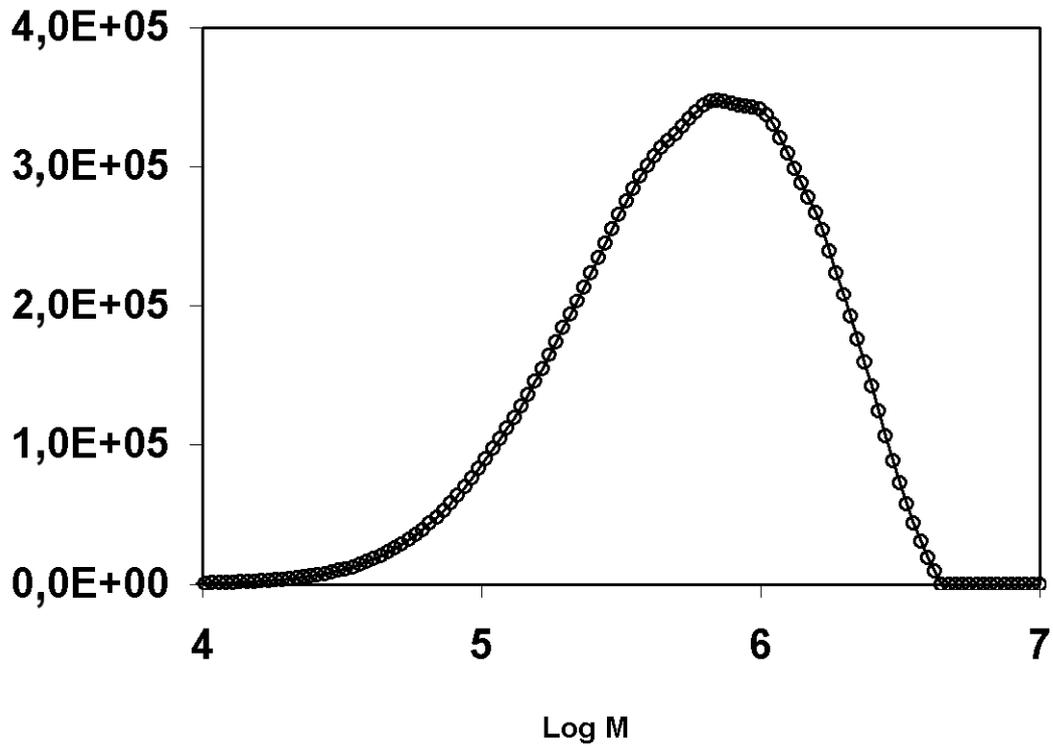
- (1) la fracción en peso al peso molecular respectivo; y
 (2) la probabilidad de formación de la molécula de enlace en la etapa d) al peso molecular respectivo;
- 5 f) representar cada probabilidad de molécula de enlace ponderada frente al logaritmo del peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno;
- g) determinar el área respectiva bajo cada curva de la etapa f);
- h) correlacionar las áreas respectivas para cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas de la etapa g) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y
- 10 i) aplicar la correlación de la etapa h) al área respectiva de la al menos una muestra de ensayo polimérica para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra de ensayo polimérica.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 4, en el que la propiedad física o química es un valor PENT a 2,4 MPa o a 3,8 MPa.
- 15 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 4 en el que la propiedad física o química es Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (ESCR).
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 o 4, en el que la propiedad física o química es Carga de Tracción Constante En Probeta Entallada en un Único Punto (SP-NCTL), Ensayo en Conducto Entallado (NPT), Ensayo de Deformación Permanente por Fatiga en Probeta Completamente Entallada (FNCT) o una Proporción de Estiramiento Natural (NDR).
- 20 8. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que se proporciona menos de aproximadamente 1 gramo de cada una de las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo de polietileno para el análisis.
- 25 9. El método de la reivindicación 3 o 4, en el que se preparan las al menos dos muestras de prueba poliméricas y la al menos una muestra de ensayo polimérica usando sistemas catalíticos que son iguales o diferentes.
- 30 10. El método de la reivindicación 4, en el que el área bajo la curva de la etapa g) se multiplica por 100 para calcular el parámetro estructural primario 2 (PSP2).
11. El método de la reivindicación 4, en el que cada término de densidad de la etapa b) se determina usando una correlación empírica entre densidad compuesta y peso molecular, y un factor de corrección basado en un cambio en la densidad compuesta dividido por el número medio de ramificaciones de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono en la SCBD.
- 35 12. El método de la reivindicación 4, en el que cada temperatura de fusión de la etapa c) se determina usando una correlación empírica de la temperatura de fusión con la densidad.
- 40 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el polietileno es un homopolímero de polietileno o un copolímero de polietileno.

1/26



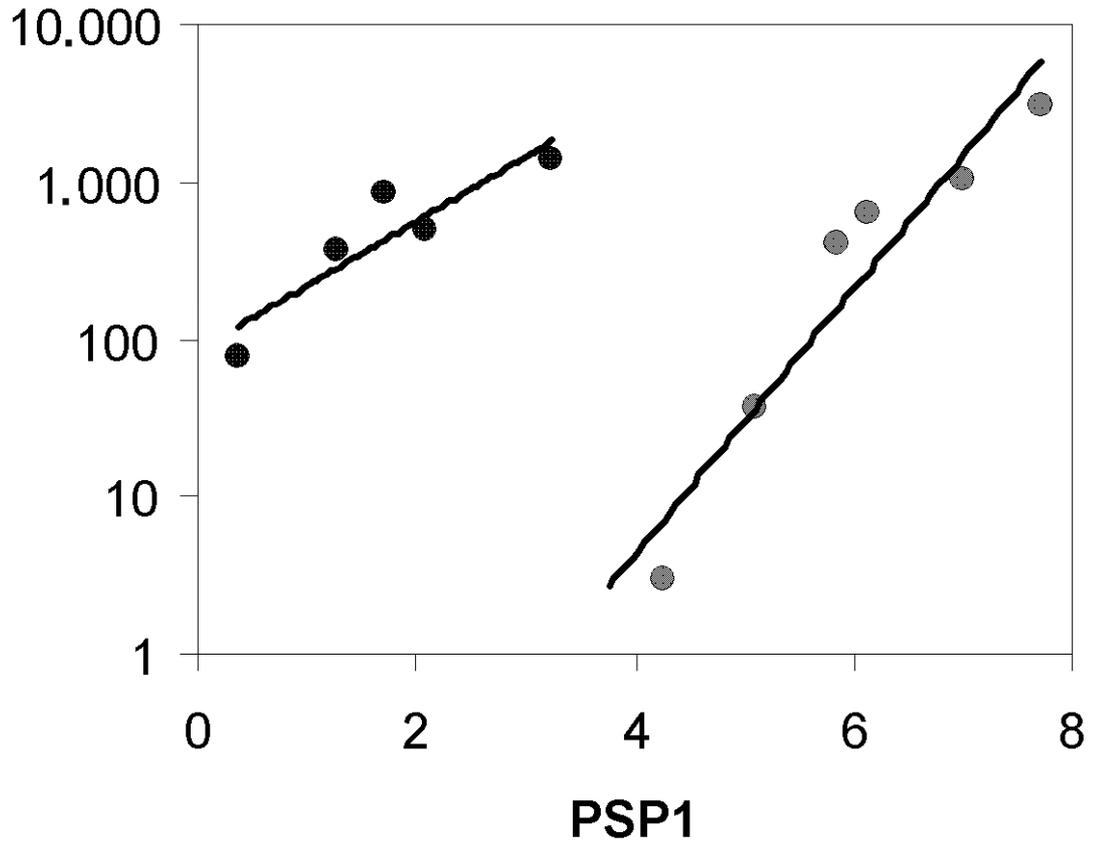
2/26

$M * dW/dLog M * SCB$



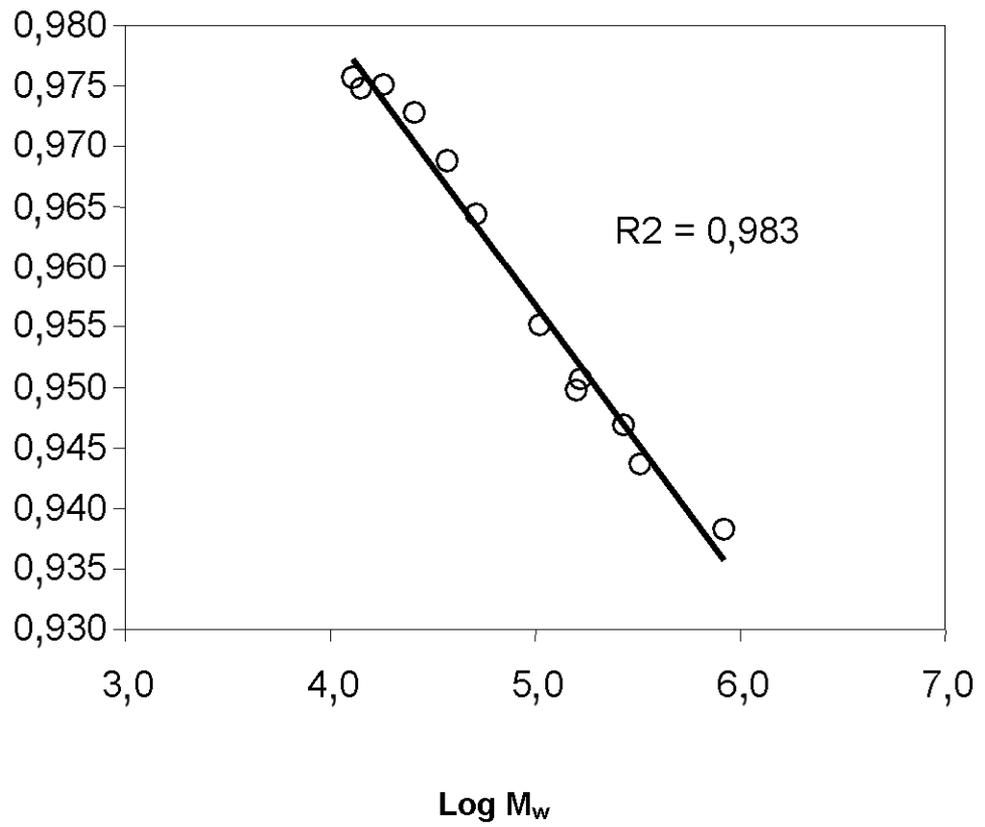
3/26

Log PENT (h) a 2,4 MPa

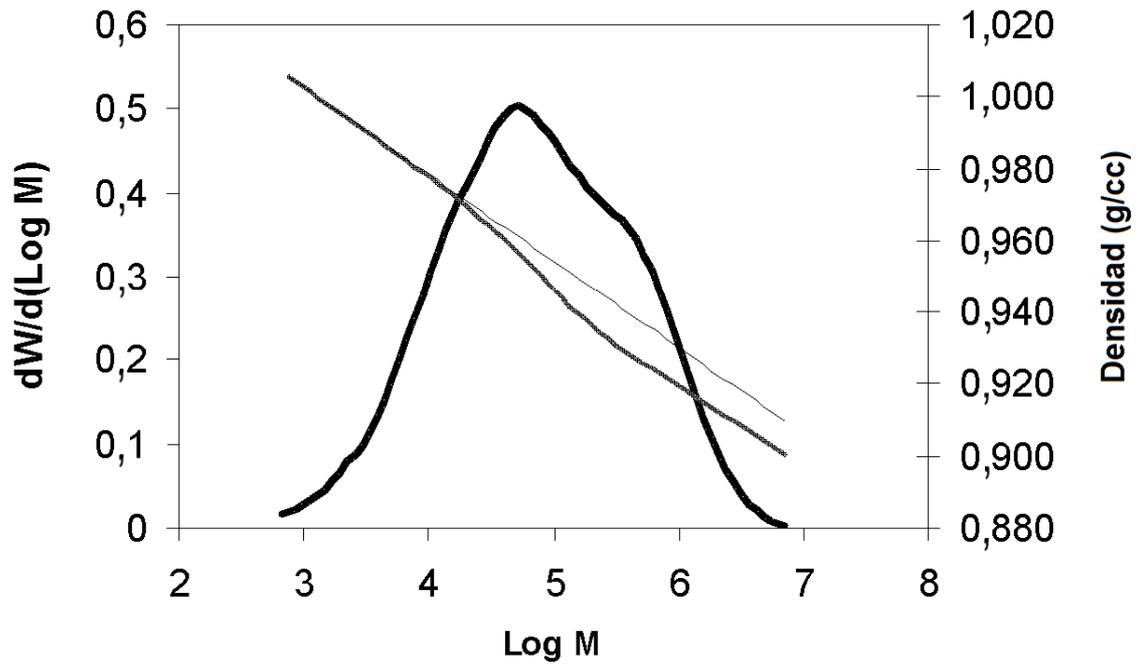


4/26

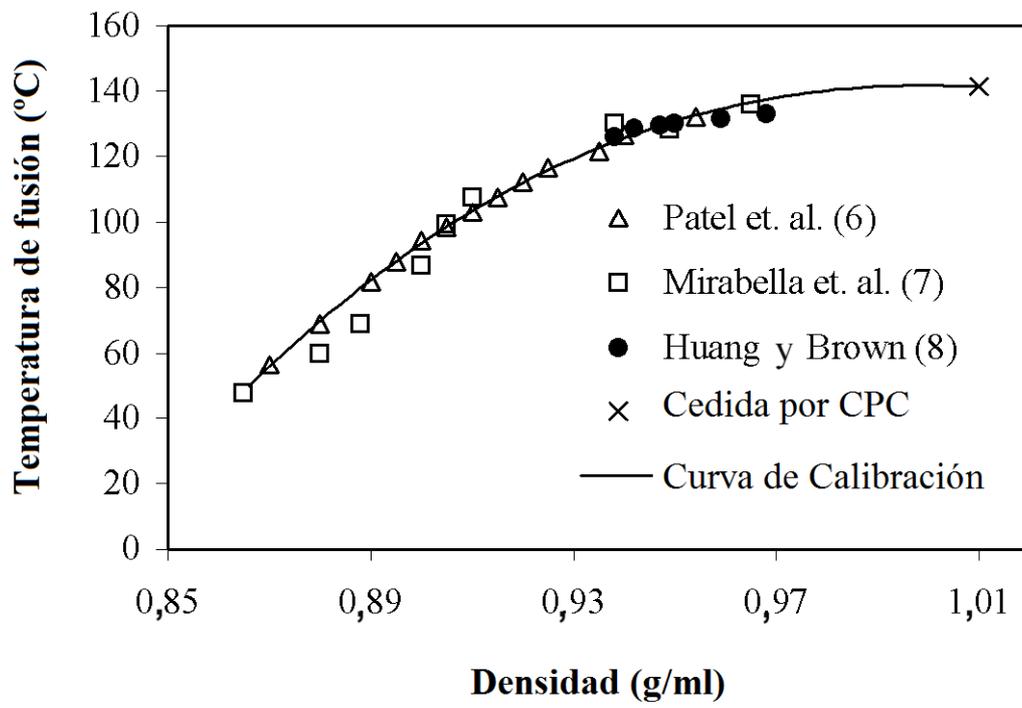
Densidad (g/ml)



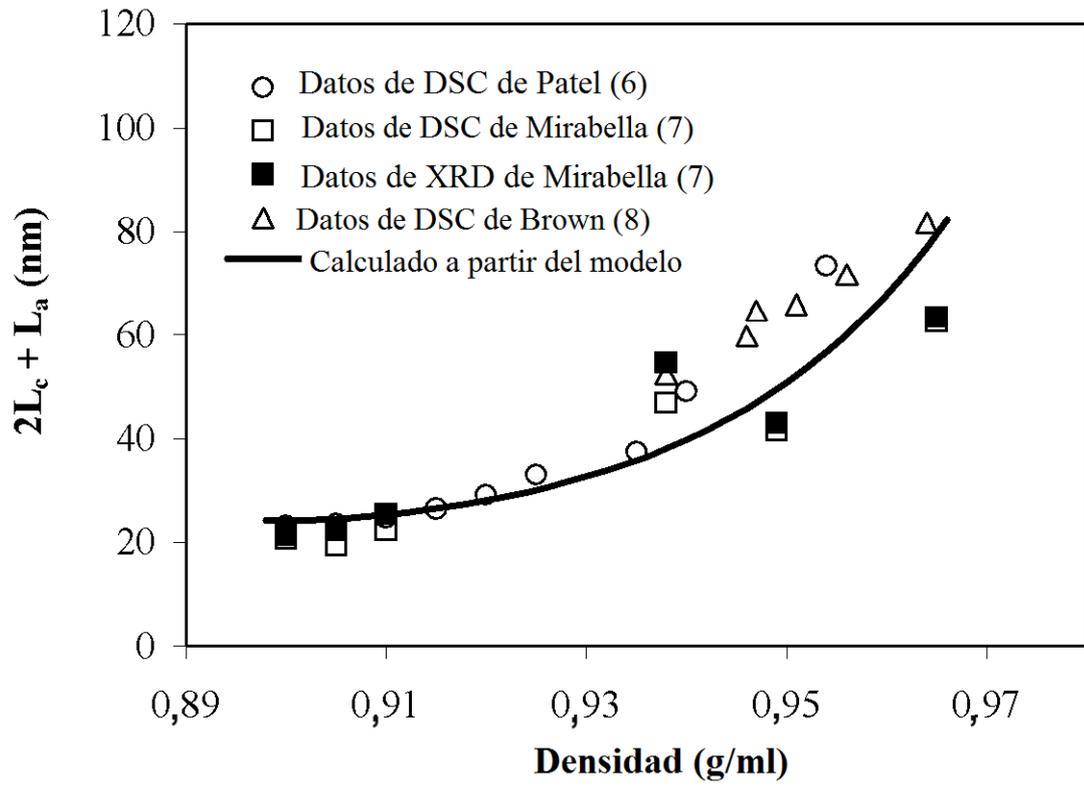
5/26



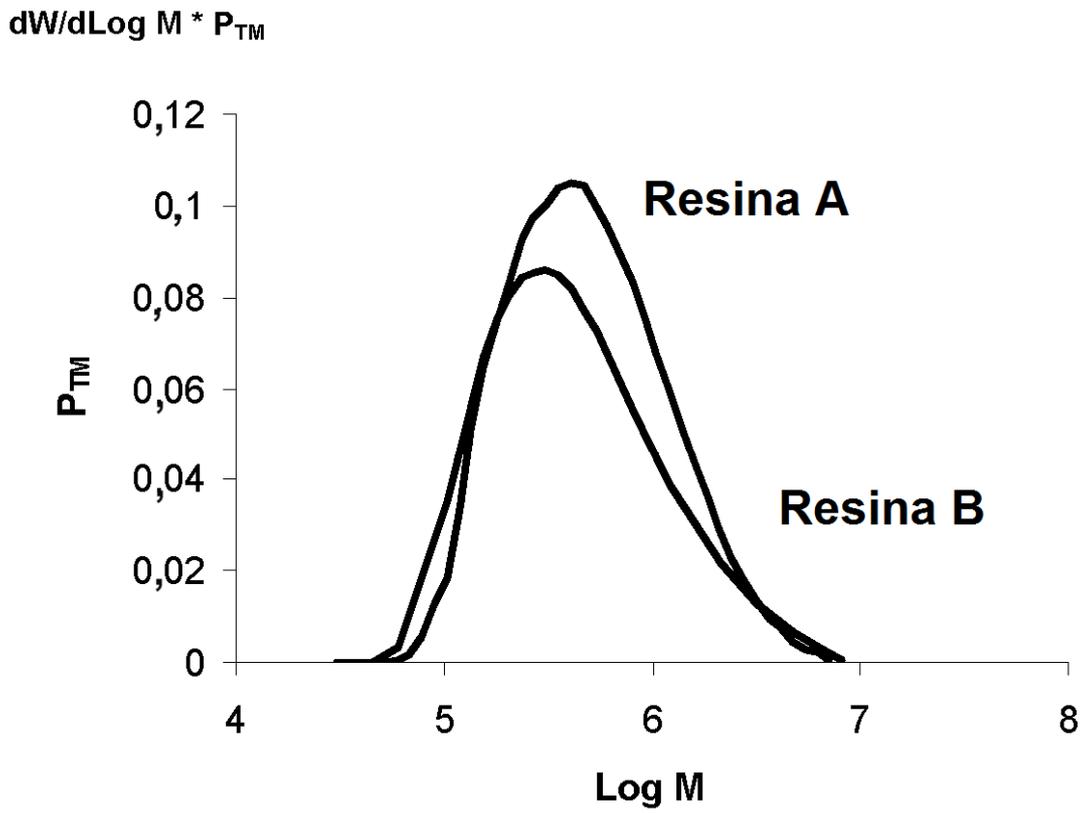
6/26



7/26



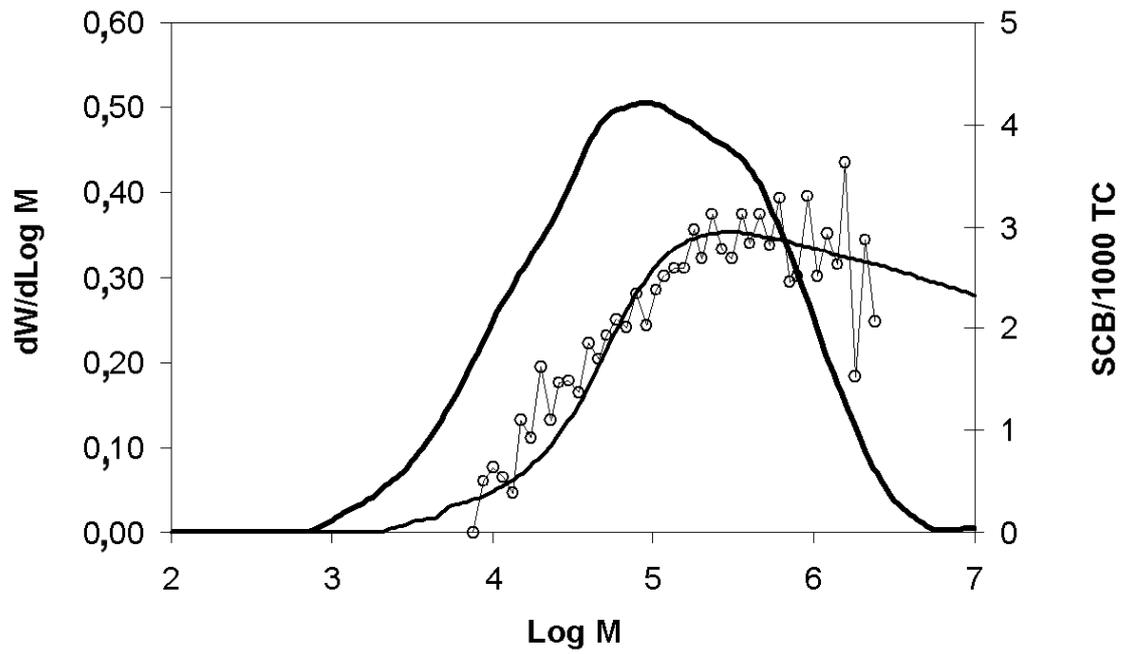
8/26



NO SE DEBE MARCAR EL EJE Y COMO P_{TM}

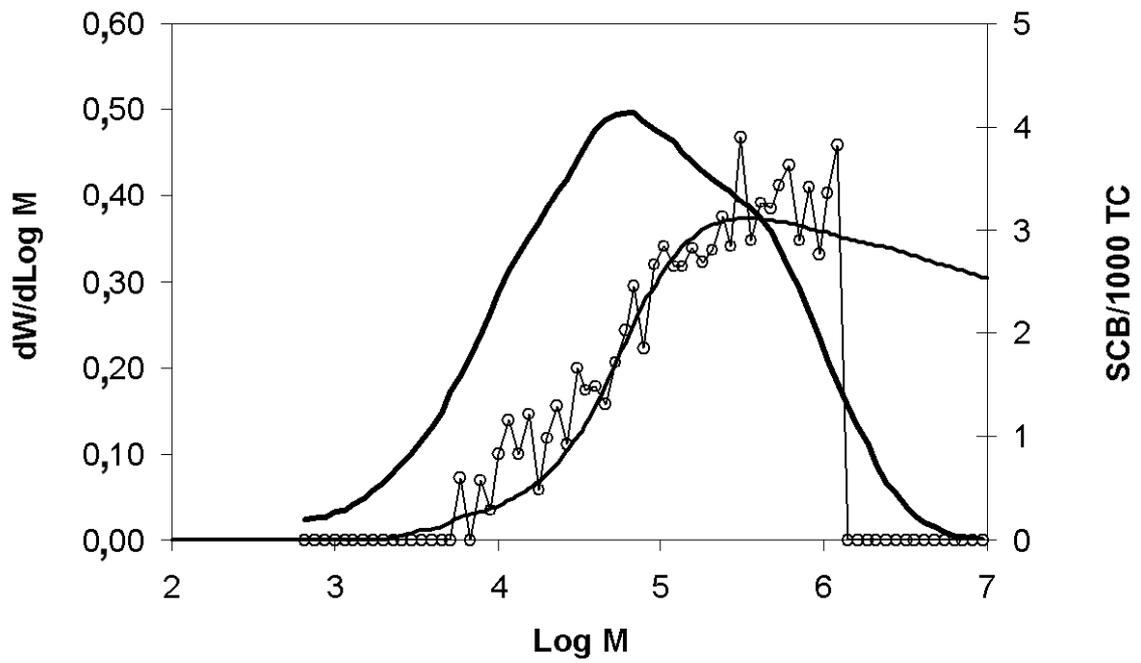
9/26

BM-1



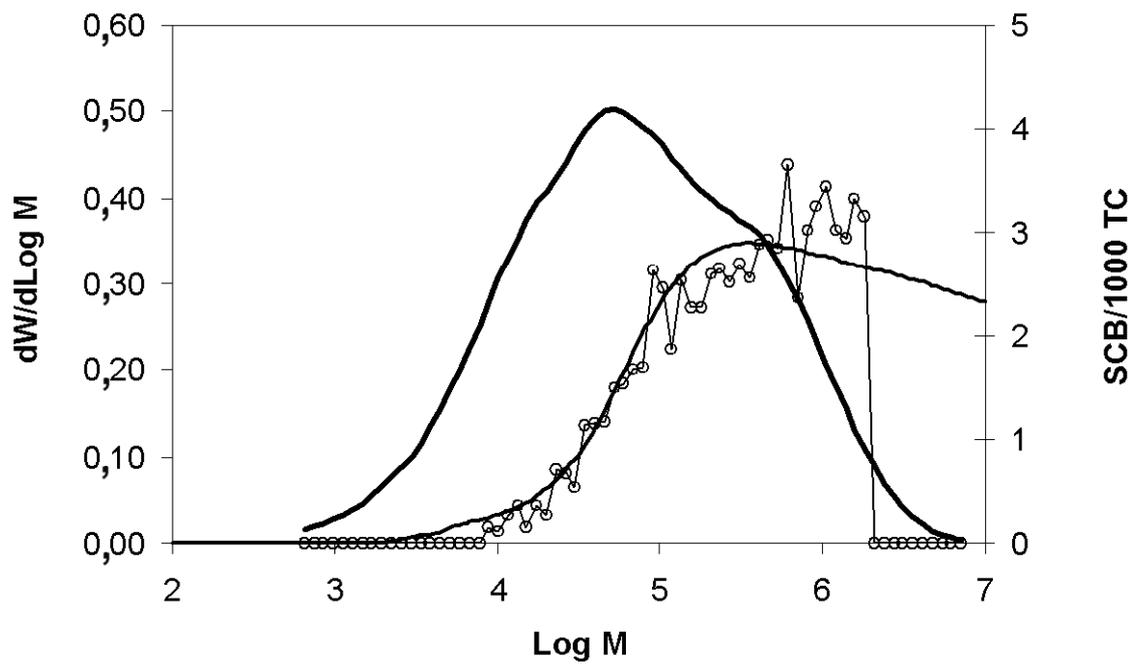
10/26

BM-2



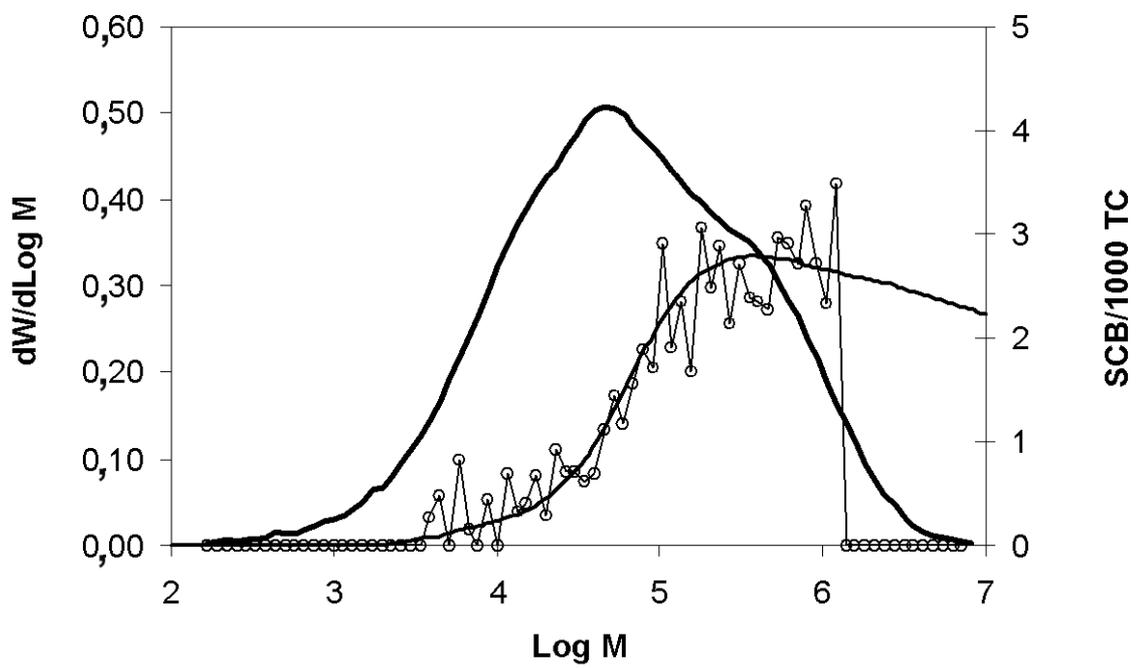
11/26

BM-3



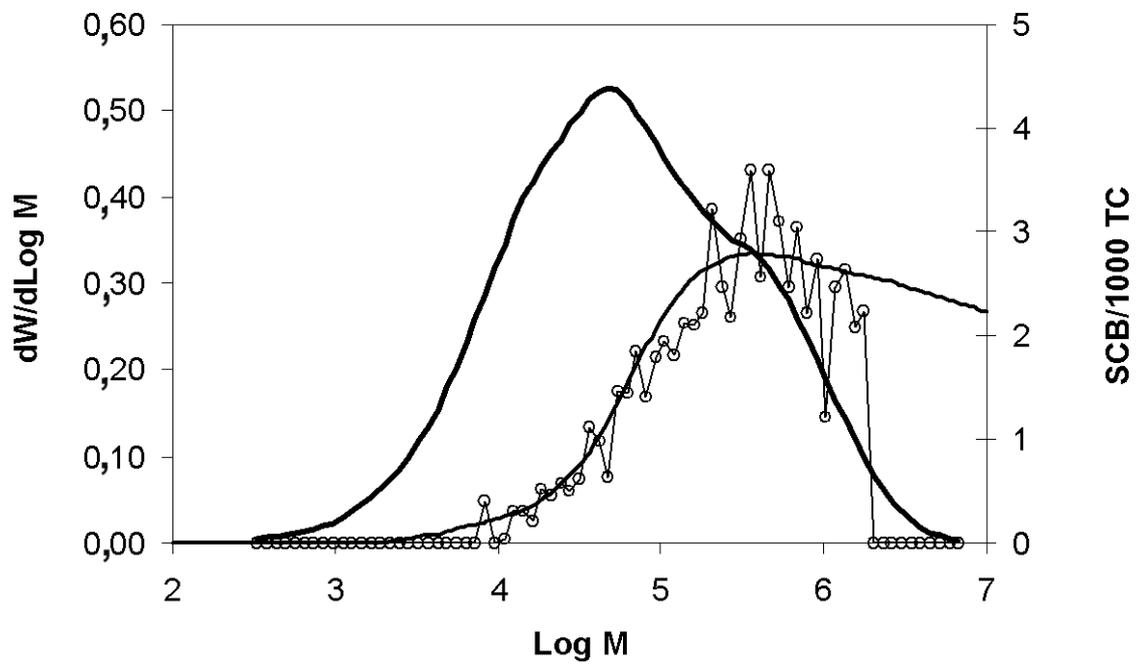
12/26

BM-4



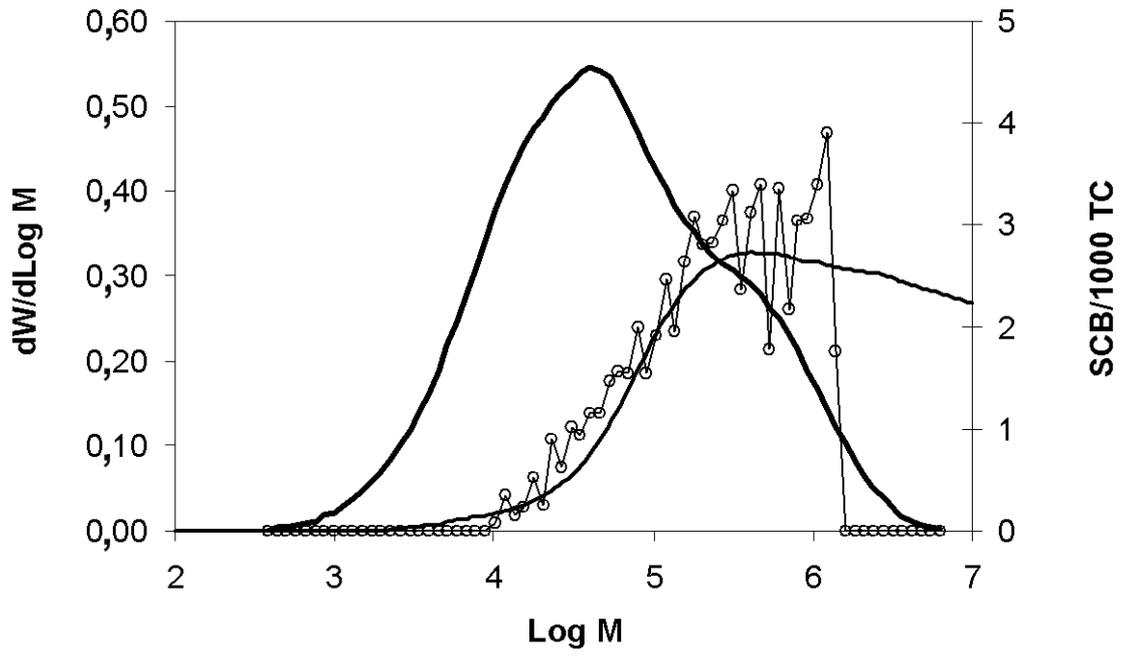
13/26

BM-5



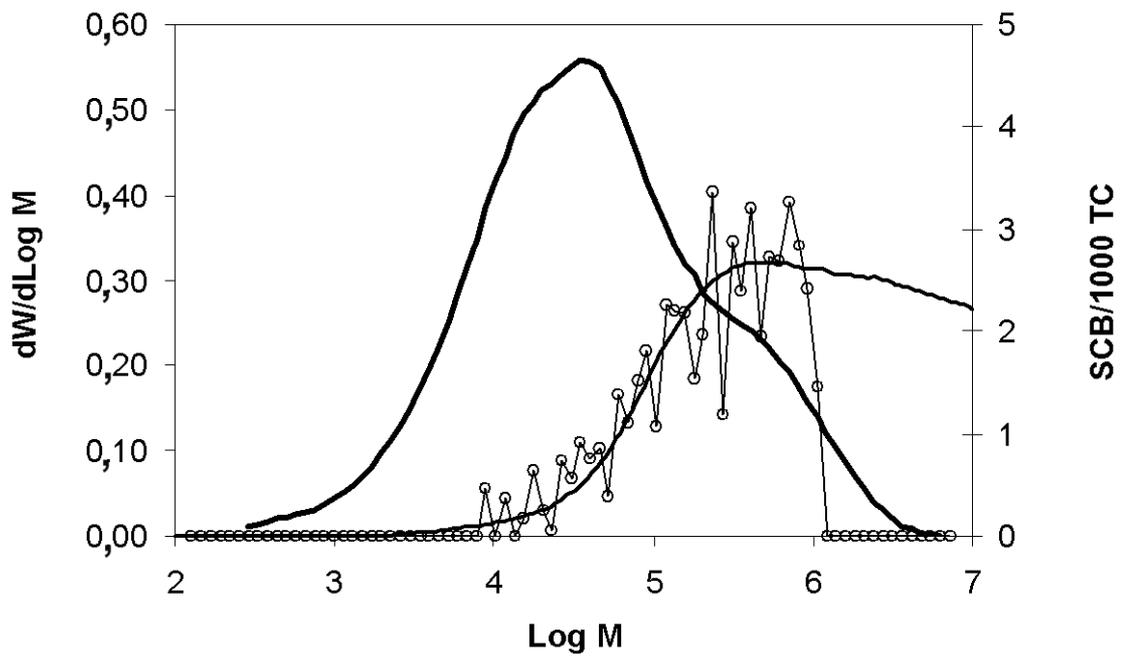
14/26

BM-6



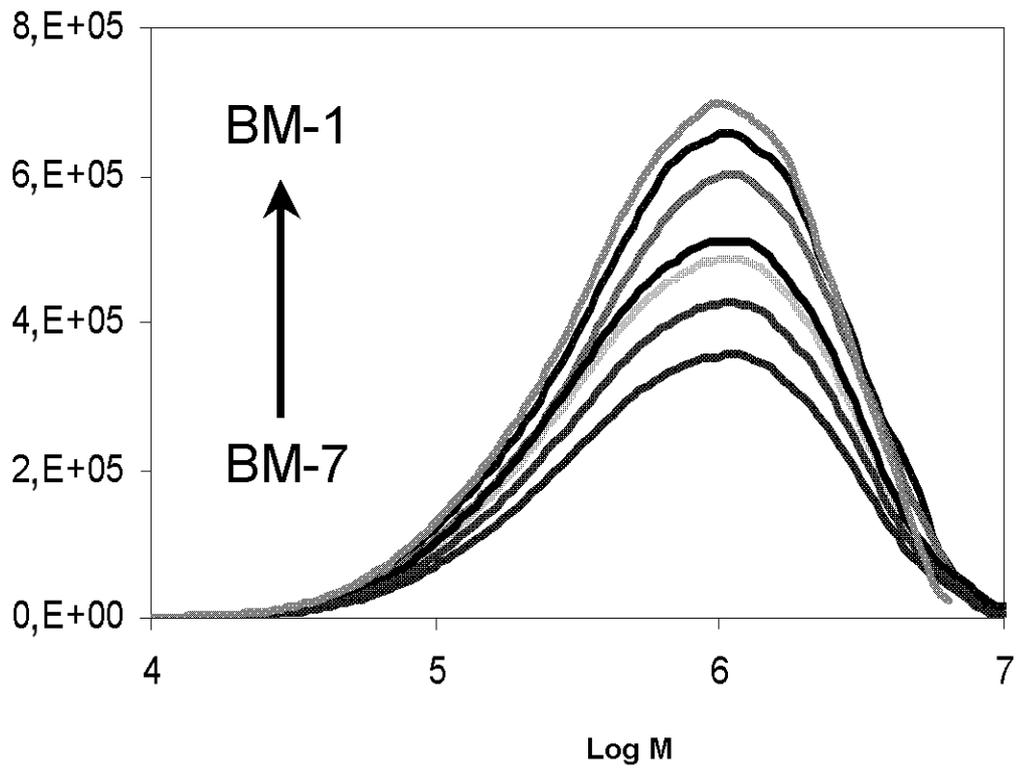
15/26

BM-7



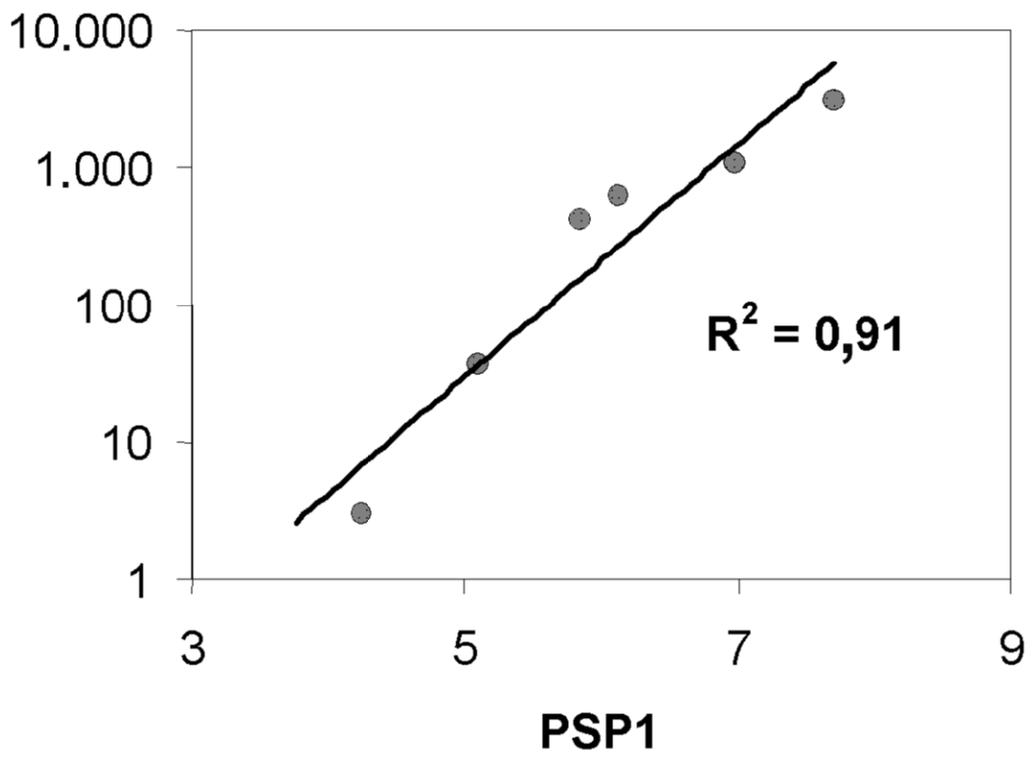
16/26

$M * dW/dLog M * SCB$



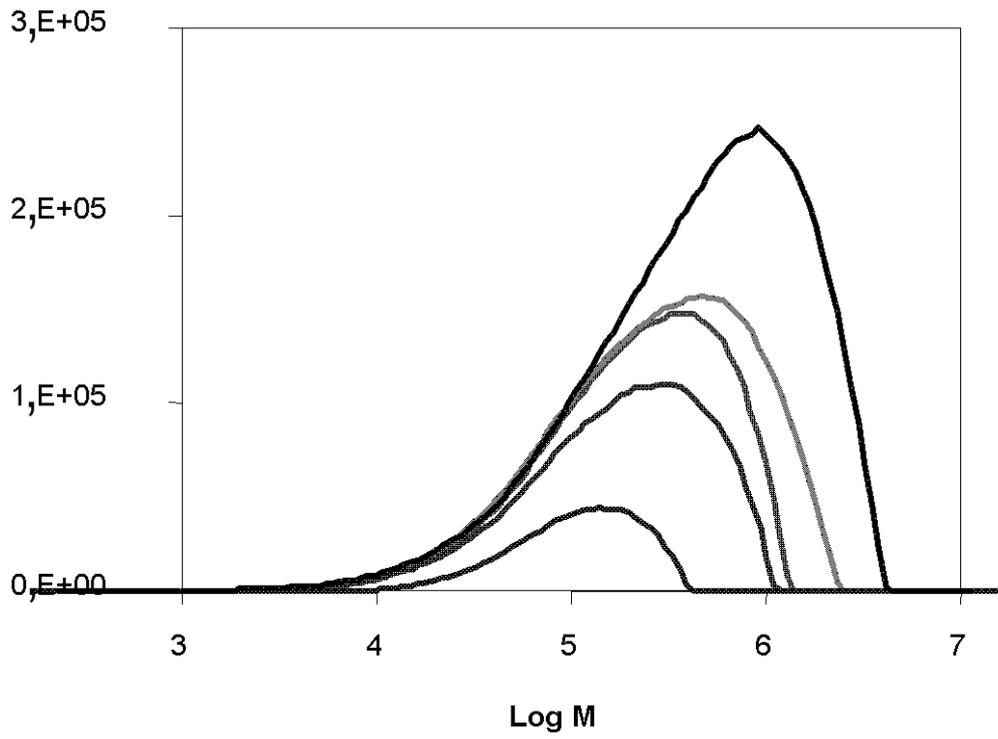
17/26

Log PENT (h) a 2,4 MPa



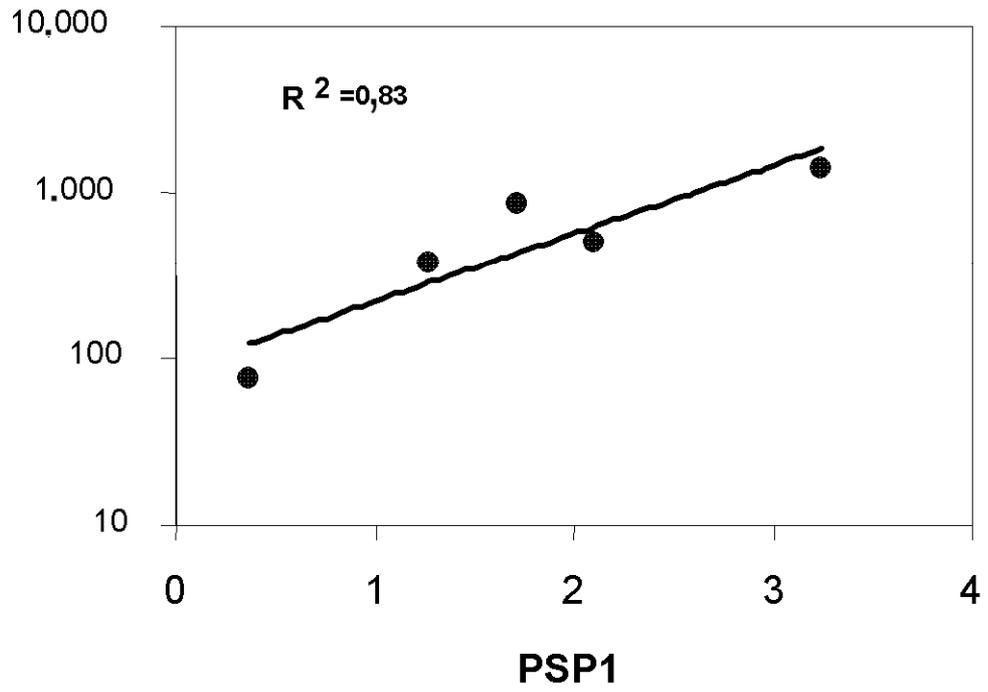
18/26

$M * dW/dLog M * SCB$

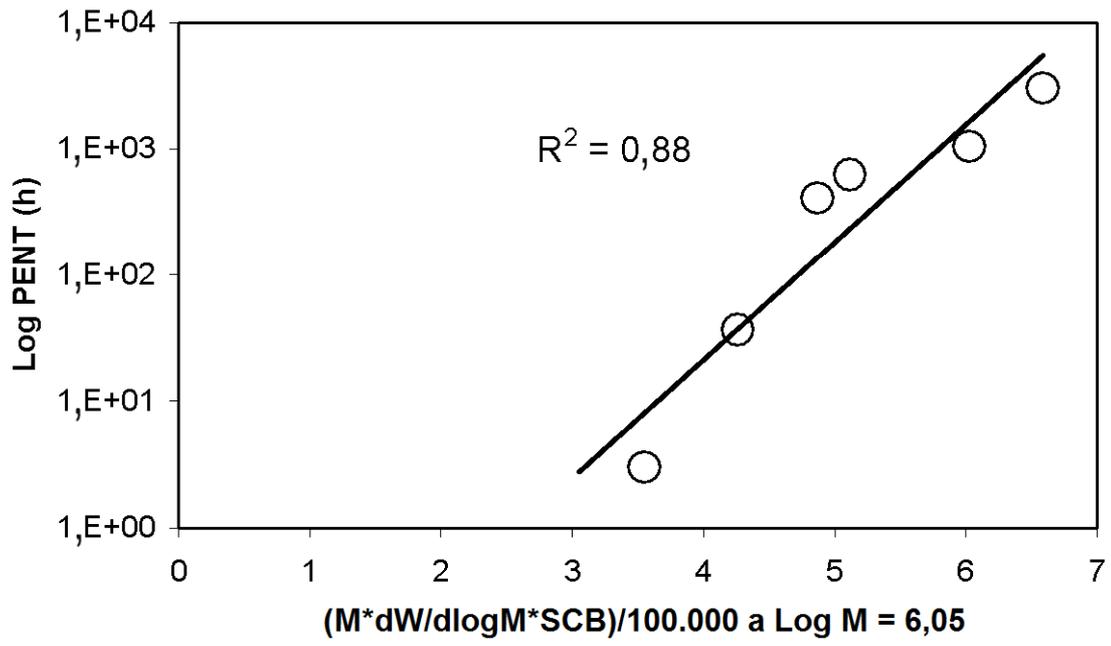


19/26

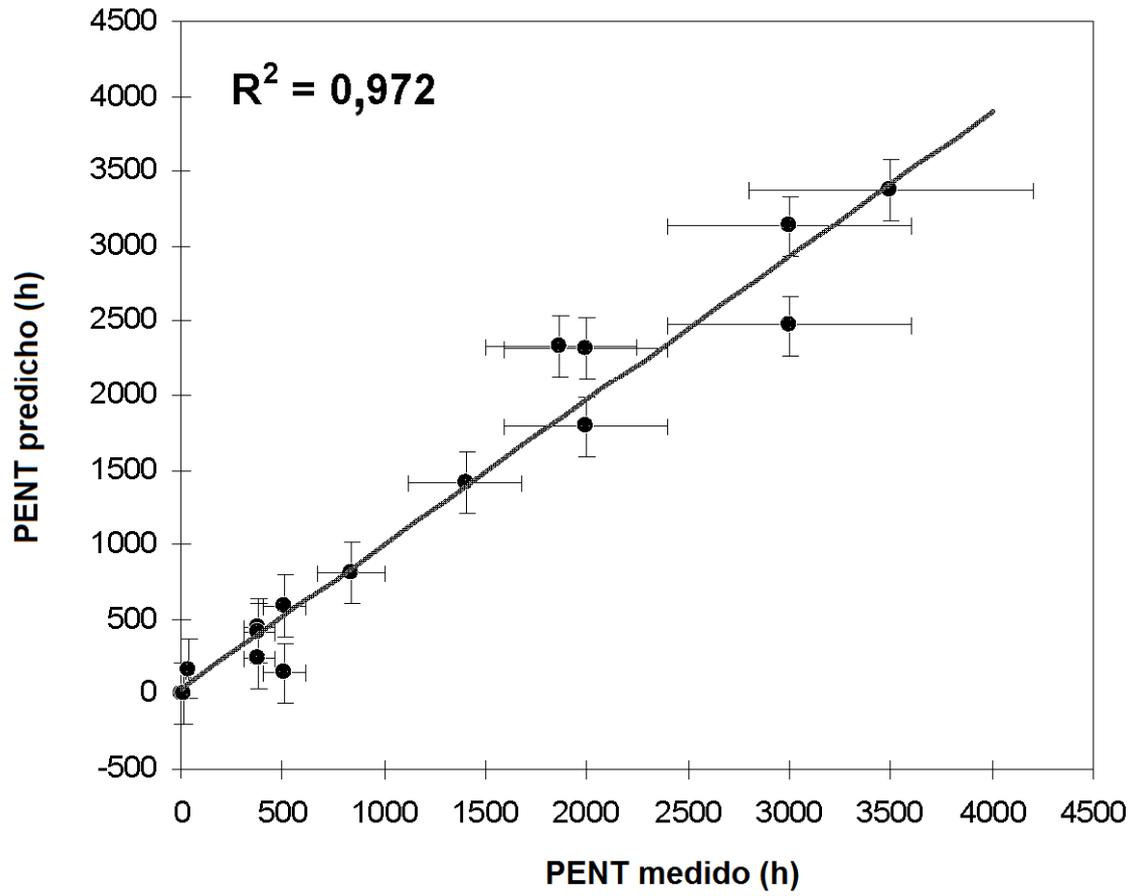
Log PENT (h) a 2,4 MPa



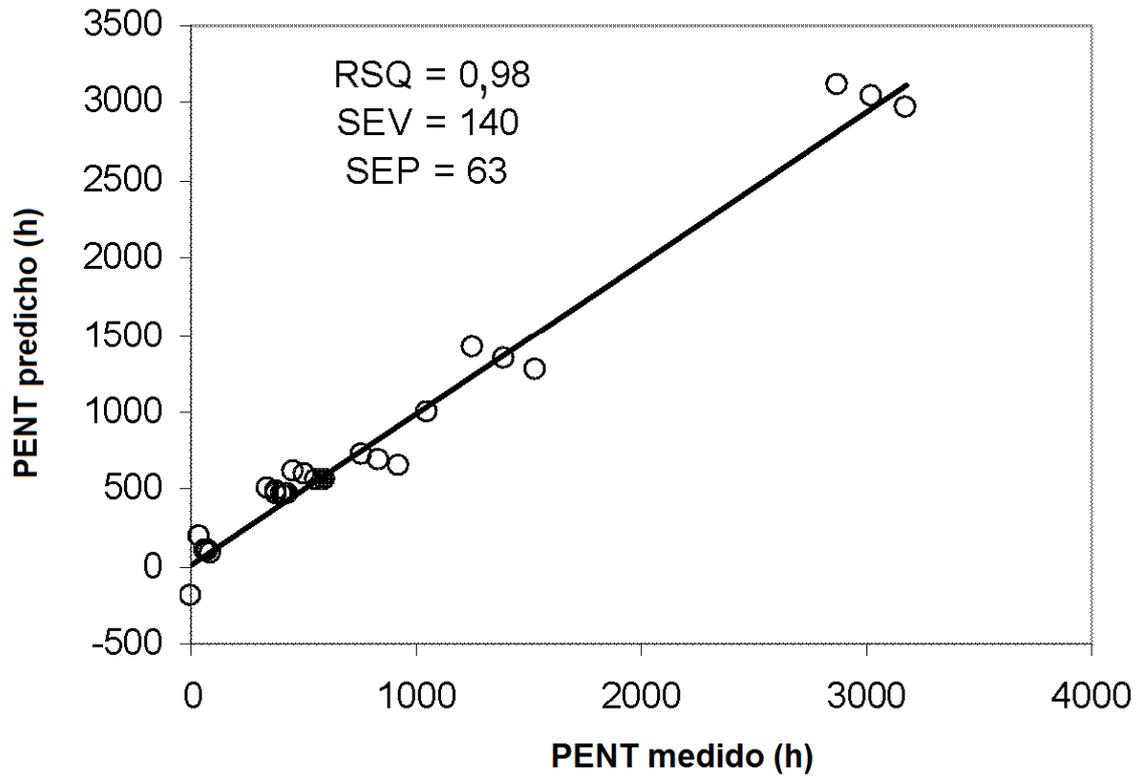
20/26



21/26

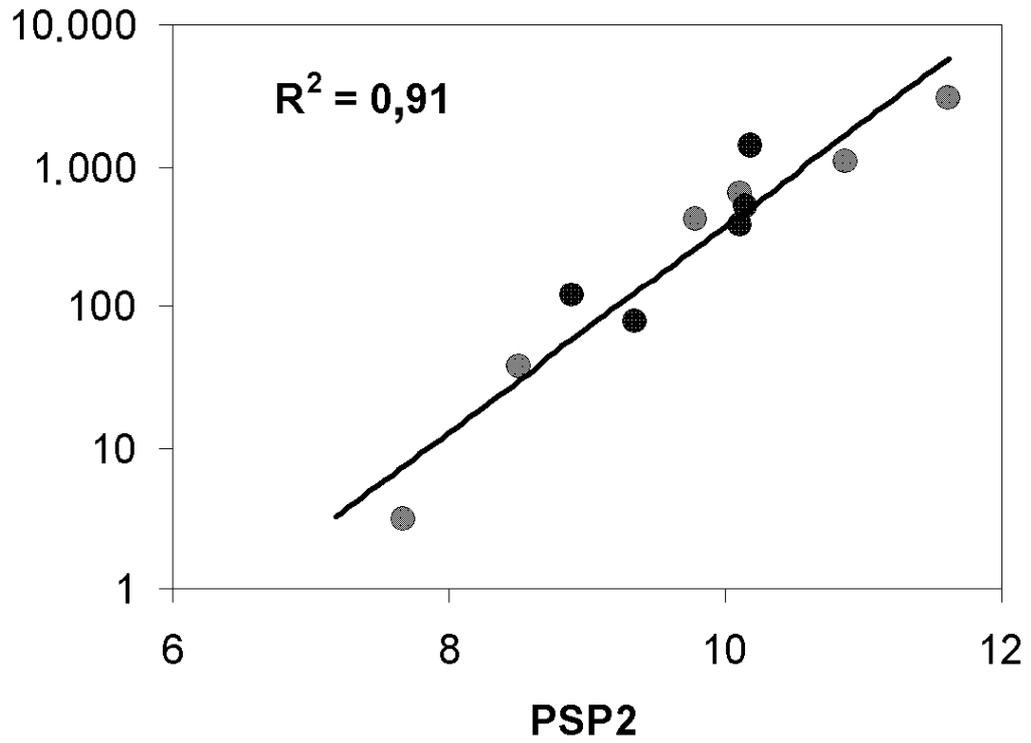


22/26



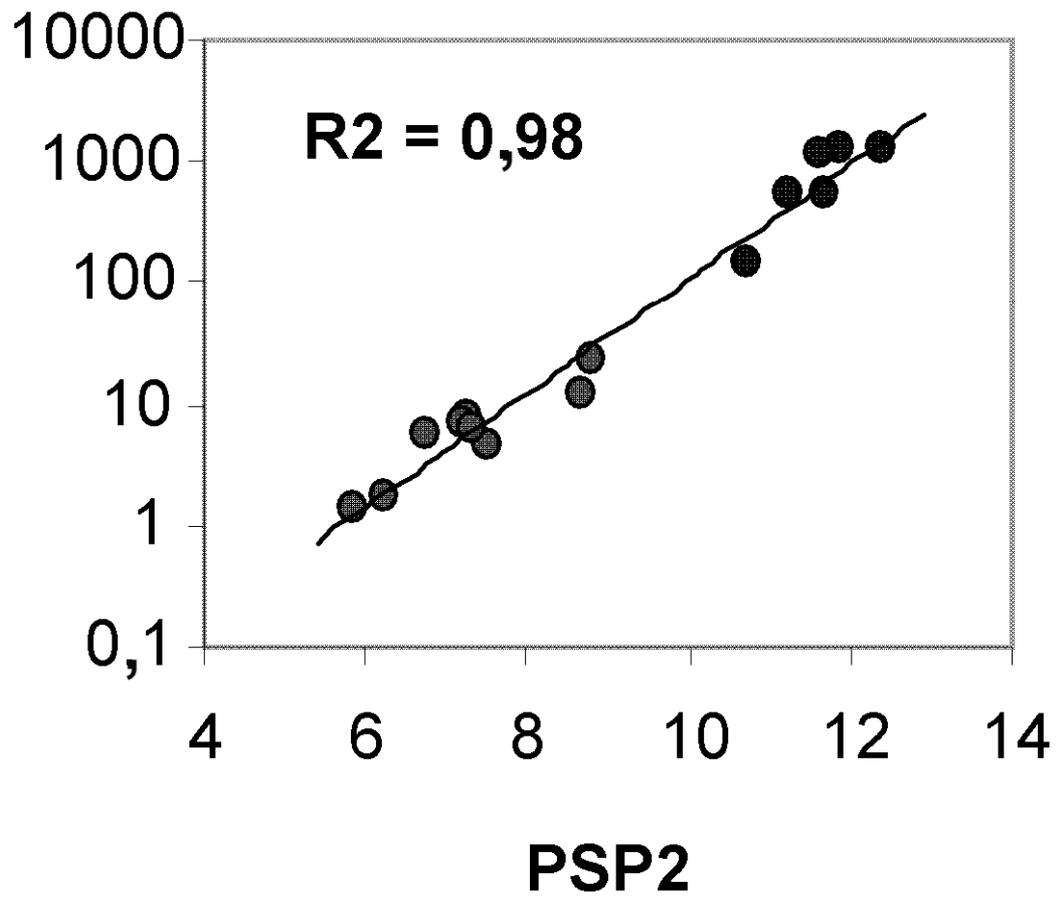
23/26

Log PENT (h) a 2,4 MPa

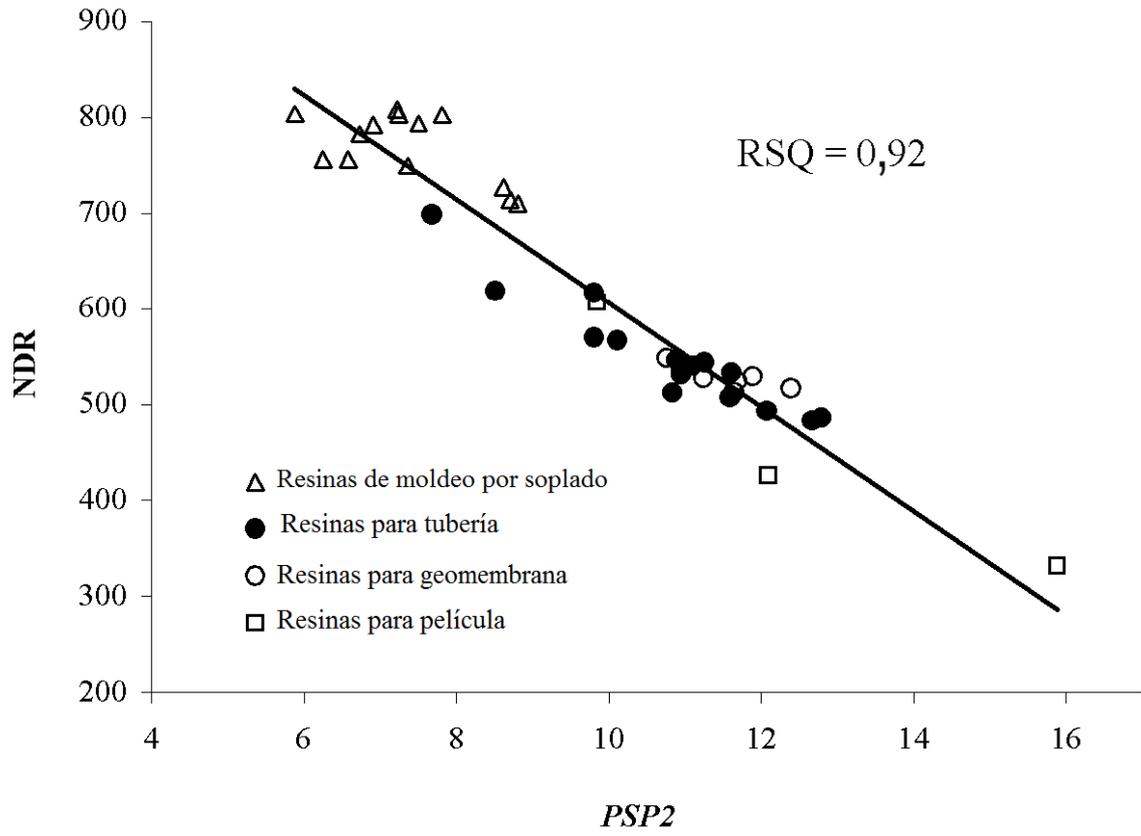


24/26

Log SP-NCTL (h)



25/26



26/26

