

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 653**

51 Int. Cl.:

G01N 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2010 E 10742966 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2462424**

54 Título: **Sistema y métodos para determinar una densidad virtual de un polímero**

30 Prioridad:

07.08.2009 US 462713

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

30.06.2016

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 575 653 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).

DESCRIPCION

Sistema y métodos para determinar una densidad virtual de un polímero

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a la caracterización de polímeros tal como se aplica al desarrollo de resinas, y más en particular a la predicción de la densidad virtual de un polímero o diversas propiedades poliméricas virtuales relacionadas con la densidad como un medio para diseñar resinas para aplicaciones particulares de uso final que requieren diversas propiedades mecánicas y físicas.

Antecedentes

10 Esta sección está destinada a proporcionar información de antecedentes para facilitar una mejor comprensión de los diversos aspectos de la presente invención. En consecuencia, estos enunciados se han de leer en este contexto y no como admisiones de la técnica anterior.

15 El desarrollo de técnicas de polimerización ha dado como resultado la producción anual de más de 280.000 millones de libras, en todo el mundo, de numerosos polímeros que están incorporados en diversos productos de uso final. Poliolefinas, nailon, poli(estireno), poli(éster), poli(alcohol vinílico) (PVC) y poliuretanos son algunos de los polímeros que se incorporan en productos que se pueden usar para venta al por menor y envases farmacéuticos, envases de alimentos y bebidas, contenedores domésticos e industriales, electrodomésticos, muebles, alfombras, componentes de automóviles, tuberías, tambores, tanques de combustible, geomembranas, conductos, y otros diversos productos industriales y de consumo.

20 Los polímeros se forman enlazando pequeñas moléculas (monómeros) en cadenas durante la polimerización cuando los monómeros se unen químicamente a otros monómeros para formar cadenas de polímero. Si se polimeriza un solo tipo de monómero, el polímero se llama homopolímero. La polimerización de una mezcla de dos o más monómeros diferentes conduce a la formación de un copolímero, en donde los dos monómeros han entrado en la cadena. La polimerización puede ocurrir en cualquier reactor de polimerización adecuado que incluye, pero no se limita a, un reactor de fase líquida, un reactor de bucle para suspensiones, o un reactor de fase gaseosa.

25 Los polímeros se describen químicamente por el grado de polimerización, peso molecular (MW), distribución de pesos moleculares (MWD), el índice de polidispersidad (PDI), ramificación de cadena corta (SCB) debida a la distribución de copolímeros, el grado de ramificación y la distribución de la SCB (SCBD), cristalinidad y propiedades térmicas.

30 Durante la polimerización las moléculas de un polímero pueden crecer a diferentes tamaños, lo que da como resultado un MW polimérico que es realmente un promedio de la variación de los pesos de las moléculas en cadena. Por ejemplo, el MW del poli(etileno) se expresa normalmente como peso molecular medio ponderado (M_w) o como peso molecular medio numérico (M_n). Se puede definir M_n como el peso total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas. Matemáticamente, M_n se define como se indica a continuación, en donde M_i es el peso molecular en una particular fracción molar (x_i) o en peso (w_i).

$$35 \quad \bar{M}_n = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)}$$

40 Si se tiene en cuenta el peso de cada especie de MW en vez del número de moléculas de un peso particular como con M_n , se usa el peso molecular medio ponderado M_w para describir la MWD del polímero. El M_w es la suma de los pesos totales multiplicados por sus respectivos pesos dividida por el peso total de todas las moléculas. Matemáticamente, M_w se expresa como se indica a continuación, en donde M_i es el peso molecular en una particular fracción molar (x_i) o en peso (w_i).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum x_i M_i^2}{\sum x_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

45 El MW afecta de manera significativa a las propiedades de comportamiento de un polímero. Por ejemplo en poliolefinas, a medida que aumenta el M_w aumentan la viscosidad de la masa fundida, resistencia a la tracción, resistencia al impacto y resistencia al resquebrajamiento por tensiones ambientales, mientras que el índice de fluidez disminuye. El M_w se puede medir por diversos métodos, que incluyen la dispersión de la luz por disoluciones y la cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC).

50 La MWD en un polímero describe la relación entre el número de moléculas de cada polímero y el MW. Un polímero consiste normalmente en una distribución de tamaños moleculares porque el crecimiento de la cadena varía en el intervalo de tiempo de polimerización y la forma en que los monómeros se unen a la cadena. Diferentes tipos de procesos de polimerización y el uso de diferentes catalizadores conducirán a diferentes perfiles de MWD. La forma

de la curva de MWD puede ser ancha o estrecha y puede tener uno o más picos. La MWD se puede determinar mediante GPC y por diversas técnicas de fraccionamiento que incluyen disolución selectiva.

5 La relación de M_w a M_n se llama índice de polidispersidad (PDI) y se puede usar para expresar la anchura o amplitud de la MWD. La amplitud de la curva aumenta a medida que aumenta el número del PDI. El PDI tiene un valor siempre mayor que 1, pero a medida que las cadenas poliméricas se aproximan a una longitud de cadena uniforme el PDI se acerca a la unidad.

10 A medida que las cadenas poliméricas se desarrollan, éstas pueden disponerse de una manera ordenada en la que el polímero es cristalino, o pueden formar una estructura entrelazada que da como resultado un polímero amorfo. La mayoría de los polímeros son semicristalinos, lo que significa que contienen tanto regiones cristalinas como amorfas. Los polímeros prácticamente amorfos serán menos densos que los polímeros prácticamente cristalinos. La densidad del polímero aumentará con el aumento de la cristalinidad y disminuirá a medida que la cristalinidad decrece.

15 La arquitectura polimérica se refiere a la disposición física de los monómeros a lo largo de la cadena principal. La arquitectura más simple es una cadena lineal, una sola cadena principal sin ramificaciones. Las ramificaciones pueden ser ramificaciones de cadena larga o ramificaciones de cadena corta. El tamaño y longitud de las ramificaciones afecta a las propiedades físicas del polímero. Por ejemplo, los polímeros con el mismo M_w tendrán diferentes propiedades, dependiendo del tipo y número de ramificaciones. Los copolímeros tienen SCB que se puede organizar a lo largo de la cadena principal en una variedad de formas de SCBD. La SCB dificulta algo el desarrollo cristalino y la inferior cristalinidad se manifiesta en menor densidad. Como la densidad cambia con el número y tipo de ramificación, las propiedades físicas se ven afectadas. Por ejemplo, a medida que aumenta la densidad, aumentan la resistencia a la tracción, la rigidez y dureza, mientras que el alargamiento, resistencia al resquebrajamiento por tensiones ambientales y la permeabilidad disminuyen. Por tanto la densidad es una propiedad importante de los polímeros.

25 Los fabricantes intentan diseñar resinas para satisfacer las especificaciones para diversas propiedades físicas y mecánicas ajustando las condiciones dentro del reactor de polimerización, seleccionando el tipo de catalizador o co-catalizador usado para la reacción de polimerización, o elaborando o mezclando resinas con aditivos u otras resinas. Tradicionalmente, con el fin de determinar un valor de una propiedad física o química deseada, se necesitaba una cierta cantidad de la resina polimérica particular para fabricar un artículo o una muestra de prueba, y después el artículo resultante o muestra de prueba se probaba posteriormente por medio del procedimiento analítico de prueba prescrito para determinar el valor de la propiedad. Este procedimiento es engorroso no solamente debido al tiempo requerido para la fabricación, sino también al tiempo requerido para realizar el respectivo procedimiento analítico de prueba. Además, el método tradicional, dependiendo de la prueba en particular, podría requerir grandes cantidades de polímero, a menudo más de lo que podría ser producido en el laboratorio de investigación a pequeña escala o aparato de planta piloto.

35 Por tanto, existe una necesidad de métodos para determinar virtualmente un valor de una propiedad de polímero deseada sin fabricar muestras o realizar la prueba analítica para la propiedad física o química.

40 El documento US 2007/298508 describe varios métodos para determinar valores de propiedades físicas o químicas de polímeros. En estos métodos se proporcionan al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento. Las características de las microestructuras poliméricas de las muestras de prueba se correlacionan con valores de propiedades físicas o químicas de las muestras de entrenamiento. Estas correlaciones se aplican posteriormente a las respectivas características de las muestras poliméricas de prueba con el fin de determinar los valores de propiedades físicas o químicas de las muestras de prueba.

45 El documento US 6632680 se refiere a un método para determinar la proporción de ramificación de cadena corta en una corriente de proceso de copolímero olefínico. La ramificación de cadena corta se puede determinar también como una función del peso molecular en una muestra que tiene un intervalo de pesos moleculares. En el método, se proporcionan al menos dos muestras de copolímero olefínico de entrenamiento. Las muestras respectivas tienen diferentes proporciones conocidas de ramificación de cadena corta. Se obtienen los espectros de absorción infrarroja (por ejemplo FT-IR) de las muestras de entrenamiento en un intervalo de números de onda. La información de calibración se determina a partir de las muestras de entrenamiento correlacionando por quimiometría las diferencias en los espectros de absorción infrarroja de las muestras de entrenamiento con las diferencias en el grado de ramificación de cadena corta en las muestras de entrenamiento. Esta etapa genera información de calibración que permite que el grado de ramificación de cadena corta en una muestra se determine una vez que se obtiene su espectro de absorción infrarroja.

55 J. C. Majeste et al., *Rheol Acta*, vol 37, 31 Diciembre 1998, páginas 486-499, describe la viscoelasticidad de polímeros de bajo peso molecular no entrelazados en masas fundidas de poli(estireno) y la transición al régimen de entrelazado.

Breve compendio de la invención

La presente invención describe métodos para determinar una propiedad virtual de un polímero en donde la propiedad del polímero está relacionada con la microestructura del polímero. Diversos aspectos de la invención

incluyen la determinación de valores de densidad virtual usando algoritmos o ecuaciones que relacionan al MW, MWD, y SCB del polímero. En algunos aspectos, las aplicaciones del software realizan el análisis y en otros aspectos el software se incluye en sistemas que analizan los datos e indican los resultados.

Según la invención, se proporciona un método como se define en la reivindicación 1 adjunta.

5 También se describe en esta memoria un método en el que se determina una densidad virtual de un polímero relacionando la densidad de un polímero con el MW y perfil de la MWD del polímero. Este método para determinar una densidad virtual de un polímero comprende:

10 a) determinar una pluralidad de valores de densidad como una función de un peso molecular (MW) y un perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) del polímero en donde cada valor de la pluralidad de valores de densidad se determina en una diferente ubicación de MW a través del perfil de la MWD; y

b) sumar la pluralidad de valores de densidad para obtener la densidad virtual; en donde el MW y la MWD comprenden datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor determinado digitalmente, datos obtenidos ajustando a una curva los datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor asignado arbitrariamente o una combinación de los mismos.

15 En otro método descrito en esta memoria se usan el MW, MWD y SCB para determinar una densidad virtual y son aplicables a los copolímeros. Este método para determinar una densidad virtual de un polímero que tiene ramificaciones de cadena corta (SCB) comprende:

20 a) determinar una pluralidad de valores de densidad como una función de un peso molecular (MW) y un perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) del polímero en donde cada valor de la pluralidad de valores de densidad se determina en una diferente ubicación de MW a través del perfil de la MWD; y

b) ajustar la pluralidad de valores de densidad para una contribución de la SCB a la supresión de densidad para obtener un valor de densidad ajustado; y

25 c) sumar los valores de densidad ajustados para obtener una densidad virtual; en donde la SCB, MW y la MWD comprenden datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor determinado digitalmente, datos obtenidos ajustando a una curva los datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor asignado arbitrariamente o una combinación de los mismos.

Un método adicional usa algoritmos o ecuaciones de la invención para determinar una densidad virtual de un polímero usando relaciones del MW y MWD con la densidad. En este aspecto, un método para determinar una densidad virtual de un polímero comprende:

30 a) determinar un valor calculado de la densidad para cada peso molecular (MW) a través de un perfil de distribución de pesos moleculares del polímero usando una ecuación:

$$\rho = [a - b \text{Log} M]$$

para obtener una pluralidad de valores de densidad calculados;

35 en donde los coeficientes a y b se determinan mediante un ajuste por mínimos cuadrados a una serie de datos de $\log M$ y valores de densidad medidos; y

b) sumar la pluralidad de valores de densidad calculados de la etapa a) usando una ecuación:

$$1 / \rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int \frac{1}{\rho} \left(\frac{dw}{d \log M} \right) d \log M$$

en donde: $\rho = [a - b \text{Log} M]$

para obtener la densidad virtual;

40 en donde el MW y la MWD comprenden datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor determinado digitalmente, datos obtenidos ajustando a una curva los datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor asignado arbitrariamente o una combinación de los mismos.

45 Un método adicional que usa ecuaciones de la invención incluye también SCB y PDI del polímero de manera que se tiene en cuenta la supresión de densidad debida a la SCB en copolímeros. Un método para determinar una densidad virtual de un polímero que tiene ramificación de cadena corta (SCB) comprende:

a) determinar un valor calculado de la densidad para cada peso molecular (MW) a través de un perfil de distribución de pesos moleculares del polímero usando una ecuación:

$$\rho = [a - b \text{Log} M]$$

para obtener una pluralidad de valores de densidad calculados;

en donde los coeficientes a y b se determinan mediante un ajuste por mínimos cuadrados a una serie de datos de $\text{log} M$ y valores de densidad medidos; y

- 5 b) correlacionar una supresión de la pluralidad de valores de densidad calculados con una incorporación de SCB en relación con un PDI del polímero usando una ecuación:

$$\Delta\rho = C_1(\text{SCB}/\text{PDI}^n)^{C_2} + C_3(\text{SCB}/\text{PDI}^n)^{C_4}$$

para obtener un cambio en la densidad; en donde los coeficientes n y C_{1-4} se determinan de los datos de ajuste a una curva como propiedades medidas; y

- 10 c) calcular la densidad virtual usando una ecuación:

$$1/\rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int \frac{1}{\rho} \left(\frac{dw}{d \log M} \right) d \log M$$

en donde $\rho =$ [los resultados en la etapa a] menos [los resultados en la etapa b]; y

- 15 en donde el MW, MWD, SCB, y PDI comprenden datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor determinado digitalmente, datos obtenidos ajustando a una curva los datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor asignado arbitrariamente o una combinación de los mismos.

- 20 Se pueden determinar propiedades del polímero virtuales para las propiedades que están relacionadas con la densidad y microestructura del polímero. Tal método se puede usar para diseñar resinas que imparten propiedades específicas a productos de uso final. Un método para determinar un valor de una propiedad virtual de un polímero comprende: seleccionar una propiedad relacionada con una densidad polimérica y construir una curva de calibración basada en datos de densidad medidos y datos medidos de la propiedad del polímero; y usar la curva de calibración para calcular el valor de la propiedad en cada punto de peso molecular a través de un perfil de distribución de pesos moleculares del polímero para obtener una pluralidad de valores calculados de la propiedad; y sumar los valores calculados de la propiedad para obtener el valor de la propiedad virtual del polímero; en donde el MW y la MWD
- 25 comprenden datos obtenidos ajustando a una curva datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor arbitrariamente asignado o una combinación de los mismos. Los valores de la propiedad relacionados con la densidad pueden incluir, pero no se limitan a, la cristalinidad, punto de fusión, relación de estiramiento natural, módulo de Young, límite de elasticidad o una combinación de los mismos.

- 30 Los datos de la arquitectura polimérica para el MW, MWD, y SCB se pueden obtener de SEC, GPC, SEC/FTIR, RMN o cualquier otro método de análisis o sistema capaz de proporcionar los datos. En un aspecto, se usan perfiles de distribución MWD de Schultz-Flory para proporcionar datos de MWD.

- 35 Los diversos aspectos de la presente invención son apropiados para polímeros semicristalinos y especialmente polímeros olefínicos. El poli(etileno) es un polímero olefínico que se usó como un ejemplo para demostrar la presente invención y proporcionó resultados consistentes para los polímeros que tienen una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,906 g/cm³ a aproximadamente 1,01 g/cm³. El polímero puede ser un homopolímero o copolímero con arquitectura mono-modal o bimodal o una mezcla de homopolímeros, copolímeros o una combinación de los mismos. El poli(etileno) sirve como un ejemplo para fines de describir la invención. Los monómeros que se pueden copolimerizar con el etileno pueden tener normalmente de tres a aproximadamente 20 átomos de carbono en su cadena molecular. Ejemplos no limitantes de estos monómeros incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno.
- 40

- En otro aspecto de la invención, cualquiera de las etapas del método se puede realizar mediante una aplicación de software. Además, la aplicación de software se puede asociar con un sistema capaz de aceptar datos y calcular un resultado. Tal sistema puede estar contenido en una unidad, puede comprender varios módulos enlazados conjuntamente, o los métodos pueden realizarse en módulos separados y después combinarse para un resultado.
- 45 Por ejemplo, el método puede realizarse en asociación con un reactor de polimerización en tiempo real o en etapas. O los diversos métodos pueden realizarse en dispositivos de instrumentación separados y después ser combinados los resultados para un análisis final. En otro aspecto los métodos pueden realizarse en un sistema diseñado para medir o aceptar datos y realizar análisis, después calcular los resultados.

Descripción de los dibujos

- 50 La Figura 1 representa un gráfico de densidad frente a $\text{Log } M_w$.

- La Figura 2 ilustra una curva de calibración usada para estimar las densidades de equilibrio.
- La Figura 3 representa la MWD para mezclas físicas de dos muestras metalocénicas de MWD estrecha. (DMTE B).
- La Figura 4 representa la densidad de homopolímero calculada como una función de la distribución de pesos moleculares en comparación con la densidad medida.
- 5 La Figura 5 representa comparaciones de MWD para distribuciones normales logarítmicas sintéticas ($M_w = 150$ kg/mol).
- La Figura 6 muestra ejemplos de distribuciones estrechas de pesos moleculares.
- La Figura 7 muestra ejemplos de distribuciones de pesos moleculares medios.
- La Figura 8 muestra ejemplos de distribuciones anchas de pesos moleculares.
- 10 La Figura 9 representa el ajuste a un polinomio cuadrático de la densidad de homopolímero como una función de términos lineales y cuadráticos tanto en M_w como en PDI.
- La Figura 10 muestra la bondad del ajuste calculado para datos polinómicos cuadráticos y de ANOVA.
- La Figura 11 muestra el perfil invertido de SDB para la muestra MTE-16.
- 15 La Figura 12 representa perfiles invertidos de SCB para muestras bimodales de BM ZN-1 (datos en azul) y DMTE-2 (datos en rojo). Los círculos de datos son niveles de SCB a través de las MWDs. No se representa la muestra DMTE-1, pero tiene una SCBD similar a DMTE-2. Sin embargo, la muestra DMTE-1 tiene menos separación entre los niveles de SCB en los bajos MW y altos MW en comparación con DMTE-2.
- La Figura 13 muestra el cambio de densidad (homopolímero frente a copolímero) por SCB a medida que aumenta el nivel de SCB en muestras catalizadas por metalocenos.
- 20 La Figura 14 demuestra la influencia de la SCB y MWD sobre el cambio de densidad observado para muestras de la Tabla 5A catalizadas por metalocenos de PDI 2,3 (círculos rellenos en negro) y muestras de la Tabla 5B catalizadas por Ziegler Natta de PDI 4,9 a niveles comparables de SCB.
- La Figura 15 demuestra la influencia de la SCB y MWD sobre el cambio de densidad observado para muestras catalizadas por metalocenos (círculos rellenos en negro), Ziegler Natta (círculos abiertos), y cromo (triángulos).
- 25 La Figura 16 muestra la bondad del gráfico de ajuste para los valores de densidad indicados en la Tabla 7. Representa los gráficos de SCB/PDIⁿ frente a los cambios de densidad calculados para las muestras dadas en las Tablas 5A a 5D, en donde los puntos de datos se desplazaron a la izquierda usando un valor de 0,32 para el exponente del PDI.
- 30 La Figura 17 representa las diferencias de densidad calculadas de la Ec. 4 como se indican en la Tabla 6A a 6D. Los puntos de datos se dan como símbolos y los datos ajustados usando la Ec. 4 se dan como línea sólida. El valor para el exponente n del PDI fue igual a 0,318975556. La bondad del gráfico de ajuste para el cambio de densidad medido y el calculado usando este algoritmo muestra un valor de R² de 0,9918 y demuestra que el algoritmo se puede usar para estimar razonablemente este valor.
- La Figura 18 muestra la bondad del gráfico de ajuste para los valores de densidad indicados en la Tabla 7.
- 35 La Figura 19 muestra una MWD Gaussiana ancha (PDI = 14) en donde la pendiente se cambia sistemáticamente para dar una SCBD invertida.
- La Figura 20 una MWD ajustada a partir de datos de SEC-FTIR para un polímero bimodal ZN. Se usaron siete SFDs para ajustar los datos experimentales.
- 40 La Figura 21 muestra datos de SEC-FTIR ajustados para un polímero bimodal ZN. La densidad medida para esta muestra es 0,948 g/cm³ y la densidad calculada es 0,950 g/cm³. Cantidades de fracciones en peso de SCB (4,2 SCB/1000 CT máximo) se añadieron al pico de SFDs de homopolímero con el fin de que coincida con la SCBD experimental.
- La Figura 22 demuestra el ajuste de puntos predichos y experimentales de la ecuación 5.
- 45 La Figura 23 demuestra la curva de calibración empírica (línea sólida) que relaciona los valores de densidad con los puntos de fusión en comparación con los respectivos valores indicados en las referencias citadas. Se dieron valores asignados de 20°C y 142,5°C para los valores de densidad de 0,852 g/cm³ y 1,01 g/cm³, respectivamente (ver Descripción detallada).

- La Figura 24 demuestra que los valores de cristalinidad obtenidos tanto de WAX (círculos abiertos negros) como de medidas de densidad (círculos abiertos azules) para muestras de poli(etileno) como se describe por Stadler (*e-polymers* **2009**, no 040) se comparan con los valores calculados como se describe en el texto. También se muestran datos de cristalinidad descritos por Mirabella (*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 1637) obtenidos tanto a partir de DSC (triángulos abiertos) como de medidas de XRD (triángulos sólidos) y se comparan con los valores calculados. Finalmente, los datos descritos por Bartczak (*Polymer* **2005**, *46*, 8210) obtenidos a partir de DSC (diamantes sólidos) y medidas de densidad (cuadrados abiertos) se muestran también y se comparan con los valores calculados dentro de $\pm 0,05$. Las líneas de puntos en este gráfico denotan la desviación de $\pm 0,05$ alejada de la correlación ideal 1 a 1 indicada como la línea sólida (en rojo).
- La Figura 25 demuestra la relación directa entre densidad y cristalinidad en fracción en peso.
- La Figura 26 demuestra el procedimiento para los cálculos de PSP2 y los datos típicos obtenidos.
- La Figura 27 demuestra los valores calculados de PSP2 para estimar una relación de estiramiento natural (NDR) de la muestra usando valores de PSP y el gráfico de correlación.
- La Figura 28 ilustra las 5 ecuaciones.
- 15 Definiciones**
- Se proporcionan las siguientes definiciones para ayudar a comprender la descripción detallada de la presente invención.
- dW/d Log M significa la fracción del Peso.
- FTIR significa espectrofotometría infrarroja de transformada de Fourier.
- 20 GPC significa cromatografía de penetrabilidad en gel.
- MW significa peso molecular.
- MWD significa distribución de pesos moleculares.
- M_n es el MW medio numérico.
- M_w es el MW medio ponderado.
- 25 TREF significa fraccionamiento por elución con aumento de temperatura.
- SEC significa cromatografía de exclusión por tamaños.
- RMN es resonancia magnética nuclear.
- La densidad calculada se usa de forma intercambiable con la densidad virtual, densidad predicha, o densidad estimada. La densidad calculada se determina mediante cálculo o métodos distintos de la medida real de la propiedad. La densidad calculada es una densidad virtual que se predice a partir de la relación de la densidad con la microestructura de un polímero.
- Algoritmos se usa de forma intercambiable con el término “ecuaciones” para referirse a las ecuaciones desarrolladas para diversos aspectos de la invención.
- 35 Experimental significa la medida real de una propiedad de un polímero; también se pueden usar las expresiones “medida experimental” o “propiedad medida”.
- Datos digitales o sintéticos – datos de SEC/FTIR, GPC, RMN o una combinación.
- SCB – ramificaciones o ramificación de cadena corta.
- SCBD – distribución de ramificaciones de cadena corta o el número de SCB por 1000 átomos de carbono en cada MW a través del perfil de la MWD de un polímero.
- 40 Polímero y resina se pueden usar indistintamente.
- Arquitectura micropolimérica, microestructuras, o arquitectura polimérica significan la cantidad y distribución de estructuras principales de un polímero tales como MW, MWD, SCB y SCBD.
- El polímero global se refiere al material compuesto a través de todos los niveles de MW y SCB de un polímero.

Descripción detallada

Los métodos de la presente invención son aplicables a todas las clases de polímeros semicristalinos que demuestran correlación entre el MW y cualquier entidad estructural en el polímero que va a interrumpir la cristalización. Para facilidad de comprensión, se usan polímeros poliolefinicos como un ejemplo no limitante para describir los diversos aspectos de la invención, en particular homopolímeros y copolímeros de poli(etileno). Aunque las invenciones se describen en términos de “que comprende” diversas etapas o elementos, las invenciones pueden también “consistir esencialmente en” o “consistir en” diversas etapas o elementos. Se entiende que la presente invención no se limita a los aspectos y ejemplos descritos en este documento, y que la presente invención incluye todas las alternativas, modificaciones, y equivalentes que se puedan incluir dentro del espíritu y alcance de la memoria descriptiva y reivindicaciones que siguen.

Las diferencias en la microestructura polimérica, tal como el MW, perfil de la MWD, SCB, y la SCBD de un polímero dado, pueden influir en las propiedades resultantes de ese polímero y son útiles en la determinación de las propiedades del polímero. Para los fines de la invención, se pueden proporcionar datos para estos componentes microestructurales como datos obtenidos de la medida experimental en muestras reales. También se pueden proporcionar datos como valores asignados digitalmente que se seleccionan de modo arbitrario. Además, se puede usar el ajuste de curvas de datos de medidas reales, o cualquier combinación de los anteriores. Por ejemplo, los datos de medida experimental pueden comprender datos obtenidos a partir de medir las microestructuras de los polímeros con cualquier tecnología adecuada que incluye, pero no se limita a, resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC), cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF), FTIR o cualquier combinación de las mismas. Además, se pueden proporcionar valores asignados digitalmente que comprenden un valor arbitrario basado en ciertos supuestos. Por ejemplo, se puede proporcionar un cierto valor de MWD para estimar otras propiedades necesarias en una resina que tenga las mismas propiedades que las que se sabe que proceden de resinas con ese perfil de MWD.

El perfil de MWD de un polímero se puede proporcionar por cualquier método e instrumentación adecuados. Un ejemplo no limitante de una técnica analítica para determinar el perfil de MWD de un polímero es la SEC o GPC. Por naturaleza, como se usa en esta descripción, el perfil de MWD de un polímero puede proporcionar, entre otros datos, los datos de MWD y fracción en peso asociada a cada MW, incluyendo términos comunes útiles en la técnica tales como el M_w y M_n .

Similarmente, la SCB y SCBD de un polímero se pueden proporcionar por cualquier método e instrumentación adecuados. Las técnicas podrían incluir, pero no se limitan a, TREF, RMN, SEC-IR y SEC-FTIR. Por naturaleza, como se usa en esta descripción, la SCBD de un polímero puede proporcionar el número de SCB por 1000 átomos de carbono en cada MW a través del perfil de la MWD.

Un método para proporcionar tanto el perfil de la MWD como la SCBD de un polímero es SEC-FTIR usando análisis o medida experimental, por ejemplo como se describe en la patente de EE.UU. No. 6.632.680 y la patente de EE.UU. No. 7.056.744 cuyas descripciones se incorporan por referencia en su integridad en esta memoria. Una ventaja de la SEC-FTIR cuando se refiere a los métodos de la presente invención es la pequeña cantidad de las muestras poliméricas de entrenamiento que se requieren para el análisis para determinar el perfil de la MWD y la SCBD.

La densidad compuesta de un polímero se puede determinar por cualquier método e instrumentación adecuados. Las técnicas analíticas incluyen, pero no se limitan a, índice de refracción, picnómetro para columna densidad por métodos de prueba de la ASTM y otros métodos de prueba cualesquiera de la ASTM para la densidad. La densidad compuesta de la resina es la densidad del polímero en su conjunto, a través de todos los pesos moleculares y niveles de SCB.

La densidad de un polímero es importante porque muchas propiedades físicas y mecánicas deseables de un producto polimérico de uso final están relacionadas con la densidad del polímero. Además, la densidad de un polímero está relacionada con la microestructura del polímero, tal como el MW, MWD, SCB, y SCBD. Si la densidad del polímero se controla durante la polimerización, se pueden obtener diversas propiedades deseables en el producto de uso final fabricado a partir del polímero.

Por ejemplo, la densidad de un polímero de poli(etileno) se puede controlar típicamente variando la cantidad de ramificación de cadena corta (SCB) en el polímero copolimerizando etileno con una alfa-olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno. Los copolímeros resultantes tienen voluminosas cadenas laterales o ramificaciones de cadena corta (SCB) que no encajan fácilmente en la estructura cristalina del polímero y forman una región amorfa alrededor y entre cristalitas. La ramificación controla la cristalización porque el tamaño (espesor) de una capa cristalina está muy influida por la distancia entre estas ramificaciones de cadena corta. A medida que la ramificación crece la cristalinidad decrece e influye en la densidad porque cuanto menos cristalino es el polímero, menos denso es.

Debido a que el poli(etileno) tiene tanto regiones cristalinas como amorfas, es semicristalino y frecuentemente se modela como un material de dos fases que se caracteriza por alguna fracción ponderal de material cristalino que

tiene una densidad de aproximadamente 1,010 g/cm³ y la fracción ponderal restante de material amorfo que tiene una densidad de aproximadamente 0,852 g/cm³ a temperatura ambiente.

La densidad media de los polímeros de poli(etileno) se ve afectada por el MW además de la cantidad de ramificación de cadena corta (SCB) y en menor medida (es decir, cambios en las sucesivas cifras significativas) por la distribución de la SCB en el polímero. Sin embargo, a pesar de que los homopolímeros no tienen la SCB formada por la introducción de un co-monomero durante la polimerización, son también semicristalinos porque tienen tanto regiones cristalinas como amorfas. Una razón de esto es que las cadenas de moléculas poliméricas se entrelazan unas con otras y en los puntos de "cruce" de las cadenas las moléculas entrelazadas no encajan en la estructura cristalina, contribuyendo por tanto al contenido amorfo del polímero. Sería de esperar que las largas cadenas de homopolímeros tengan muchos de tales entrelazamientos, y se podría esperar el material morfo aportado por largas cadenas.

Además del MW, la densidad de un homopolímero es también una función de la forma de la MWD del polímero, y para estimar estos efectos se necesita el perfil global de la MWD sobre una base de segmentos de MW. Simplemente el tomar promedios de MW o sus relaciones (tales como valores de PDI) explicará en el mejor de los casos solo aproximadamente los efectos de la MWD sobre la densidad del homopolímero. Además del efecto del MW y la MWD visto en un homopolímero, la densidad de un copolímero se ve afectada por la presencia de SCB.

Diversos aspectos de la invención comprenden métodos, algoritmos o ecuaciones, instrumentación, sistemas y software que estiman o calculan los efectos del MW, MWD, SBC y SCBD sobre la densidad media de resinas de poli(etileno). Las cantidades y distribuciones de estas estructuras poliméricas primarias se pueden adquirir experimentalmente a partir de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) junto con espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) en línea. Usando datos de SEC-FTIR y algoritmos desarrollados, los valores medios de densidad del polímero para una variedad de resinas de poli(etileno) con diferentes arquitecturas micropoliméricas se calcularon y compararon con la densidad medida obtenida utilizando métodos ASTM.

En un aspecto de la invención se desarrolló una ecuación para cuantificar el efecto del MW sobre la densidad. Usando un grupo de homopolímeros con cristalinidad y comportamiento de cristalización conocidos, se determinó la densidad como una función del log del peso molecular (log M). La densidad se representó gráficamente frente a log M y mostró una relación lineal hasta log M = 2,856 que representa un peso molecular de aproximadamente 720 g/mol. Todos los MW inferiores a aproximadamente 720 g/mol se asignaron a una densidad igual a 1,01 g/cm³. Se demostró la dependencia de la densidad del poli(etileno) (enfriado lentamente) de los efectos del peso molecular y se captó adecuadamente usando la ecuación desarrollada. Usando un número de resinas homopoliméricas con diversas arquitecturas descubrimos que podíamos determinar la densidad dentro de $\pm 0,002$ g/cm³ para todo el polímero usando la fracción de peso ($dw/d\log M$) frente a los valores de Log M obtenidos a partir de perfiles de SEC.

En otro aspecto de la invención se determinó el efecto de la MWD y se desarrolló una ecuación. Además del peso molecular, la densidad de un homopolímero es también una función de la forma de la MWD del polímero, y es necesario todo el perfil de la MWD sobre una base de segmento por segmento de MW para estimar estos efectos. Simplemente el tomar medias de pesos moleculares o sus relaciones (tales como valores de PDI) explicará en el mejor de los casos solo aproximadamente los efectos de la MWD sobre la densidad del homopolímero. Comparamos el cambio de densidad con el MW usando una curva de GPC en forma de campana. Para cada área bajo la curva que es igual a 1, todas las piezas sumadas conjuntamente deben ser igual a 1. Por tanto, si se determina el MW para cada segmento que se mide, entonces el MW determina la densidad para cada segmento. Cuando se suman todas las fracciones se calcula la densidad para todo el polímero. Se desarrolló una ecuación para proporcionar esta función.

En otro aspecto, se inventó una curva de calibración para dar el mejor ajuste de los coeficientes a y b de la ecuación $a + b(\log M)$ sobre toda la MWD para un conjunto de muestras de calibración usando la función Solver en Excel®. Por ejemplo, los datos de MWD de SEC, de una muestra particular, se colocaron en dos columnas, una que contenía todos los valores de Log M y la otra los respectivos valores de $dw/d\log m$ asociados con un valor particular de Log M. En una tercera columna se colocaron los valores para el producto de $(a + b(\log M))$ veces los valores de $dw/d\log m$ para cada valor de Log M. La suma de los valores de esta última columna da el volumen específico calculado para el polímero (es decir, $1/\rho$), cuyo inverso es la densidad predicha del polímero. Se determinó un solo conjunto de valores de a y b y se usó en esta tercera columna de manera que la diferencia al cuadrado entre la densidad predicha o calculada y la densidad conocida de esta muestra particular se minimizó usando el programa Excel® Solver. Si se está considerando más de una muestra, este proceso se puede realizar simultáneamente. Por ejemplo, si se usan dos muestras, un solo conjunto de valores a y b se determinaría minimizando la diferencia al cuadrado entre las densidades predichas y las densidades conocidas de ambas muestras usando el programa Excel® Solver. Además, si se usan 10 o más muestras, se determinaría un solo conjunto de valores de a y b minimizando la diferencia al cuadrado entre las densidades predichas y las densidades conocidas de las 10 o más muestras usando el programa Excel® Solver. Como se describe en esta memoria, los valores para a y b se hicieron variar hasta que los restos de densidad al cuadrado para las 10 o más muestras se minimizan colectivamente.

En otro aspecto, se inventaron métodos y ecuaciones para determinar el efecto de la SCB sobre la supresión de densidad por encima de la que se produce con el MW. Si la densidad de un copolímero se calcula usando las técnicas inventivas de la presente invención, se debe considerar la estructura del copolímero porque los copolímeros tienen SCB y los polímeros con más SCB tienen más interrupción de la cristalinidad y menor densidad. Por tanto, se inventó una segunda ecuación para permitir la supresión de la densidad de homopolímero con la incorporación de SCB. Los datos usados comprendían datos en su mayor parte de SCB (tanto de RMN como de FTIR) y valores de polidispersidad de SEC (M_w/M_n) para una variedad de muestras de copolímeros de 1-hexeno con diversas arquitecturas. De ello se deduce que la diferencia entre la densidad de copolímero y densidad de homopolímero es debida a la ramificación y esto se puede usar para calcular la densidad del copolímero. Este cambio de densidad con el nivel de SCB se cuantificó mediante la ejecución de pruebas en todos los tipos de resinas de poli(etileno) porque la cantidad de diferencia inducida a un nivel de SCB particular varía con la MWD del polímero. Se pueden probar resinas producidas con catalizadores de metallocenos, de Ziegler Natta y de cromo resinas bimodales. La relación entre el término SCB normalizado respecto a la MWD (es decir, SCB/PDI^n) y la supresión de densidad por encima de la que se produce con el MW, se cuantificó ajustando los datos a una curva con una ecuación de manera que se usó una curva universal para resinas de MWD diferente. Los resultados predichos se correlacionan bien con los resultados medidos ($R^2 = 0,9918$) hasta un nivel de SCB de 0,1 SCB//1000 CT. Las densidades para una variedad de copolímeros de poli(etileno) con densidades que varían de 0,880 a 0,967 g/cm³ se calcularon dentro de un valor promedio de $\pm 0,002$ g/cm³. Las pendientes de SCBD en las resinas probadas no parecían influir en el cambio de densidad calculado, según se calcula dentro de tres cifras significativas.

En otro aspecto, se probó la exactitud de los algoritmos usados para los métodos de la invención. Para demostrar la exactitud de la densidad calculada o virtual, los valores de densidad medida de ASTM de las resinas se compararon con los valores calculados y se usó una bondad de gráfico de ajuste. Sin embargo, se puede usar cualquier método para mostrar discrepancia estadística, tal como la desviación estándar, ajuste, o determinación de R cuadrado.

En otro aspecto, se usaron también datos de MWD y SCBD adquiridos de SEC-FTIR para estimar la densidad del polímero global mediante el uso de técnicas de ajuste de picos y las ecuaciones de la invención. Los resultados de la densidad virtual se pueden obtener usando este enfoque incluso para perfiles complejos de MWD y SCBD tales como sistemas bimodales y multimodales.

En aspectos adicionales, se asignaron valores arbitrarios para el MW, MWD y SCB para calcular la densidad virtual necesaria para producir resinas con propiedades seleccionadas o deseadas que son dependientes de la densidad. Dada la capacidad para predecir la densidad de cualquier combinación de MWD y SCBD, ahora se pueden evaluar digitalmente diversas estructuras para su potencial aplicación en una línea particular de productos. Además, seleccionando picos con PDIs similares a los encontrados en un tipo particular de resina, por ejemplo resinas catalizadas por metallocenos, existe la posibilidad de producir resinas reales a través de mezcla física que corresponden a resinas construidas digitalmente que comprenden distribuciones particulares de MW y SCB. Estos aspectos pueden comprender el uso de datos que se ajusta digitalmente usando los datos medidos, o que se genera digitalmente asignando valores arbitrarios.

Los aspectos de esta invención comprenden también los algoritmos o ecuaciones desarrollados, el software que contiene estos algoritmos, y los instrumentos que contienen tal software o configurados para realizar los cálculos contenidos en los algoritmos. Las ecuaciones se ilustran en la Figura 28.

40 Ejemplos

En los ejemplos siguientes se hicieron medidas de densidad usando la norma ASTM D1505. Todas las placas de densidad se hicieron según la norma ASTM D4703 (Anexo A1, Procedimiento C) y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 40 horas antes de las pruebas.

Los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando un equipo de cromatografía SEC de alta temperatura PL220 (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 mL/minuto a una temperatura de 145°C. Se usó BHT (2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L como estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 μ L con una concentración nominal de polímero de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se realizó calentando a 150°C durante 4 horas con agitación ocasional, suave. Las columnas usadas fueron tres columnas Styragel® HMW 6E (Waters) y se calibraron con un amplio patrón de polietileno lineal (resina de poli(etileno) Chevron Phillips Marlex® BHB 5003) para el que el peso molecular se había determinado usando un detector de dispersión de luz multi-ángulo Dawn EOS (Wyatt).

Los datos de SCB se obtuvieron usando una celda de flujo calentado a alta temperatura de SEC/FTIR (Polymer Laboratories) como se describe en DesLauriers *et al.* en *Polymer* 43 (2002), 159.

55 Ejemplo 1 – Contribuciones del peso molecular a la densidad

La arquitectura microestructural que afecta a la densidad de los polímeros de poli(etileno) incluyen el MW así como tanto la cantidad como la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCB) en el polímero. Estas

microestructuras primarias influyen en el nivel de cristalinidad del polímero. Para cuantificar mejor el efecto del MW en la densidad, los perfiles de MWD (determinados por SEC) para un conjunto de homopolímeros metalocénicos de MWD relativamente estrecha que tienen un PDI de aproximadamente 3,0, cuya cristalinidad y comportamiento de cristalización se describieron por Jordens *et al.* en *Polymer*, 41 (2000) 7175, se reevaluaron y usaron como un conjunto de calibración. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Las densidades de estos polímeros se representaron gráficamente como una función del peso molecular medio ponderado como se ilustra en la Figura 1. El eje-y representa la densidad en g/cm³ y el eje-x es el Log M en donde M es igual al valor de M_w obtenido para las muestras homopoliméricas del conjunto de calibración que figuran en la Tabla 1. Estos datos demostraron una relación lineal entre la densidad de homopolímero y Log M_w . Sin embargo, para evaluar mejor esta correlación entre el MW y la densidad teniendo en cuenta el hecho de que cada muestra de calibración tiene un PDI > 1, las fracciones de volumen ($1/\rho_i$) ponderadas por las fracciones en peso (w_i) se determinaron en cada componente de MW a través de la MWD como se muestra en la ecuación 1.

$$1/\rho = \sum (w_i / \rho_i) \quad (\text{Ec. 1})$$

Además, usando la curva de calibración apropiada, se calculó la densidad de homopolímero para el polímero global sumando (segmento por segmento) las fracciones de volumen específico ponderadas por las fracciones en peso de los diversos componentes de MW que constituyen el perfil de la MWD como se indica en la Ecuación 2.

$$1/\rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int \frac{1}{\rho} \left(\frac{dw}{d\text{Log}M} \right) d\text{Log}M \quad \text{Ec.2}$$

en donde: $\rho = [a - b\text{Log}M]$

Los coeficientes a y b de esta ecuación se determinaron mediante un ajuste por mínimos cuadrados a los datos de SEC para cada una de los muestras indicadas en la Tabla 1. Este procedimiento consistió en encontrar un solo conjunto de valores de a y b determinados minimizando colectivamente la diferencia al cuadrado entre las densidades predichas y las densidades conocidas de las 11 muestras dadas en la Tabla 1, usando el programa de Excel® Solver. También se muestran en esta Tabla los valores finales para el resto absoluto de densidad en donde el resto absoluto de densidad es la raíz cuadrada de la diferencia al cuadrado entre la densidad calculada y la densidad medida.

En este trabajo se usó la siguiente ecuación para estimar la densidad homopolimérica a partir del peso molecular:

$$\rho = 1,0748 - (0,0241) \text{Log}M. \text{ (que se obtuvo usando la Ec. 3)}$$

$$\rho = [a-b \text{Log}M] \quad (\text{Ec. 3})$$

Sin embargo, el considerar solamente la relación lineal entre el peso molecular y la densidad sobreestimaré la densidad a pesos moleculares muy bajos y la selección de qué densidad representa la densidad máxima (es decir, la densidad de poli(etileno) 100% cristalino) dictará cuánto de la MWD se debe usar en el cálculo. Por ejemplo, densidades superiores a 1,01 g/cm³, un valor que se cita frecuentemente como la densidad de poli(etileno) 100% cristalino, se predicen para valores de peso molecular inferiores a 300 g/mol. Si la densidad de poli(etileno) 100% cristalino se considera que es 1,00 g/cm³, un valor comúnmente citado también, entonces todos los valores de peso molecular inferiores a 800 g/mol deben ya sea ser excluidos del cálculo o asignárseles el valor máximo de densidad. Para los cálculos usados en esta memoria, a todos los pesos moleculares inferiores a 715 g/mol fueron asignados valores de densidad de 1,006 g/cm³.

También es posible que la correlación lineal pueda dar como resultado la subestimación de la verdadera densidad a pesos moleculares muy altos. Sin embargo, se realizó una simulación de una MWD para una muestra homopolimérica de UHMW-PE (es decir, MWD de forma Gaussiana, 2.000 kg/mol de M_w y un PDI de 4) y produjo una densidad calculada de 0,932 g/cm³, que estuvo de acuerdo con los valores esperados (es decir, entre 0,93 y 0,94 g/cm³). Por tanto esperamos que el intervalo lineal de la curva de calibración (Ec. 3) se extienda de 0,7 a 1x10⁴ kg/mol. Este intervalo corresponde a valores de densidad de 1,01 a 0,906 g/cm³, respectivamente.

Tabla 1. Propiedades seleccionadas para el conjunto de calibración

Muestra	M_w nominal (kg/mol)	PDI nominal	Densidad medida (g/cm ³)	Densidad calculada (g/cm ³)	Resto absoluto de densidad (ABS)
MTE H1	750	3,5	0,938	0,940	0,002
MTE H2	368	2,6	0,944	0,945	0,001

MTE H3	283	3,4	0,947	0,950	0,003
MTE H4	201	2,5	0,951	0,952	0,001
MTE H5	193	3,5	0,950	0,954	0,004
MTE H6	13 _s	3,1	0,955	0,957	0,002
MTE H7	70	2,8	0,964	0,963	0,001
MTE H8	51	2,3	0,969	0,966	0,003
MTE H9	35	3,6	0,973	0,972	0,001
MTE H10	25	2,5	0,975	0,974	0,001
MTE H11	20	3,2	0,976	0,977	0,001
				ABS medio	0,002

La Figura 2 ilustra la curva de calibración usada para estimar las densidades de equilibrio de muestras de poli(etileno) del conjunto de calibración (línea sólida). Tras demostrar la aplicabilidad de la invención a polímeros de alto peso molecular y bajo peso molecular, concluimos que en la mayor cantidad de las muestras de poli(etileno) homopolimérico la mayoría de la muestra cae dentro del intervalo lineal de nuestra correlación. Usando la Ecuación 2 calculamos las densidades virtuales de homopolímeros de poli(etileno) dentro de un promedio de $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$.

Ejemplo 2. Validación de las ecuaciones para homopolímeros

Para demostrar aún más la aplicabilidad de las ecuaciones de la invención, las densidades virtuales para un número de muestras de homopolímeros de poli(etileno) (resinas de validación) (tanto de desarrollo como comerciales) con diversas anchuras de MWD y microestructuras se calcularon y compararon con sus valores de densidad medidos. Estas incluían resinas polimerizadas por catalizadores de Ziegler Natta y de cromo, ya que cada tipo de resina catalizada tendrá diferente MWD y microestructura que las del conjunto de calibración de la Tabla 1 que fueron polimerizadas usando catalizadores metalocénicos. Además, se evaluaron mezclas duales de resinas metalocénicas para determinar el efecto de la distribución bimodal, así como una muestra bimodal catalizada por metalocenos. Los resultados se muestran en las Tablas 2A a 2C en donde el resto absoluto es la raíz cuadrada de la diferencial al cuadrado entre la densidad calculada o virtual y la densidad medida. Se debe señalar que ninguna de estas muestras posteriores se usó en la construcción de la curva de calibración. La Tabla 2A contiene datos para resinas catalizadas de Ziegler Natta; la Tabla 2B contiene resinas catalizadas por cromo; la Tabla 2C es para mezclas de resinas producidas con catalizadores metalocénicos.

Tabla 2A. Resinas de validación para homopolímeros (muestras catalizadas de Ziegler Natta)

Muestra	M_w nominal (kg/mol)	PDI nominal	Densidad medida (g/cm^3)	Densidad calculada (g/cm^3)	Resto absoluto de densidad (ABS)
ZN-H1	44	5,7	0,970	0,971	0,001
ZN-H2	147	6,4	0,964	0,959	0,005
ZN-H3	132	5,9	0,964	0,959	0,005
ZN-H4	81	3,8	0,962	0,962	0,000
ZN-H5	72	4,3	0,962	0,964	0,002
ZN-H6	144	6,3	0,961	0,959	0,002
ZN-H7	136	5,1	0,961	0,959	0,002
				ABS medio	0,002

ES 2 575 653 T3

Tabla 2B Resinas de validación para homopolímeros (muestras catalizadas con cromo)

Muestra	M_w nominal (kg/mol)	PDI nominal	Densidad medida (g/cm ³)	Densidad calculada (g/cm ³)	Resto absoluto de densidad (ABS)
Cr-H1	125	6,1	0,964	0,961	0,003
Cr-H2	145	8,7	0,962	0,962	0,000
Cr-H3	174	6,5	0,961	0,959	0,002
ABS medio					0,002

Tabla 2C. Resinas de validación de homopolímeros (mezclas duales de resinas metalocénicas)

Muestra	Comp. de la mezcla		M_w nominal (kg/mol)	PDI nominal	Densidad medida (g/cm ³)	Densidad calculada (g/cm ³)	Resto absoluto de densidad (ABS)
	% peso	MW					
DMTE-H1	60 26K & 40 220K		103	7,1	0,965	0,963	0,002
DMTE-H2	60 26K & 40 250K		107	7,2	0,965	0,963	0,003
DMTE-H3	60 20K & 40 300K		116	9,7	0,967	0,964	0,003
DMTE-H4	60 26K & 40 300K		119	8,0	0,966	0,963	0,003
DMTE-H5	50 20K & 50 250K		125	10,4	0,965	0,962	0,003
DMTE-H6	40 26K & 60 220K		132	6,8	0,962	0,959	0,003
DMTE-H7	50 20K & 50 300K		141	9,8	0,964	0,961	0,003
DMTE-H8	30 20K & 70 300K		143	7,1	0,961	0,958	0,003
DMTE-H9	40 20K & 60 250K		147	8,4	0,961	0,959	0,002
DMTE-H10	40 26K & 60 250K		148	7,5	0,960	0,958	0,002
ABS medio							0,003

5 El resto absoluto medio entre los valores calculados y medidos para los conjuntos de muestras de validación en su conjunto fue consistente con el encontrado para el conjunto de calibración (es decir, 0,002 g/cm³). Este conjunto de muestras de validación demostró la aplicabilidad de la invención para polímeros que tienen muchos tipos de arquitectura diversa. Por ejemplo, no solamente había aumentado la anchura de la MWD en este conjunto de muestras de validación en comparación con la MWD más estrecha de las muestras metalocénicas (MET) del conjunto de calibración, sino que la arquitectura polimérica en las muestras duales metalocénicas mezcladas de las

10

muestras de validación varió considerablemente como se muestra en la Figura 3. Estos resultados en conjunto sugieren que el algoritmo tal como se propone en las Ecuaciones 2 y 3 puede calcular adecuadamente la densidad virtual para cualquier estructura homopolimérica. La Figura 4 demuestra la bondad del ajuste para las muestras de las Tablas 1 y 2.

5 Ejemplo 3. Aplicación de las ecuaciones

Las ecuaciones se utilizaron para predecir cómo la anchura de la distribución de pesos moleculares afecta a la densidad homopolimérica de un polímero. Como se muestra en la Figura 5, varias distribuciones logarítmicas normales de pesos moleculares generadas sintética o digitalmente se representaron gráficamente, seleccionando los mismos pesos moleculares medios ponderados pero diferentes anchuras o PDIs (M_w/M_n). Hay varias cosas que destacar sobre estas distribuciones además de sus obvias diferencias de anchura. En primer lugar, el pico de las distribuciones se desplazó hacia pesos moleculares más bajos a medida que las anchuras aumentaban. En segundo lugar, y algo relacionado con el primer comentario, la cantidad de material de bajo peso molecular que se añadió superó en gran medida la cantidad de material de alto peso molecular que se añadió a medida que las distribuciones se ensanchaban. Esto fue necesario para mantener los pesos moleculares medios ponderados constantes durante el ensanchamiento de las distribuciones. Las densidades homopoliméricas virtuales calculadas en este Ejemplo se compendian en la Tabla 3.

Tabla 3. Densidad homopolimérica calculada como una función del PDI para $M_w = 150.000$ g/mol			
PDI nominal	Densidad homopolimérica calculada (g/cm^3)	Peso molecular del pico (kg/mol)	Densidad en el pico de la MWD (g/cm^3)
2	0,9508	106,07	0,9512
3	0,9526	86,60	0,9532
5	0,9550	67,08	0,9558
8	0,9571	53,03	0,9581
12	0,9590	43,30	0,9602
16	0,9603	37,50	0,9616
20	0,9614	33,54	0,9627

Las Figuras 6-8 muestran conjuntos de distribuciones sintéticas de pesos moleculares obtenidas a partir de SEC para una serie de pesos moleculares de resinas polidispersas. Aparecen como estrechas (PDI =2,0) en la Figura 6, medias (PDI =5) en la Figura 7, y anchas (PDI =20) en la Figura 8. Las diferencias de densidad entre los pesos moleculares más altos y más bajos con los mismos PDIs eran las mismas para los polímeros de PDI estrecho, medio, y ancho, $0,0299$ g/cm^3 como se muestra en la Tabla 4. La Tabla 4 muestra los cambios esperados en la densidad como resultado de un cambio sistemático en el M_w y PDI. Se observó también que para un peso molecular dado, la diferencia en la densidad homopolimérica calculada entre el más estrecho (PDI = 2) y el más ancho (PDI = 20) es $0,0106$ g/cm^3 . Ambos son debidos al hecho de que estas distribuciones sintéticas son distribuciones logarítmicas normales y que se asume que la densidad es lineal en Log M .

Tabla 4. Densidades homopoliméricas esperadas para diversos valores de M_w		
M_w (kg/mol)	PDI	Densidad (g/cm^3)
500	2	0,9388
500	5	0,9429
500	20	0,9494

350	2	0,9423
350	5	0,9465
350	20	0,9529
150	2	0,9508
150	5	0,9550
150	20	0,9614
50	2	0,9617
50	5	0,9659
50	20	0,9723
25	2	0,9686
25	5	0,9728
25	20	0,9793

Los datos de la Tabla 4 se analizaron adicionalmente usando software estadístico para “modelar el modelo” y para proyectar los datos en tres dimensiones para ilustrar cómo la densidad homopolimérica esperada es una función no lineal de ambas variables. Para obtener la representación gráfica de la Figura 9, los valores se ajustaron con un polinomio cuadrático con la densidad como una función de términos lineales y cuadráticos en M_w y PDI y se asignó un error de densidad nominal de $0,0016 \text{ g/cm}^3$. Además, un adicional análisis estadístico de los datos de densidad generados por esta invención a partir de curvas de MWD digitales permite evaluar por separado los efectos influyentes que la variable estructural individual tal como el MW y MWD tienen sobre los valores de densidad esperados. Por ejemplo, en la Figura 10, los valores estadísticos de F y p se dan en la tabla de ANOVA. Estos términos son indicadores estadísticos de cuánto afecta una variable a una respuesta particular. Es decir, cuanto mayores son los valores de F mayor es la influencia de la variable sobre la variable respuesta seleccionada, en este caso la densidad. En cambio, cuanto más bajo es el valor de p generado, más influyente es la variable. Los datos dados en la Figura 10 sugieren que aunque ambas variables MW y MWD tienen efectos importantes para cambiar la densidad, el MW puede ser más eficaz en cambiar la densidad de la muestra que la MWD de la muestra, además el término cuadrático del MW tiene casi el mismo efecto que la MWD. Estos datos demuestran otros posibles usos para el análisis de las formas digitales mediante esta invención en conjunción con el uso de software estadístico.

Ejemplo 4 – Contribuciones de la SCB a la densidad

Tras explicar los efectos del MW, explicamos la reducción adicional de la densidad por la presencia de SCB. Una serie de copolímeros de 1-hexeno producidos a partir de diferentes sistemas catalíticos (y por tanto diversas arquitecturas) fueron caracterizados usando SEC y los datos estructurales obtenidos se dan en las Tablas 5A a 5D a continuación. La Tabla 5A comprende resinas metalocénicas. La Tabla 5B incluye resinas de Zeigler Natta, la Tabla 5C informa sobre resinas de cromo y la Tabla 5D enumera resinas que son estructuralmente diferentes de las de las Tablas 5A a 5C. Las muestras enumeradas en 5D incluían tanto muestras mono-modales como bimodales. La primera de estas muestras (MTE-16) es una única resina catalizada por metalocenos con una MWD ligeramente más ancha (PDI = 3,1) y una SCBD invertida. Es decir, el nivel de SCB en esta muestra aumenta con el peso molecular como se muestra en la Figura 11. Del mismo modo, las SCBDs invertidas se obtienen a partir de las muestras bimodales BM ZN-1, DMTE-1 & 2 en donde homopolímeros de bajo peso molecular se combinan con copolímeros de peso molecular más alto (Figura 12).

ES 2 575 653 T3

Tabla 5A. Valores de densidad calculados para muestras de copolímeros catalizados por metallocenos

Muestra	Mw (kg/mol)	PDI	SCB/1000 CT	ρ del homopolímero calculado (g/cm ³)	ρ del copolímero medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$	$\Delta\rho/SCB$
MTE-1	182	2,42	0,1	0,951	0,947	0,005	0,049
MTE-2	139	2,5	1,2	0,956	0,942	0,014	0,012
MTE-3	159	2,34	2,3	0,953	0,937	0,016	0,007
MTE-4	142	3,13	3,5	0,955	0,933	0,022	0,006
MTE-5	129	2,3	3,7	0,956	0,933	0,023	0,006
MTE-6	134	2,72	3,7	0,955	0,936	0,019	0,005
MTE-7	111	2,75	6,8	0,957	0,931	0,027	0,004
MTE-8	204	2,25	9,3	0,950	0,917	0,033	0,004
MTE-9	187	2,11	10,7	0,951	0,916	0,035	0,003
MTE-10	120	2,2	12,4	0,956	0,916	0,040	0,003
MTE-11	180	2,33	12,9	0,951	0,913	0,038	0,003
MTE-12	117	2,5	13,6	0,956	0,918	0,038	0,003
MTE-13	95	3,5	32	0,960	0,902	0,058	0,002
MTE-14	102	3,52	36,3	0,959	0,897	0,062	0,002
MTE-15	147	2,63	49,5	0,954	0,880	0,074	0,001

Tabla 5B. Valores de densidad calculados para muestras de copolímeros catalizados de Zeigler Natta

Muestra	Mw (kg/mol)	PDI	SCB/1000 CT	ρ del homopolímero calculado (g/cm ³)	ρ del copolímero medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$	$\Delta\rho/SCB$
ZN-1	133	5,02	1,5	0,958	0,947	0,012	0,008
ZN-2	123	4,2	2,0	0,959	0,944	0,015	0,007
ZN-3	120	3,9	2,0	0,959	0,944	0,015	0,007
ZN-4	120	4,8	3,0	0,960	0,944	0,016	0,005
ZN-5	112	5,3	3,3	0,961	0,944	0,017	0,005
ZN-6	439	4,4	3,6	0,946	0,929	0,017	0,005
ZN-7	91	4,3	6,5	0,962	0,937	0,025	0,004
ZN-8	138	4,7	7,1	0,958	0,936	0,022	0,003
ZN-9	144	4,9	7,3	0,957	0,935	0,023	0,003
ZN-10	130	4,7	12,6	0,958	0,926	0,032	0,003
ZN-11	135	4,6	12,6	0,958	0,927	0,031	0,002
ZN-12	131	4,9	13,9	0,958	0,924	0,035	0,002
ZN-13	115	4,8	22,4	0,959	0,915	0,045	0,002

Tabla 5C. Valores de densidad calculados para muestras de copolímeros catalizados por cromo

Muestra	Mw (kg/mol)	PDI	SCB/1000 CT	ρ del homopolímero calculado (g/cm ³)	ρ del copolímero medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$	$\Delta\rho/SCB$
Cr-1	140	10,4	14,0	0,961	0,925	0,036	0,003
Cr-2	216	16,6	5,59	0,960	0,937	0,023	0,004
Cr-3	228	19,0	3,4	0,959	0,944	0,015	0,004
Cr-4	328	36,5	2,6	0,960	0,950	0,010	0,004
Cr-5	341	53,7	2,1	0,961	0,950	0,010	0,005
Cr-6	483	66,1	1,6	0,958	0,950	0,008	0,005
Cr-7	500	73,1	0,9	0,958	0,951	0,007	0,008
Cr-8	353	79,1	2,0	0,962	0,952	0,010	0,005

Tabla 5D. Valores de densidad calculados para muestras de copolímeros con SCBD invertida

Muestra	Mw (kg/mol)	PDI	SCB/1000 CT	ρ del homopolímero calculado (g/cm ³)	ρ del copolímero medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$	$\Delta\rho/SCB$
MET-16	135	3,1	19,5	0,956	0,912	0,044	0,002
BM ZN-1	210	14,0	1,6	0,958	0,948	0,010	0,006
DMTE-1	231	14,5	1,5	0,959	0,950	0,009	0,006
DMTE-2	248	25,3	1,7	0,960	0,951	0,008	0,005

- 5 Las SCBDs de estas muestras fueron caracterizadas también por SEC-FTIR. Para las tres primeras muestras de la Tabla 5A, se midió una pendiente de cero (es decir, perfil de SCB plano) para la SCBD. Las muestras de Zeigler Natta dadas en la Tabla 5B mostraron todas la SCBD común (más SCB en el extremo inferior de MW de la MWD). Las pendientes para estas muestras variaron de -0,5 a -6,5. Las pendientes de SCBD para las muestras catalizadas por cromo de la Tabla 5C variaron de 0 a -9 y presentaron SCBDs similares a las de la Tabla 5B. Por último, las
- 10 muestras mono-modales y bimodales de la Tabla 5D tienen todas las denominadas SCBDs invertidas (más SCB en el extremo de altos MWs de la MWD).

Como se muestra en la Figura 13, el cambio de densidad por SCB se representó gráficamente frente a la SCB por 1000 carbonos totales (CT) para las resinas dadas en la Tabla 5A. Los resultados demostrados en la Figura 11 mostraron una relación no lineal de cómo la diferencia de densidad calculada entre un copolímero y su homopolímero análogo para muestras catalizadas por metalocenos (polímeros globales) variaba cuando se expresaba en términos de cambio de densidad por SCB. Es decir, cuando el contenido medio de SCB aumentaba por encima de aproximadamente 10 SCB/1000 CT, la resultante disminución del cambio de densidad por SCB parecía ser menor que la producida a niveles de SCB inferiores. Estos valores se calcularon dividiendo la diferencia de densidad por el contenido total de SCB del polímero. Puesto que estipulamos que la densidad medida estaba en

15 condiciones de equilibrio, se asumió que cualquier variación alejada de la densidad homopolimérica (debida al efecto del MW) se atribuía únicamente a la presencia de SCB. La relación no lineal mostrada cumplió con las expectativas de que la influencia de la SCB sobre la densidad cuando aumentaba de 40 a 41 SCB/1000 CT (carbonos totales) es menor que la observada cuando aumentaba de 1 a 2 SCB/1000 CT.

Otra forma de representar gráficamente estos datos se mostró en la Figura 14, en donde el cambio de densidad global observado se representó gráficamente frente al contenido medio de SCB. Esta figura demostró que el cambio de densidad global observado con el contenido de SCB para muestras con PDI de aproximadamente 2,3 se puede describir usando una relación de ley de potencia. El algoritmo generado dado en la Figura 14, junto con el algoritmo de homopolímeros (es decir, Ec. 3) como se ha descrito anteriormente se puede usar para predecir la densidad de copolímeros de MWs estrechos (es decir, PDI de aproximadamente 2,3). Una relación similar sobre el mismo nivel

20 de SCB se encontró para las resinas de PDI ligeramente más ancho (PDI de aproximadamente 4,9) producidas a partir catalizadores de Zeigler Natta (ZN) que se representan como círculos abiertos en la Figura 14. Sin embargo, para estas resinas ZN se observó un claro desplazamiento en los datos representados gráficamente en comparación con los datos de las resinas metalocénicas (representadas gráficamente como círculos sólidos).

El desplazamiento observado entre los conjuntos de resinas ZN y metalocénicas se asoció probablemente con el PDI de las muestras. Normalmente a pesos moleculares similares, las muestras de PDI más ancho tienen mayores densidades homopoliméricas, como se ha demostrado anteriormente (ver Tabla 4) a partir de estudios de modelado usando perfiles de distribución normal Gaussiana de pesos moleculares. Como tal, para una muestra de PDI ancho se necesita más SCB para lograr una densidad equivalente a las muestras con PDIs más estrechos. En cambio, en el mismo nivel de SCB, el cambio de densidad resultante para la muestra de PDI ancho será menor que el de la muestra de PDI estrecho. Este se mostró en la figura 14.

Sin estar ligado a ninguna teoría, parece razonable que las resinas con valores de PDI distintos de 2,3 y 4,9 tienen también relaciones de ley de potencia separadas para cómo la SCB cambia la densidad en sistemas de polímeros globales. Fue difícil explorar sistemáticamente los efectos de los niveles de SCB sobre el cambio de densidad a un PDI constante > 5 debido a la naturaleza de los catalizadores de cromo y a las condiciones del reactor normalmente usadas para producir estas estructuras de pesos moleculares amplios. Por tanto, se produce mucha variación tanto en el nivel de la SCB como de los PDIs de muestras de resinas comerciales y plantas piloto. Sin embargo se examinaron estas estructuras de PDI ancho.

Por ejemplo, el examen de los cambios de densidad para las resinas catalizadas por cromo indicadas en la Tabla 5C sugirió que si existen leyes de potencia individuales para resinas con diferentes PDIs, entonces la relación entre cada conjunto de PDI es probablemente compleja y no lineal. Esta última afirmación se demostró en la Figura 13 señalando la relación entre los datos generados para resinas con los PDIs más anchos (muestras de tipo Cr-5,6,7,& 8, PDI > 54), las de PDI de aproximadamente 4,7 y las de PDI de aproximadamente 2,3. Aunque hubo una serie limitada de muestras en el conjunto de datos para resinas con PDIs muy anchos y similares, resultó obvio a partir de estos grupos de datos en conjunto que se necesitaba una expresión compleja para captar adecuadamente la influencia tanto de la SCB como la MWD sobre el cambio de densidad observado en estas muestras.

Para normalizar los datos de SCB para la polidispersidad que se demuestra mediante los datos de las resinas polimerizadas por diferentes catalizadores, reconocimos que existía una relación no lineal entre los tres conjuntos de datos representados gráficamente en la Figura 15. Es decir, el cambio entre los datos ajustados para los conjuntos de resinas de PDI 2,3 y PDI 4,9 mostrados en esta figura fue mucho mayor que el observado entre los conjuntos de resinas de PDI 4,0 y PDI > 54. Este punto se expresó matemáticamente señalando las diferencias entre los factores pre-exponenciales en las ecuaciones respectivas (es decir, 0,0115, 0,0095 y 0,0072 para los conjuntos de datos de PDI 2,3, 4,7 y > 54, respectivamente).

Para explicar la naturaleza no lineal de los datos, los valores de SCB observados se dividieron por un valor exponencial del PDI de las muestras (es decir, PDI^n). El valor para el exponente n se determinó dividiendo en primer lugar los niveles de SCB en cada muestra por el PDI^n de la resina (en donde n se fija inicialmente igual a 1), representando gráficamente estos valores frente al cambio de densidad predicho, y después reduciendo empíricamente el valor del exponente para el PDI hasta que se determinó un valor que minimizó las diferencias entre las muestras (a través de evaluación visual).

Con estos datos descubrimos que asignando el exponente n igual a 0,32, diversos tipos de resinas con diferentes arquitecturas poliméricas como se detalla en las Tablas 5A a 5D se pueden desplazar efectivamente en una sola curva como se muestra en la Figura 16. También es evidente a partir de la Figura 16 que la relación entre la diferencia de densidad y los valores de SCB normalizados (SCB/PDI^n) pudo describirse usando una ecuación exponencial doble. Este ejercicio particular demostró que con la selección adecuada del exponente n, la influencia de PDI en la correlación del cambio de densidad ($\Delta\rho$) con los niveles de SCB en muestras polidispersas se minimizó significativamente si no se eliminó.

Usando este enfoque, los datos de muestras como se indican en las Tablas 5A a 5D se ajustaron usando la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho = C_1(SCB/PDI^n)^{C_2} + C_3(SCB/PDI^n)^{C_4} \quad (\text{Ec. 4})$$

Un ajuste posterior de los datos (incluyendo el exponente n) usando la función solver en Excel® en donde la suma de los cuadrados para las diferencias entre el $\Delta\rho$ calculado y el $\Delta\rho$ observado se minimizaron, dio los siguientes valores para los coeficientes de la Ecuación 4 y el exponente n:

$$C_1 = 0,01239302 \text{ (g/cm}^3\text{)/(SCB por 1000 CT)}^{C_2}$$

$$C_2 = 0,49586823$$

$$C_3 = 0,000345888 \text{ (g/cm}^3\text{)/(SCB por 1000 CT)}^{C_3}$$

$$C_4 = -0,78067392$$

$$n = 0,318975556$$

Esta ecuación no explica la distribución de la ramificación de cadena corta sobre la distribución de pesos moleculares en las muestras de polímeros globales (es decir, la pendiente de la SCBD) ni el tipo de SCB. No se consideraron también las estructuras con ramificación de cadena larga.

5 Los valores resultantes predichos para las resinas de las Tablas 5A a 5D se dan en las Tablas 6A a 6D y se representan gráficamente en la Figura 17. Los valores de densidad de copolímero calculados usando las Ecuaciones 3 y 4 se dan en la Tabla 7 mientras que la bondad de la representación gráfica del ajuste se da en la Figura 18. Estos resultados demuestran que los métodos y ecuaciones de la invención pueden determinar adecuadamente la densidad virtual para este conjunto de muestras con el resto absoluto medio de 0,0016 g/cm³. Curiosamente, este valor de error es igual al encontrado para las estimaciones de las densidades de homopolímeros usando la Ecuación 3.

10 Tabla 6A. Valores de $\Delta\rho$ calculados para las resinas de la Tabla 5A usando la Ec. 4

Muestra	PDI	SCB/1000 CT	SCB/PDI ⁿ	$\Delta\rho$ medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$ calculado (g/cm ³)	Resto absoluto
MTE-1	2,42	0,1	0,1	0,005	0,006	0,001
MTE-2	2,5	1,2	0,9	0,014	0,012	0,002
MTE-3	2,34	2,3	1,8	0,016	0,017	0,001
MTE-4	3,13	3,5	2,4	0,022	0,019	0,003
MTE-5	2,3	3,7	2,8	0,023	0,021	0,002
MTE-6	2,72	3,7	2,7	0,019	0,020	0,001
MTE-7	2,75	6,8	4,9	0,027	0,027	0,001
MTE-8	2,25	9,3	7,2	0,033	0,033	0,000
MTE-9	2,11	10,7	8,4	0,035	0,036	0,001
MTE-10	2,2	12,4	9,6	0,040	0,038	0,002
MTE-11	2,33	12,9	9,8	0,038	0,039	0,001
MTE-12	2,5	13,6	10,2	0,038	0,039	0,001
MTE-13	3,5	32	21,5	0,058	0,057	0,001
MTE-14	3,52	36,3	24,3	0,062	0,060	0,001
MTE-15	2,63	49,5	36,4	0,074	0,074	0,000

Tabla 6B. Valores de $\Delta\rho$ calculados para las resinas de la Tabla 5B usando la Ec. 4

Muestra	PDI	SCB/1000 CT	SCB/PDI ⁿ	$\Delta\rho$ medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$ calculado (g/cm ³)	Resto absoluto
ZN-1	5,02	1,5	0,9	0,012	0,012	0,000
ZN-2	4,2	2	1,3	0,015	0,014	0,001
ZN-3	3,9	2	1,3	0,015	0,014	0,000
ZN-4	4,8	3	1,8	0,016	0,017	0,001
ZN-5	5,3	3,3	1,9	0,017	0,017	0,001
ZN-6	4,4	3,6	2,2	0,017	0,019	0,001
ZN-7	4,3	6,5	4,1	0,025	0,025	0,000
ZN-8	4,69	7,1	4,3	0,022	0,026	0,003

ES 2 575 653 T3

ZN-9	4,89	7,3	4,4	0,023	0,026	0,003
ZN-10	4,74	12,6	7,7	0,032	0,034	0,002
ZN-11	4,575	12,6	7,8	0,031	0,034	0,004
ZN-12	4,92	13,9	8,4	0,035	0,036	0,001
ZN-13	4,765	22,4	13,6	0,045	0,045	0,000

Tabla 6C. Valores de $\Delta\rho$ calculados para las resinas de la Tabla 5C usando la Ec. 4

Muestra	PDI	SCB/1000 CT	SCB/PDI ⁿ	$\Delta\rho$ medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$ calculado (g/cm ³)	Resto absoluto
Cr-1	10,4	14,0	6,6	0,036	0,032	0,004
Cr-2	16,6	5,59	2,3	0,023	0,019	0,004
Cr-3	19,0	3,4	1,3	0,015	0,014	0,000
Cr-4	36,5	2,6	0,8	0,010	0,012	0,001
Cr-5	53,7	2,1	0,6	0,010	0,010	0,000
Cr-6	66,1	1,6	0,4	0,008	0,009	0,001
Cr-7	73,1	0,9	0,2	0,007	0,007	0,000
Cr-8	79,1	2,0	0,5	0,010	0,009	0,001

Tabla 6D. Valores de $\Delta\rho$ calculados para las resinas de la Tabla 5D usando la Ec. 4

Muestra	PDI	SCB/1000 CT	SCB/PDI ⁿ	$\Delta\rho$ medido (g/cm ³)	$\Delta\rho$ calculado (g/cm ³)	Resto absoluto
MET-16	3,1	19,5	13,6	0,044	0,045	0,001
BM ZN-1	14,0	1,6	0,7	0,010	0,011	0,001
DMTE-1	14,5	1,5	0,6	0,009	0,010	0,002
DMTE-2	25,3	1,7	0,6	0,008	0,010	0,002

5

Tabla 7. Densidades de copolímeros calculadas para las muestras de las Tablas 5A a 5D.

Muestra	ρ de copolímero medida (g/cm ³)	ρ de copolímero calculada (g/cm ³)	Resto absoluto
MTE-1	0,947	0,945	0,001
MTE-2	0,942	0,944	0,002
MTE-3	0,937	0,936	0,001
MTE-4	0,933	0,935	0,003
MTE-5	0,933	0,935	0,002
MTE-6	0,936	0,935	0,001
MTE-7	0,931	0,930	0,001

ES 2 575 653 T3

MTE-8	0,917	0,917	0,000
MTE-9	0,916	0,915	0,001
MTE-10	0,916	0,918	0,002
MTE-11	0,913	0,912	0,001
MTE-12	0,918	0,917	0,001
MTE-13	0,902	0,903	0,001
MTE-14	0,897	0,898	0,001
MTE-15	0,880	0,880	0,000
ZN-1	0,947	0,946	0,000
ZN-2	0,944	0,945	0,001
ZN-3	0,944	0,944	0,000
ZN-4	0,944	0,943	0,001
ZN-5	0,944	0,943	0,001
ZN-6	0,929	0,928	0,001
ZN-7	0,937	0,937	0,000
ZN-8	0,936	0,932	0,003
ZN-9	0,935	0,931	0,003
ZN-10	0,926	0,924	0,002
ZN-11	0,927	0,923	0,004
ZN-12	0,924	0,923	0,001
ZN-13	0,915	0,914	0,000
Cr-1	0,925	0,929	0,004
Cr-2	0,937	0,941	0,004
Cr-3	0,944	0,944	0,000
Cr-4	0,950	0,949	0,001
Cr-5	0,950	0,950	0,000
Cr-6	0,950	0,949	0,001
Cr-7	0,951	0,951	0,000
Cr-8	0,952	0,953	0,001
MET-16	0,912	0,910	0,001
BM ZN-1	0,948	0,947	0,001
DMTE-1	0,950	0,949	0,002
DMTE-2	0,951	0,950	0,002

Como se ha mencionado anteriormente, el perfil de la SCBD no se tuvo en cuenta en la Ecuación 4. Sin embargo, los resultados mostrados en la Tabla 7 sugerían que la pendiente de la SCBD tenía contribuciones insignificantes al cambio de densidad calculado para las muestras probadas (al menos dentro del error del cálculo). Esto fue evidente a partir de las muestras catalizadas por metallocenos de PDI más estrecho, en donde las pendientes de SCBD para

las resinas de la Tabla 5A eran iguales a 0 en comparación con 6,5 para la muestra MTE-16 de la Tabla 5D. La diferencia de densidad observada para la muestra MTE-16 ($0,044 \text{ g/cm}^3$) fue comparable a las otras muestras MET con valores de $\text{SCB}/(\text{PDI})^n$ similares (es decir, entre 10 y 14). Un argumento similar puede hacerse para las muestras enumeradas en la Tabla 5B y 5C en donde las pendientes variaban considerablemente, sin embargo el cambio de densidad en todas estas muestras fue captado usando el término $\text{SCB}/(\text{PDI})^n$ y la Ecuación 4.

Finalmente, las contribuciones insignificantes de la pendiente de SCBD al cambio de densidad se demostraron también para las tres resinas bimodales probadas, BM ZN-1, DMTE-1 & 2 mostradas en la Tabla 5D. Estas tres muestras son comparables a las muestra mono-modales que tienen pendientes suficientemente escarpadas para analizar minuciosamente la resina. Esto se ilustró considerando lo que sucede en una MWD ancha Gaussiana ($\text{PDI} = 14$) cuando la pendiente se cambió sistemáticamente como se muestra en la Figura 19. En esta gráfica la pendiente se aumentó de 0 a 3 de modo que la muestra tenía una SCBD invertida. Como resultado, la pendiente más escarpada produjo una muestra en donde la mitad del polímero era esencialmente homopolímero y la otra mitad era copolímero, al igual que en las muestras bimodales. El hecho de que las tres resinas bimodales tienen valores de $\text{SCB}/(\text{PDI})^n$ y $\Delta\rho$ similares a las muestras Cr-6, 7 & 8, que tienen SCBDs planas, confirma una vez más el uso de las Ecuaciones 3 y 4 para calcular la densidad virtual de copolímeros para muestras con perfiles de MWD y SCBD complejos.

Ejemplo 5. Cálculo del cambio de densidad para datos de MWD y SCB digitales

El Ejemplo 5 demuestra el uso de esta invención para calcular la densidad de un copolímero de poli(etileno) usando valores estructurales descritos tales como el MW, PDI y contenido de SCB, junto con el uso de distribuciones de MW y SCB generadas digitalmente. Los datos estructurales descritos por Mirabella *et al.*, *Journal of Polymer Science, Part B, 40 (2002) 1637*, para un conjunto de copolímeros de poli(etileno) catalizados por metalocenos y sus densidades homopoliméricas calculadas se muestran en la tabla 8. Sin el beneficio de tener las muestras en la mano para medir físicamente la MWD y SCB, se usaron curvas de MWD generadas digitalmente suponiendo una Gaussiana normal para la distribución de pesos moleculares para cada muestra descrita en la Tabla 8. Además, puesto que estas muestras son catalizadas por metalocenos, se puede asignar una SCBD plana a través de la MWD que tiene el valor del nivel de SCB indicado. Como se puede ver en este ejemplo, usando este enfoque digital y los datos descritos se pueden calcular fácilmente las densidades de tales muestras. Las densidades virtualmente calculadas como se ha descrito son bastante equiparables con los valores medidos descritos por Mirabella. También cabe destacar que estas muestras contenían ramificaciones etílicas derivadas de la incorporación de comonómeros de 1-buteno, lo que ilustra además que la aplicabilidad del método para las SCBs no está limitado por el tipo de comonómero.

Tabla 8. Densidad calculada de copolímeros usando datos digitales de MWD y SCB

Muestra	Mw indicado (kg/mol)	PDI indicado	SCB/1000 CT indicado	ρ de homopolímero calculada (g/cm^3)	ρ de copolímero indicada (g/cm^3)	ρ de copolímero calculada (g/cm^3)	Resto absoluto de densidad
M-6	108	2,2	18,5	0,958	0,910	0,911	0,001
M-5	75	2,5	25,3	0,962	0,905	0,909	0,004
M-4	81	2,2	30,7	0,961	0,900	0,901	0,001
M-3	98	2,1	43,9	0,958	0,888	0,886	0,002
M-2	137	2,4	51,4	0,956	0,880	0,879	0,001
M-1	63	2,3	84,6	0,963	0,865	0,865	0,000

Ejemplo 6. Cálculo del cambio de densidad a través de la MWD

La contribución de la SCB al cambio de densidad calculado por la Ecuación 4 usó datos adquiridos para la mayor parte o la totalidad del polímero usando valores de SCB a partir de RMN o SEC-FTIR y datos de MW y MWD obtenidos a partir de SEC. Sin embargo, esta ecuación se pudo usar también para calcular la densidad del polímero global a modo de segmentos usando datos de SEC-FTIR. Como en el caso de la densidad homopolimérica calculada, la densidad de una muestra de copolímero se supuso que era la suma de las densidades a través de la distribución de pesos moleculares. En consecuencia, la densidad de copolímero medida se obtuvo calculando en primer lugar el valor homopolimérico para cada segmento usando la Ecuación 3, restando el cambio de densidad calculado debido a la presencia de SCB (usando la Ecuación 4) y posteriormente sumando los valores de densidad resultantes sobre la MWD como se ha descrito previamente en la Ecuación 2 y se reitera a continuación;

$$1/\rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int \frac{1}{\rho} \left(\frac{dw}{d \log m} \right) d \log M \quad \text{Ec.2}$$

en donde: $\rho = Ec.3 - Ec.4$

Este enfoque se probó usando datos de SEC-FTIR para resinas seleccionadas previamente descritas en la Tabla 5A a 5D. Con el fin de calcular las respectivas densidades para cada segmento de MW en los perfiles estructurales adquiridos mediante SEC-FTIR, los datos experimentales se reprodujeron primero de una manera continua. Esto se hizo debido a que el nivel de SCB descrito es un resultado de espectros acumulados, y por tanto no cada segmento de MW tiene un valor correspondiente de SCB. Además, los datos experimentales de SCB están a menudo ausentes en los finales extremos de la MWD debido a problemas de ruido de señales. La parte de datos de SCB que faltan de la MWD puede ser de hasta aproximadamente 20% del perfil total de la MWD. Estos puntos se ilustraron en los datos de SEC-FTIR presentados en las Figuras 17 y 18.

En el primer paso, un conjunto de perfiles estrechos de MW, perfiles de MWD con distribución de Schulz-Flory (SFD) (PDI de aproximadamente 2) se usó para ajustar el perfil de MWD. Para la MWD dada en la Figura 20, se usaron siete picos SFD como se muestra en la Figura 21. Fue posible usar otras formas de picos y utilizar más de siete picos. Sin embargo, los diversos aspectos de esta invención comprenden reproducir la MWD con la mayor exactitud posible con un número mínimo de picos. Por tanto, siete picos con distribución de Schulz-Flory (SFD) parecieron ser adecuados. En la siguiente paso, se reprodujo el perfil experimental de SCB usando un conjunto adicional de SFDs. Este segundo conjunto de SFDs tenía los mismos perfiles de MWD (incluyendo el MW pico de cada pico), sin embargo, una cantidad de SCB arbitraria (pero constante) con una SCBD plana se asignó a cada pico. La SCBD experimental se combinó añadiendo digitalmente fracciones ponderales de picos de cada conjunto a través de la MWD.

Por ejemplo, en un aspecto una resina catalizada por metallocenos con una MWD que se pudo representar por un solo producto de SFD y tenía un nivel de SCB con distribución plana de 6 SCB/1000 CT, tanto los datos de MWD como los de SCBD experimentales se reprodujeron digitalmente añadiendo 0,5 veces el segmento de datos del pico SFD de "homopolímero" a 0,5 veces los datos del segmento del pico SFD de "copolímero", en donde el último tenía un nivel de SCB con distribución plana de 12 SCB/1000 CT. Por supuesto si al pico de copolímero se le asigna un nivel de 24 SCB/1000 CT, se necesitará solamente una "fracción ponderal" de 0,25. Tanto los datos experimentales como los ajustados se dan en la Figura 21. Aunque un ajuste exacto para la SCBD en las colas de la MWD no se consiguió (indudablemente, la SCBD se podría combinar exactamente si se usaran más distribuciones de Schulz-Flory), los datos descritos en la Figura 21 demostraron que se obtiene buen acuerdo entre los datos de densidad medida y densidad calculada usando este enfoque incluso para perfiles de MWD y SCBD complejos. Normalmente, la MWD derivada de la SEC-FTIR tiene un PDI ligeramente más ancho debido al gran volumen de inyección usado. Esta última observación puede añadir aproximadamente 0,001 g/cm³ a la densidad final calculada.

También es posible predecir la SCB a partir de densidades conocidas y después asignar niveles de SCB con el fin de alcanzar un objetivo específico de densidad. Esto es particularmente útil en el diseño de catalizador y resina en donde se sabe cómo un sistema particular incorpora comonomero y es útil también al abordar escenarios de "qué pasaría si", usando datos digitales. Por ejemplo, la SCB necesaria para conseguir una densidad particular en un particular MW y MWD, se calculó usando la ecuación 5. Esta ecuación se alcanzó volviendo a representar gráficamente y ajustando el cambio de densidad y los datos de SCB como SCB/PDIⁿ frente al cambio de densidad:

$$SCB / PDI^n = C_1(\Delta\rho)^{C_2} + C_3(\Delta\rho)^{C_4} \quad \text{(Ec. 5)}$$

en donde:

C1	1780,355946
C2	137,0649808
C3	7196,543644
C4	2,026750223
n	0,318975556

Los valores ajustados (modelo) y experimentales usando este enfoque se muestran en la Figura 22 e ilustran la bondad del ajuste de este enfoque. En particular, este enfoque es muy útil cuando se aborda escenarios de "qué pasaría si" en el diseño de resinas. Usando el valor de densidad obtenido de la MWD (es decir, la densidad de homopolímero) y la Ecuación 5, la densidad de cualquier combinación de MW, MWD o SCB y SCBD se puede calcular a partir de datos digitales. Este enfoque también debe encontrar uso cuando se aborda incorporaciones de comonomeros en sitios catalíticos.

Ejemplo 7. Estimación de puntos de fusión de poli(etileno)

Muchas propiedades de homopolímeros y copolímeros de poli(etileno) se calcularon a partir de la densidad. Por ejemplo, el punto de fusión (T_m) de una muestra de poli(etileno) se calculó a partir de una curva de calibración basada en los datos de la T_m y densidad descritos en la bibliografía (estudios de Patel y Mirabella, R. M. Patel, K. Sehanobish, P. Jain, S. P. Chum, G. W. Knight, *J. Appl. Poly. Sci.* **1996**, 60, 749; F. M. Mirabella, A. Bafna, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2002**, 40, 1637.), así como valores asignados para 100%: muestras de poli(etileno) amorfo y cristalino. Varios valores para la densidad de ambas fases se han descrito en la bibliografía. En este aspecto, a la fase amorfa de poli(etileno) se asignó una densidad de 0,852 g/cm³ (Jordens, G. L. Wilkes, J. Janzen, D. C. Röhlfing, M. B. Welch, *Polymer* **2000**, 41, 7175.) a 20°C y al poli(etileno) cristalino un valor de densidad de 1,01 g/cm³ a su temperatura de fusión de equilibrio (T_m^0). La Figura 23 muestra la curva de calibración empírica (línea sólida) que relaciona los valores de densidad con los de puntos de fusión en comparación con los valores respectivos descritos en las referencias citadas. Se dieron valores asignados de 20°C y 142,5°C para valores de densidad de 0,852 g/cm³ y 1,01 g/cm³, respectivamente.

La representación gráfica de la Figura 23 mostró una relación razonable entre los valores de densidad y los puntos de fusión promedio (T_m , °C) descritos por la línea ajustada. El punto de fusión ajustado a partir de la curva de calibración para la densidad de 1,01 g/cm³ se encontró que era igual a 142,3°C y estaba bien dentro de la incertidumbre descrita (L. Mandelkern, G. M. Stack, *Macromolecules* **1984**, 17, 871) de la T_m^0 mencionada (141,5 ± 1°C). La curva de calibración proporcionó estimaciones de T_m para la densidad respectiva en cada segmento de MW. Como en los cálculos de densidad, una suma de los datos, segmento por segmento, ponderados por las fracciones en peso (w_i) de los diversos componentes que constituyen el perfil de la MWD, produjo el valor respectivo de T_m para todo el polímero.

Ejemplo 8. Cálculo de la cristalinidad de los polímeros

En otro aspecto, la cristalinidad de los polímeros se calculó usando relaciones conocidas entre cristalinidad de polímero y densidad. Por ejemplo, la fracción en peso y volumen de cristalinidad se calculó a partir de la densidad de los polímeros usando las ecuaciones siguientes:

$$\phi_c = w_c(\rho/\rho_c)$$

En donde w_c = fracción en peso de la cristalinidad

ρ = densidad calculada del polímero global a partir de la suma sobre una base de segmento por segmento

ρ_c = densidad de muestra 100% cristalina (1,01 g/cm³ asignada)

ρ_a = densidad de la fase amorfa (0,852 g/cm³)

ϕ_c = fracción en volumen de la cristalinidad

Además, puesto que los valores de densidad se calcularon directamente a partir de cualquier nivel de MWD y SCB, se usaron datos digitales para estimar lo que se podría esperar de una MWD y SCBD propuestas. Por ejemplo, simplemente usando una forma de curva Gaussiana para la MWD del polímero y una SCBD plana, la cristalinidad para polímeros de poli(etileno) catalizados por metalicenos se calculó usando valores descritos de M_w , M_n y SCB encontrados en la bibliografía. En la Figura 24, los datos descritos para la fracción en peso de cristalinidad (Stadler *et al*; *e-polymers* **2009**, no 040) se comparan con los valores calculados obtenidos como se ha descrito anteriormente. Como se muestra en la Figura 24, existe una buena correlación entre los valores medidos y calculados.

En la Figura 24 los valores de cristalinidad obtenidos a partir tanto de WAX (círculos en negro abiertos) como de medidas de densidad (círculos en azul abiertos) para muestras de poli(etileno) descritas por Stadler (*e-polymers* **2009**, no 040) se comparan con los valores calculados. También se muestran datos de cristalinidad descritos por Mirabella (*Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2002**, 40, 1637) obtenidos a partir tanto de DSC (triángulos abiertos) como de medidas de XRD (triángulos sólidos) y comparados con los valores calculados. Por último, los datos descritos por Bartczak (*Polymers* **2005**, 46, 8210) obtenidos de DSC (diamantes sólidos) y medidas de densidad (cuadrados abiertos) se muestran también y se comparan con los valores calculados dentro de ± 0,05. Las líneas de puntos de esta representación gráfica indican las desviaciones de ± 0,05 respecto a la correlación ideal de 1 a 1 dada como línea sólida (en rojo).

La Figura 25 ilustra una relación directa entre la densidad y fracción en peso de cristalinidad. En la Figura 25 se da la relación directa no lineal entre la densidad y fracción en peso de cristalinidad y se compara con los valores descritos tomados directamente de los trabajos citados de la bibliografía.

Ejemplo 9. Cálculo de los valores de PSP2

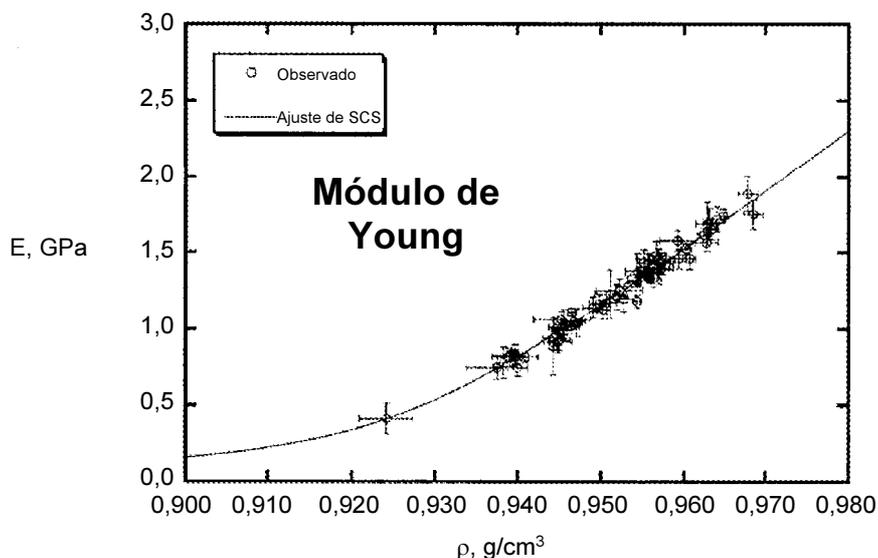
En la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007298508 A1 se usaron estructuras primarias tales como el peso molecular y ramificación de cadena corta, así como sus distribuciones respectivas, para formular un único parámetro ($PSP2$) capaz de estimar rápidamente la potencial resistencia al crecimiento lento de grietas de resinas de poli(etileno) como se determina mediante métodos de prueba de corto plazo. Este método se basó en datos experimentales obtenidos directamente de SEC-FTIR, valores de densidad aparente, y cálculos estadísticos para las probabilidades de moléculas de enlace como se describe por Huang & Brown. El valor de la probabilidad adquirido estadísticamente se trató esencialmente como un factor de ponderación (P_i) para cada segmento de la MWD. P_i se multiplicó arbitrariamente $\times 100$ y posteriormente se definió como $PSP2_i$. La suma de ($w_i PSP2_i$) a través del perfil de la MWD definió $PSP2$ para una resina particular. Sin embargo, el conocimiento tanto del nivel de SCB de las muestras como de la densidad de las muestras fue necesario con el fin de estimar los efectos de la SCB sobre la densidad de las muestras. Con esta presente invención, los efectos de la SCB sobre la densidad de las muestras y posteriormente los valores de $PSP2$ se pueden calcular directamente a partir ya sea de datos experimentales o digitales de la MWD y SCB sin conocimiento previo de la densidad de las muestras.

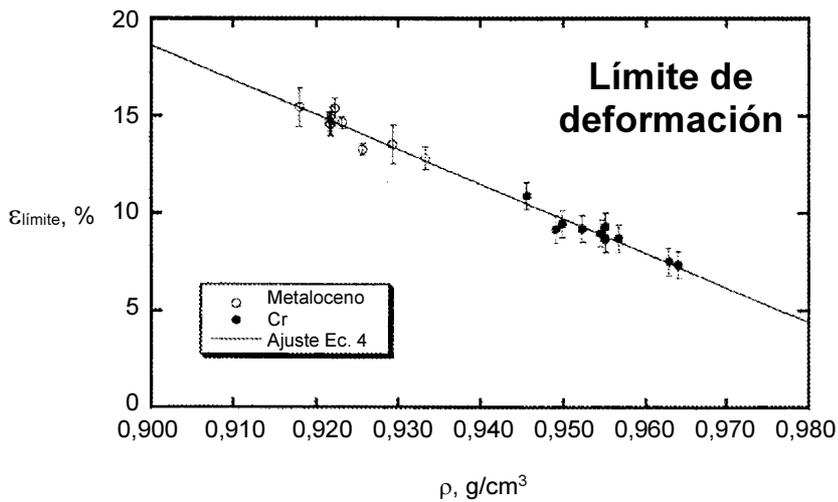
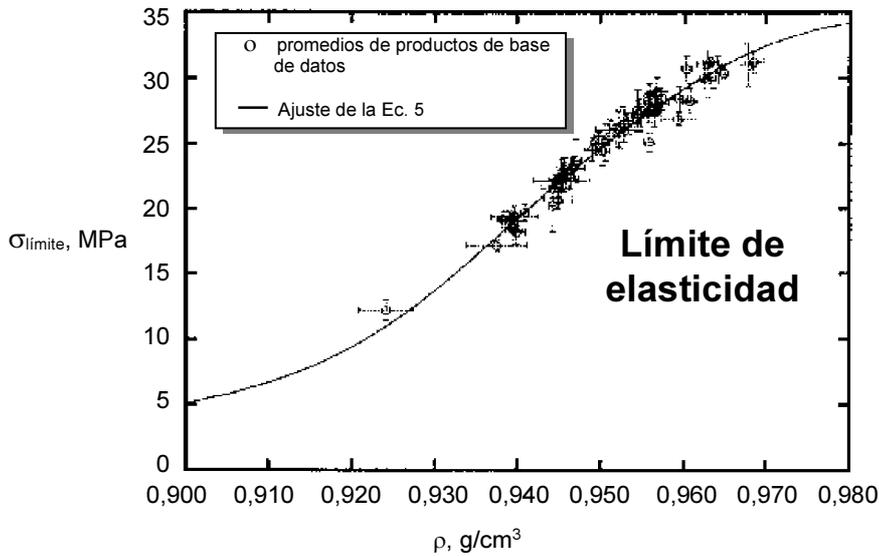
Los cálculos de P_i se basan principalmente en estimaciones de la densidad sobre una base de segmento por segmento de MW, de lo que se hicieron posteriores estimaciones de punto de fusión y espesor laminar con el fin de obtener la distancia crítica de extremo a extremo de la cadena requerida para formar una cadena de enlace (es decir, $2l_c + l_a$) como se describe por Huang & Brown. Descubrimos que los efectos de la estructura primaria sobre la densidad y valores correspondientes de T_m se pueden calcular empíricamente a través de la distribución de pesos moleculares dentro de valores medios de $\pm 0,002$ g/cm³ y $\pm 2^\circ\text{C}$, respectivamente. A partir de estos valores y relaciones conocidas como la de Gibbs-Thompson y ecuaciones de porcentaje de cristalinidad, los valores para $2l_c + l_a$ fueron aproximados. Los espesores calculados tanto para l_c como l_a parecen ser consistentes con los descritos en la bibliografía cuando se evalúan usando valores comparables ρ_c , ρ_a y T_m^0 . La Figura 26 ilustra el proceso para y datos típicos obtenidos a partir de cálculos de $PSP2$.

Ejemplo 10. Cálculo de relaciones de estiramiento natural

Finalmente, se usaron los valores calculados de $PSP2$ para estimar una relación de estiramiento natural de las muestras (NRD) usando valores de PSP y la gráfica de correlación mostrada en la Figura 27 como se ha mostrado previamente en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007298508 A1. La Figura 27 ilustra valores de $PSP2$ calculados para estimar una relación de estiramiento natural (NRD) usando valores de PSP y la correspondiente gráfica de correlación.

Tener la capacidad para predecir la densidad da un acceso para predecir las propiedades de tracción de polímeros tales como la NDR, como se ha mencionado anteriormente, u otras propiedades de tracción tales como el módulo de Young, límite de elasticidad y límite de elasticidad usando correcciones conocidas (por ejemplo, J. Janzen & D. Register; Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (1996), 54th(vol. 2), 2190-2194) de la bibliografía como se muestra a continuación, o cualquier combinación de ellas.





5

10

Una aplicación particular de este método es la visualización de estructuras y sus propiedades mecánicas esperadas. Otras han mostrado la dependencia de la cristalinidad (densidad) del módulo y propiedades de tracción del poli(etileno). Además, hemos demostrado que muchas pruebas relacionadas con el agrietamiento por tensión (tales como la prueba de muesca de Pensilvania (PENT), carga de tracción constante en probeta entallada en un solo punto (SP-NCTL), y la relación de estiramiento natural (NDR)), se pueden relacionar directamente con parámetros estructurales derivados de la MWD, niveles de SCB y datos de densidad (Des Lauriers P.J., *Polyolefins 2006 Conference Proceeding*). Dada la capacidad de predecir ahora la densidad de cualquier combinación de MWD y SCBD, ahora se pueden evaluar diversas estructuras digitalmente para su potencial aplicación en una línea de producto particular. Además, seleccionando picos con PDIs similares a los encontrados en resinas catalizadas por metalocenos, existe la posibilidad de producir resinas reales a través de mezclas físicas que corresponden a resinas construidas digitalmente con distribuciones particulares de MW y SCB.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar una densidad virtual de un polímero que tiene ramificaciones de cadena corta (SCB), que comprende:
 - 5 a) determinar una pluralidad de valores de densidad como una función de un peso molecular (MW) y un perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) del polímero en donde cada valor de la pluralidad de valores de densidad se determina en una ubicación diferente de MW a través del perfil de la MWD; y
 - b) ajustar la pluralidad de valores de densidad para una contribución de las SCB a la supresión de densidad para obtener un valor ajustado de densidad;
 - 10 c) sumar los valores ajustados de densidad para obtener una densidad virtual; en donde SCB, MW y la MWD comprenden datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor determinado digitalmente, datos obtenidos ajustando a una curva los datos obtenidos como propiedades medidas, datos proporcionados como un valor asignado arbitrariamente o una combinación de los mismos, caracterizado el método por que en la etapa b) la pluralidad de valores de densidad se ajusta usando datos de la mayor parte de las SCB y valores de polidispersidad de cromatografía de exclusión por tamaños para una variedad de muestras de copolímeros de 1-hexeno con diversas arquitecturas.
 - 15
2. El método de la reivindicación 1, en donde el MW, la MWD, o una combinación de los mismos comprende datos de SEC, GPC, RMN o SEC/FTIR.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la densidad virtual del polímero está en un intervalo de aproximadamente 0,906 g/cm³ a aproximadamente 1,01 g/cm³.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero es un homopolímero o copolímero con arquitectura monomodal o bimodal o una mezcla de homopolímeros, copolímeros o una combinación de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero es una olefina.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero comprende un comonómero.
7. El método de la reivindicación 6, en donde el comonómero es 1-hexeno, 1-octeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-deceno, estireno, o una combinación de los mismos.
- 25 8. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero es semicristalino.
9. El método de la reivindicación 1, en donde la MWD comprende perfiles MWD de distribución de Schultz-Flory.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 realizado en asociación con un reactor de polimerización.

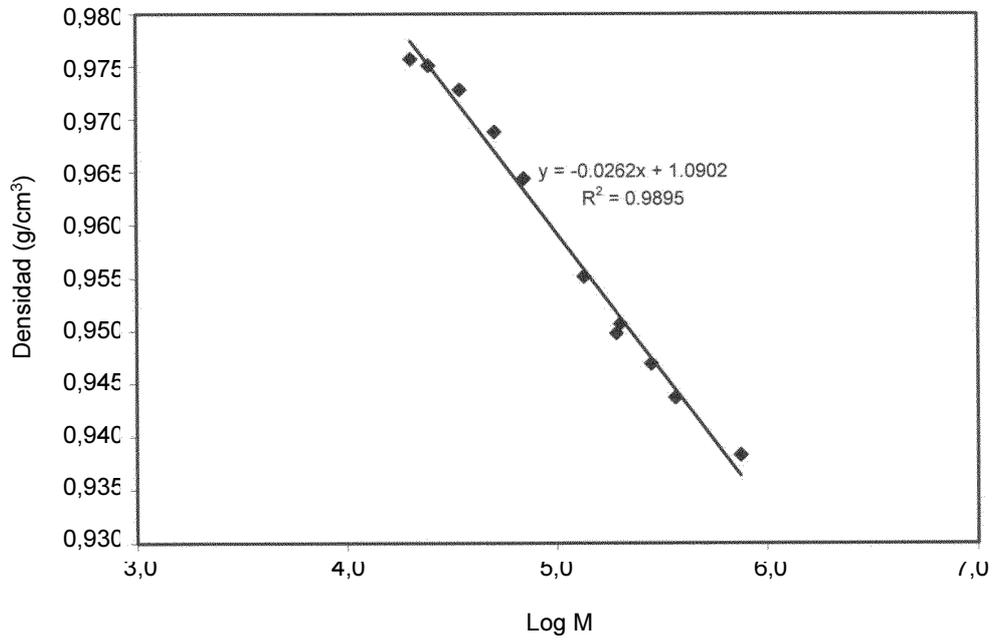


FIG. 1

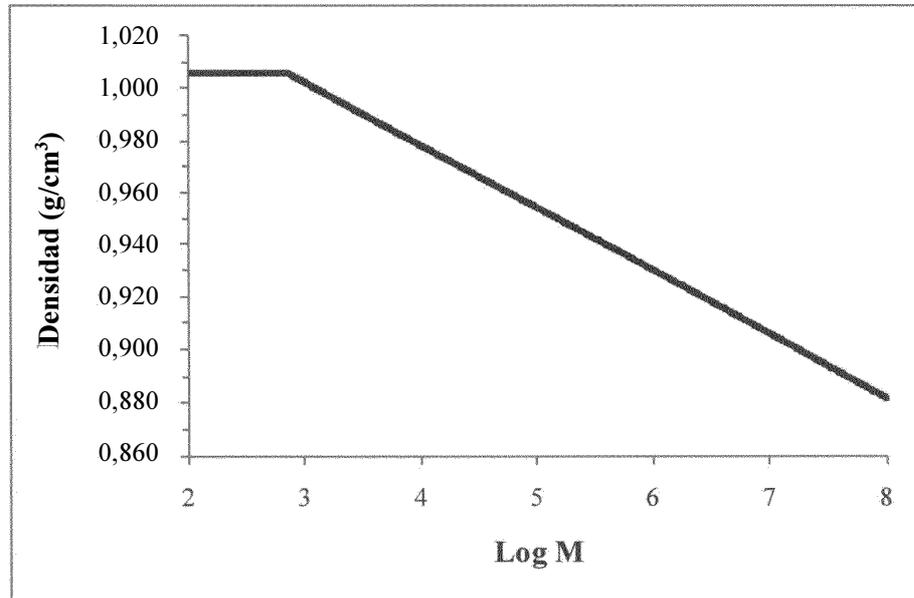


FIG. 2

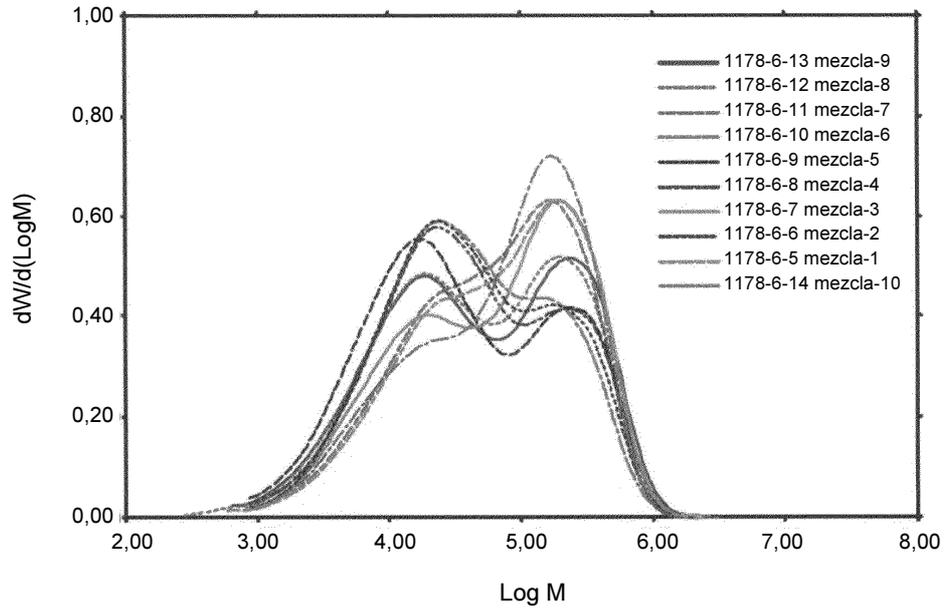


FIG. 3

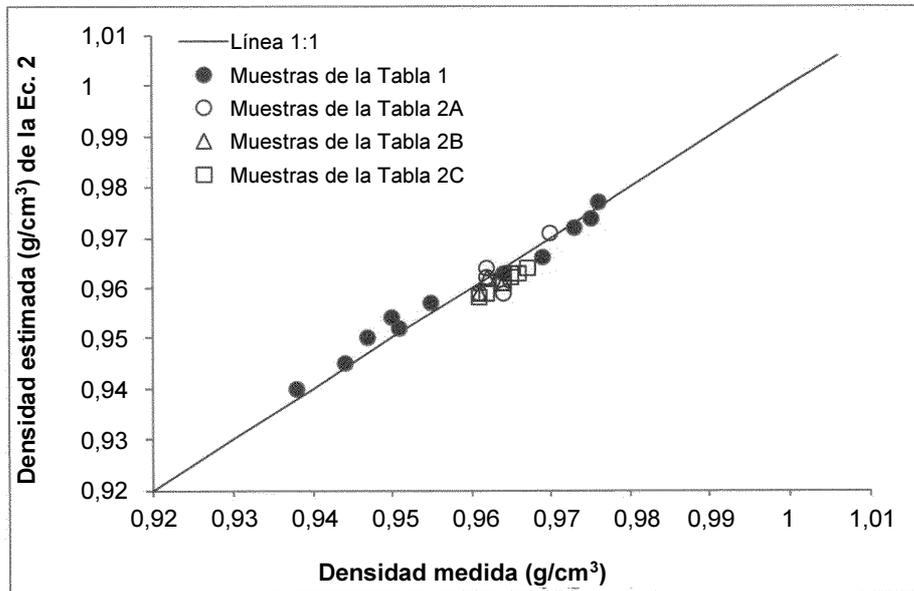


FIG. 4

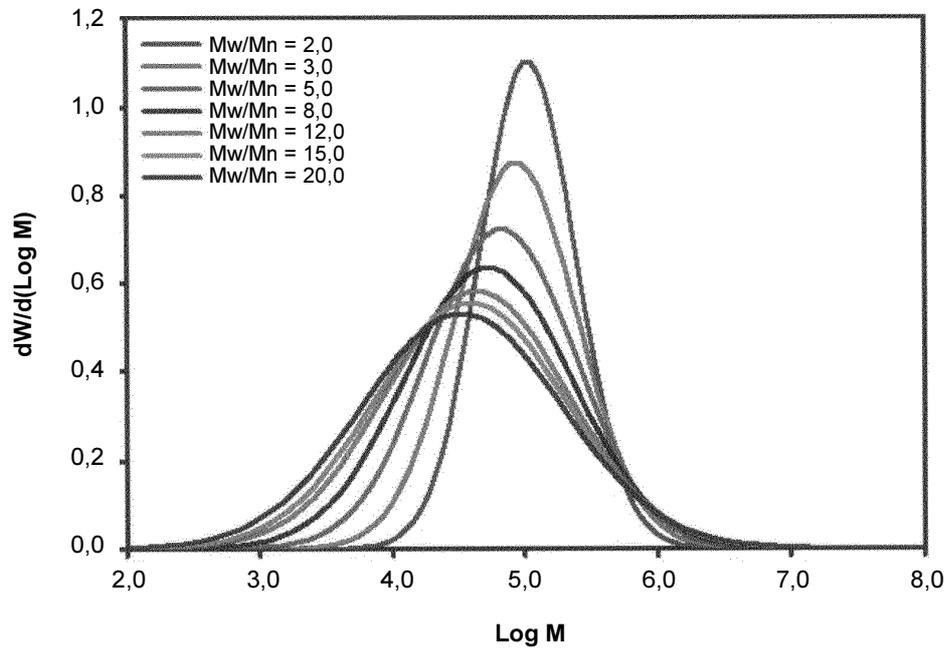


FIG. 5

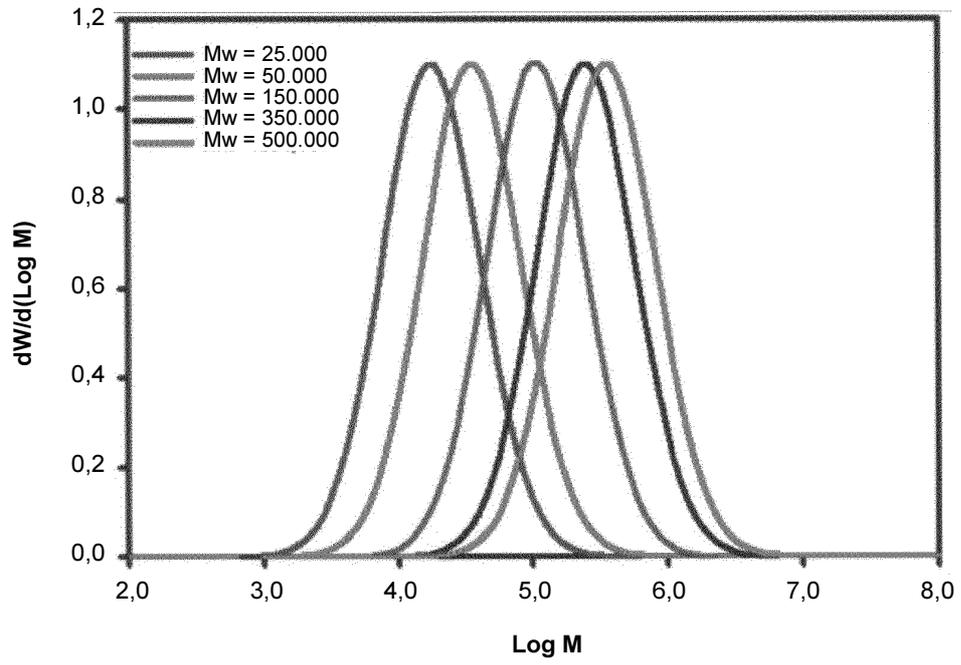


FIG. 6

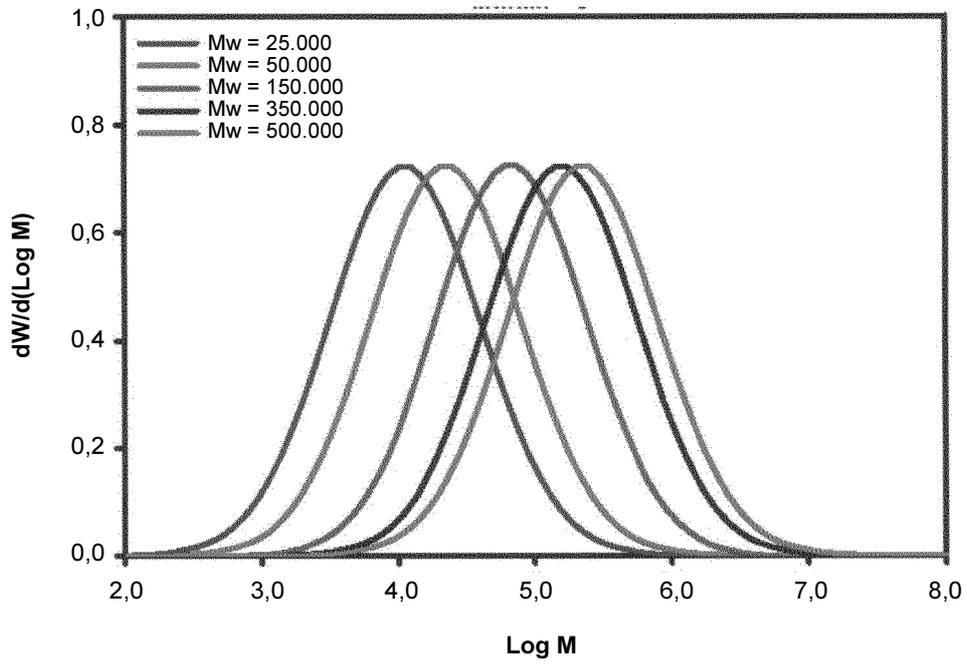


FIG. 7

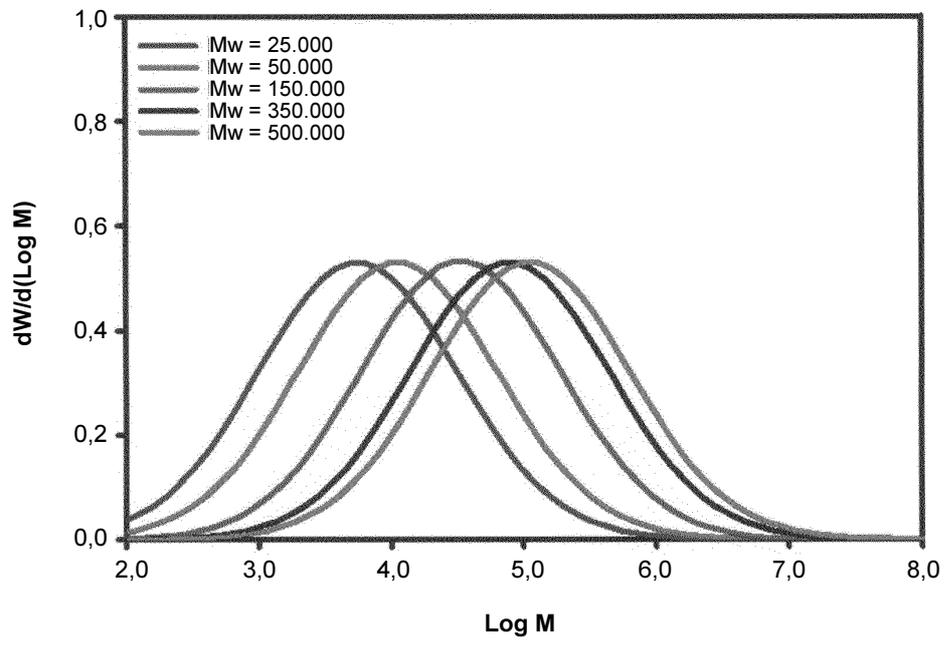


FIG. 8

Software Design-Expert®

Densidad

0,9793

0,9388

X1 = A: Mw

X2 = B: Mw/Mn

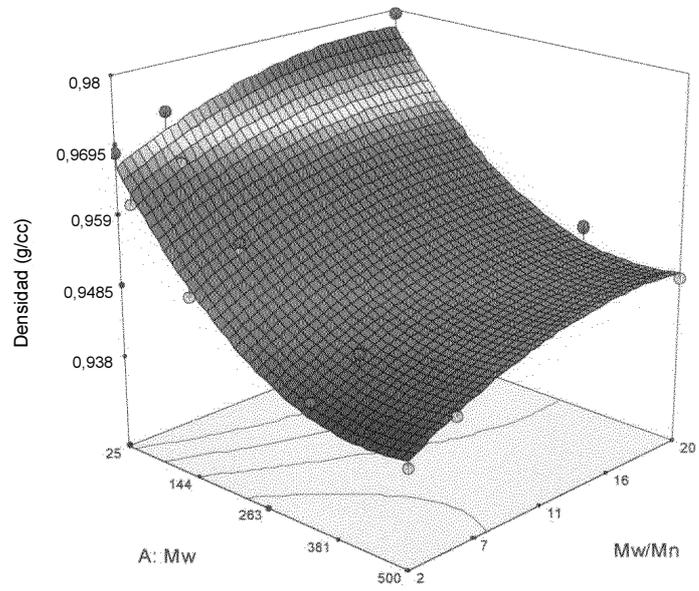
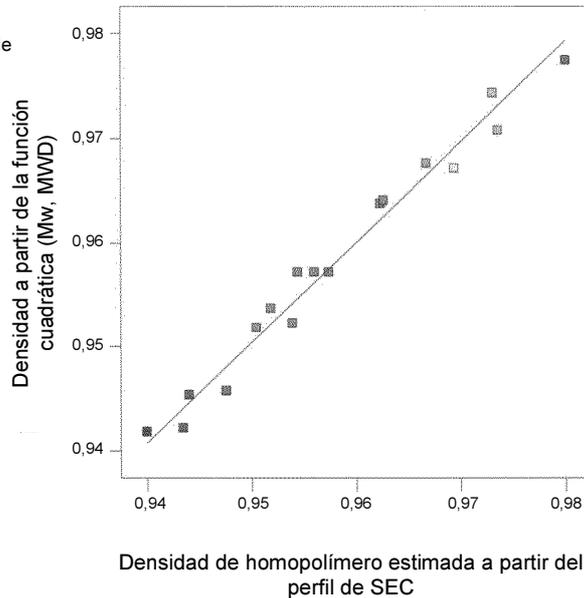


FIG. 9

Software Design-Expert®
Densidad

Puntos de color por valor de densidad
0,9793
0,9388



ANOVA para el modelo cuadrático de superficie de respuesta

Respuesta 1 Densidad						
Análisis de la tabla de varianza [Suma parcial de cuadrados – Tipo III]						
Fuente	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de p Prob > F	
Modelo	2,17E-03	5	4,34E-04	92,366785	< 0,0001	Significativo
A-Mw	1,50E-03	1	1,50E-03	319,57514	< 0,0001	
B-Mw/Mn	2,65E-04	1	2,65E-04	56,452995	< 0,0001	
AB	1,51E-08	1	1,51E-08	0,0032035	0,9559	
A^2	2,04E-04	1	2,04E-04	43,485921	< 0,0001	
B^2	1,30E-05	1	1,30E-05	2,7721062	0,1241	
Resto	5,17E-05	11	4,70E-06			
Falta de ajuste	4,72E-05	9	5,25E-06	2,32769	0,3366	no significativo
Error puro	4,51E-06	2	2,25E-06			
Total cor.	2,22E-03	16				

Desv. Estándar	0,002168205	R-cuadrado	0,9767
Media	0,957082353	R-cuadrado ajust.	0,9662
C.V. %	0,226543152	R-cuadrado pred.	0,9409
PRESS (suma residual de cuadr. predicha)	0,000131417	Precisión adecuada	29,013135

FIG. 10

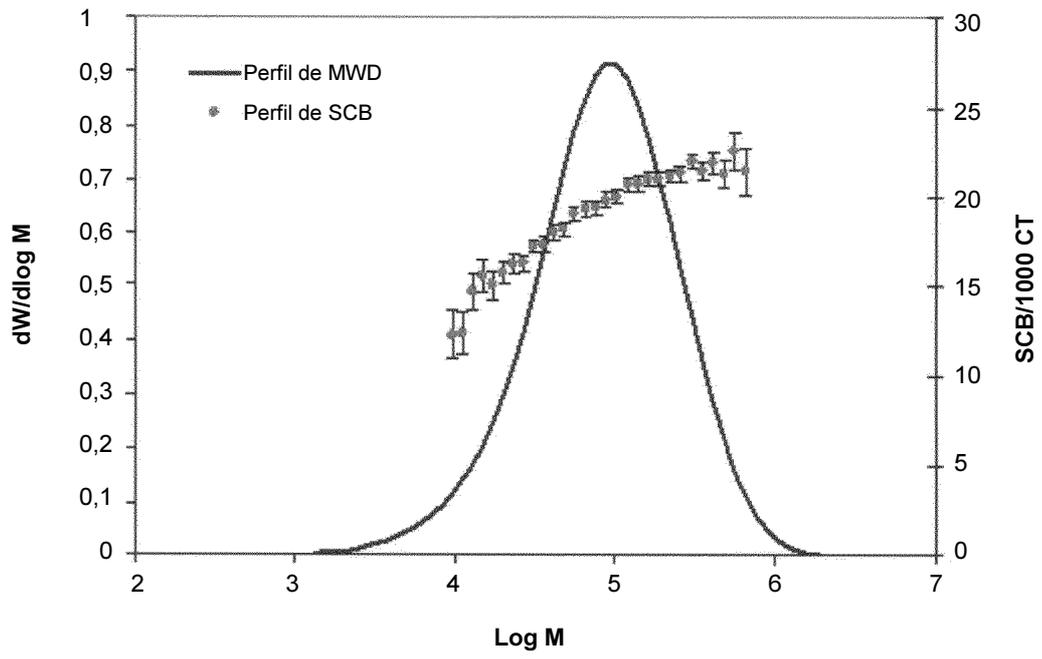


FIG. 11

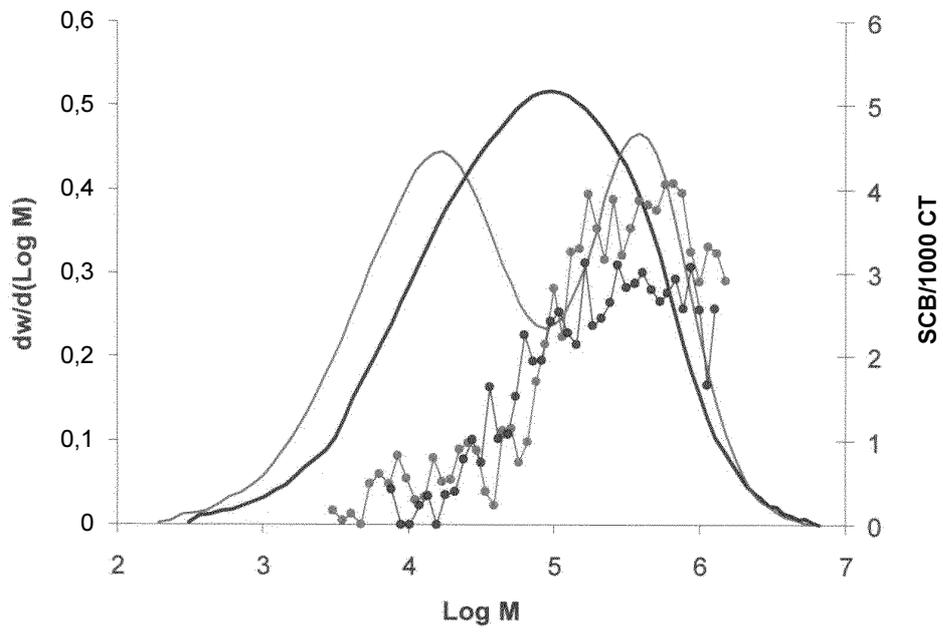


FIG. 12

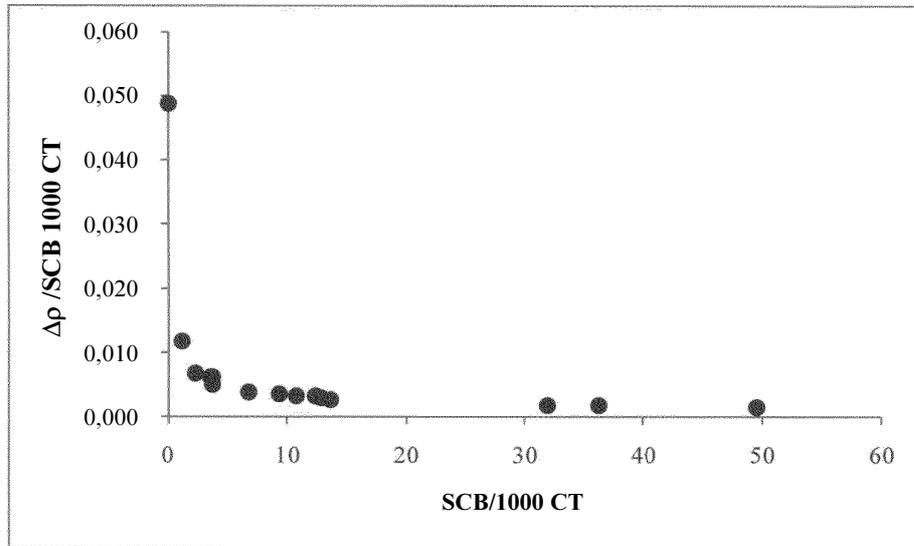


FIG. 13

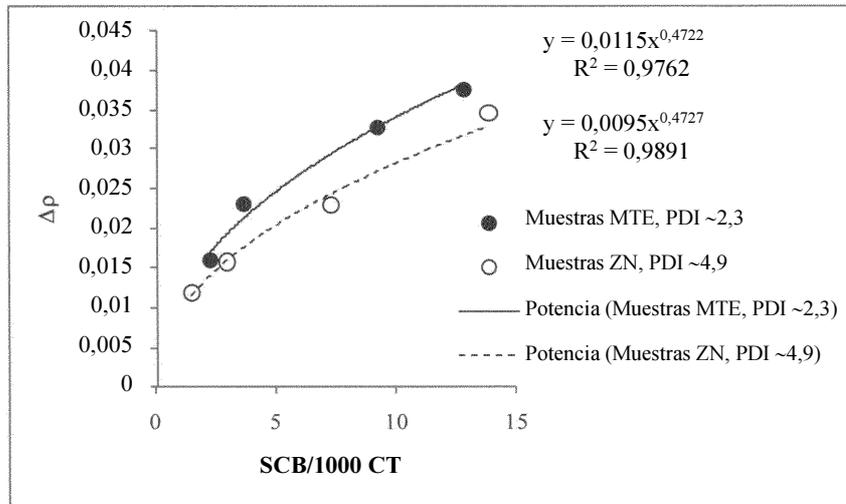


FIG. 14

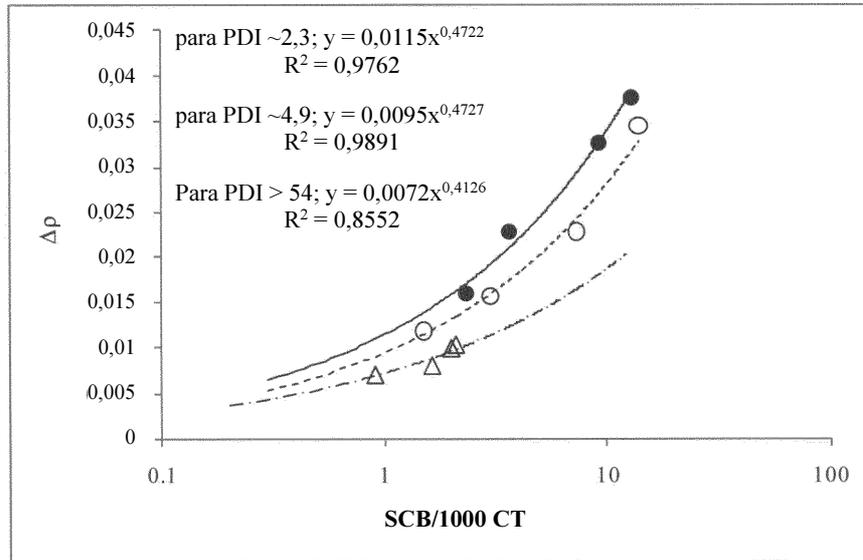


FIG. 15

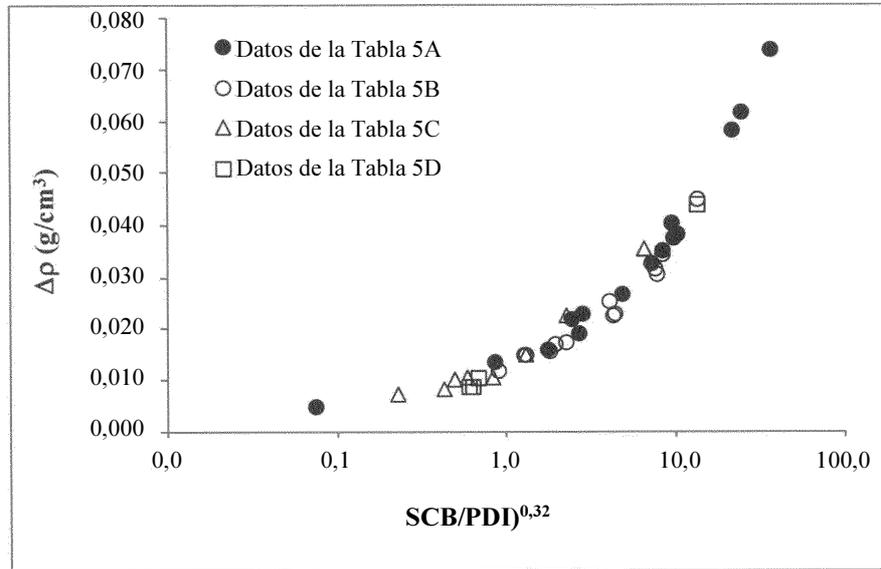


FIG. 16

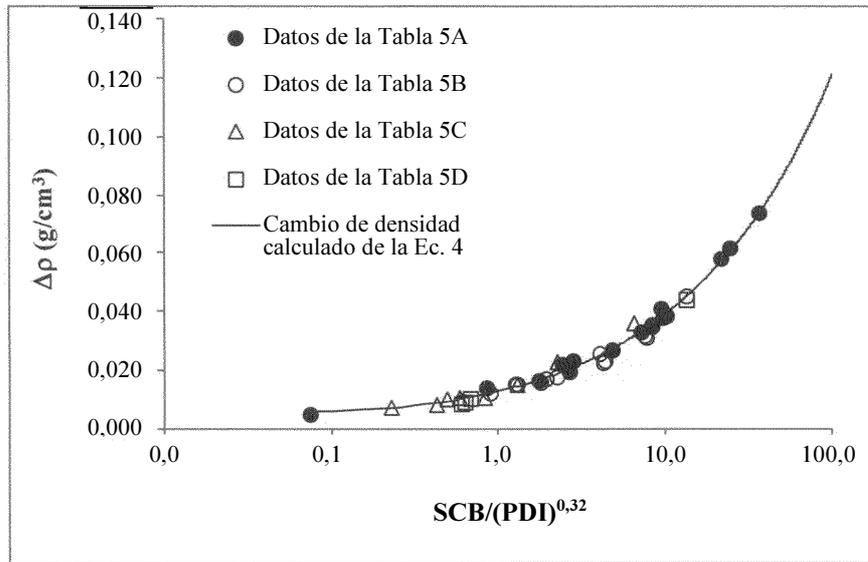


FIG. 17

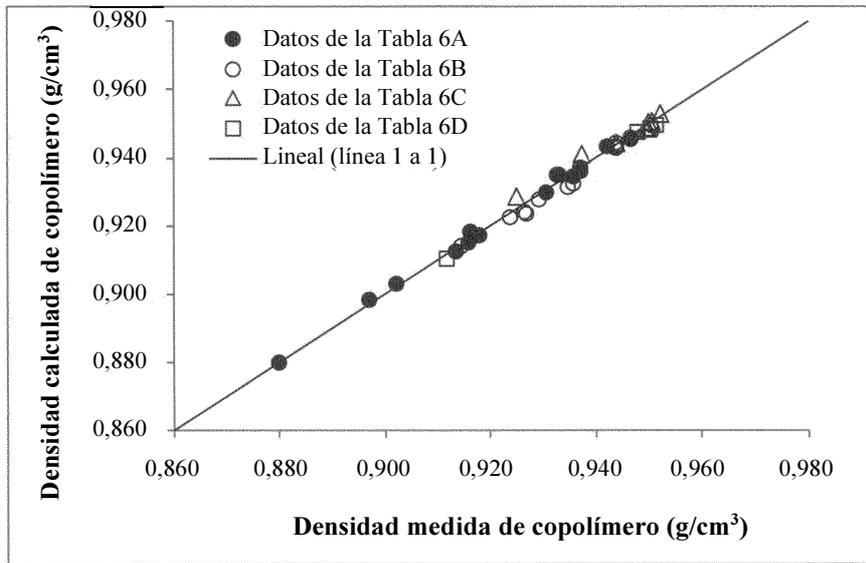


FIG. 18

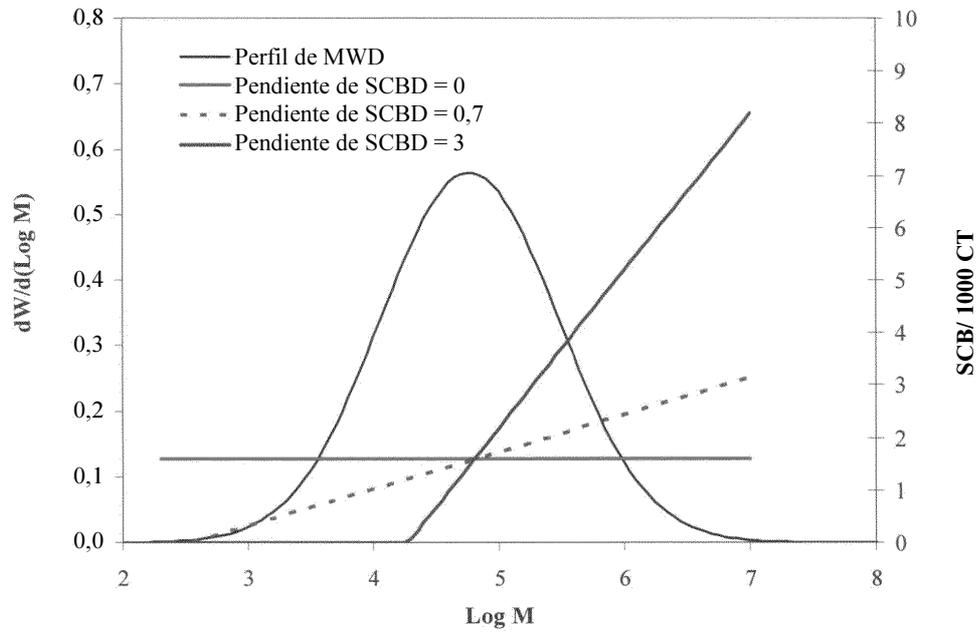


FIG. 19

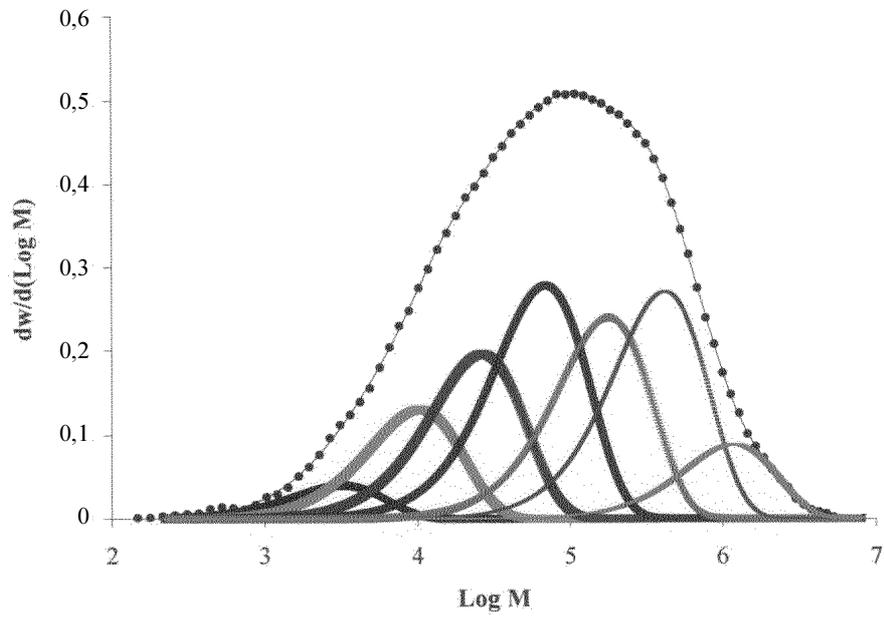


FIG. 20

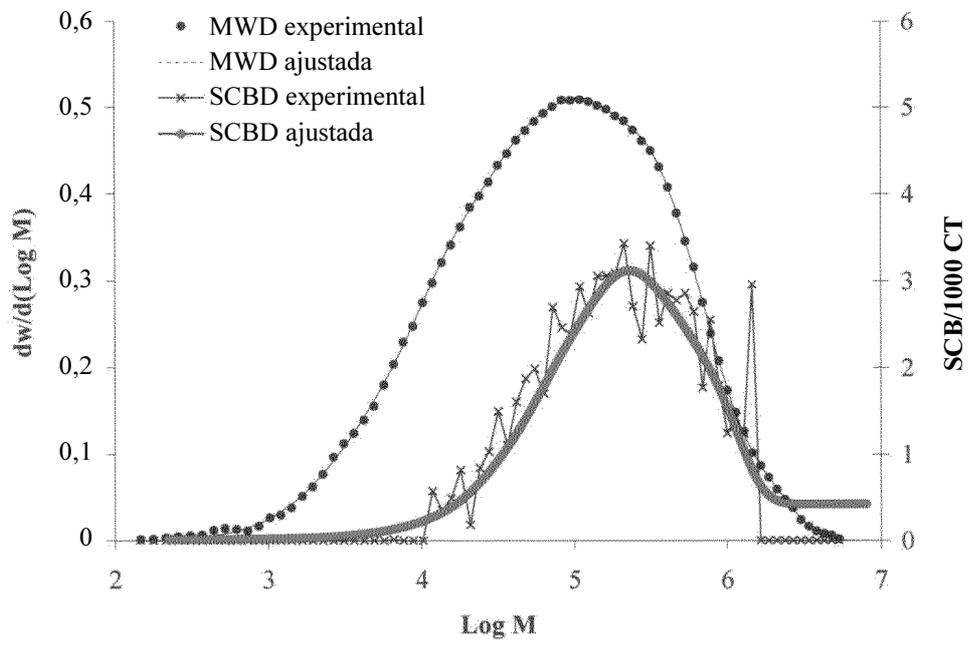


FIG. 21

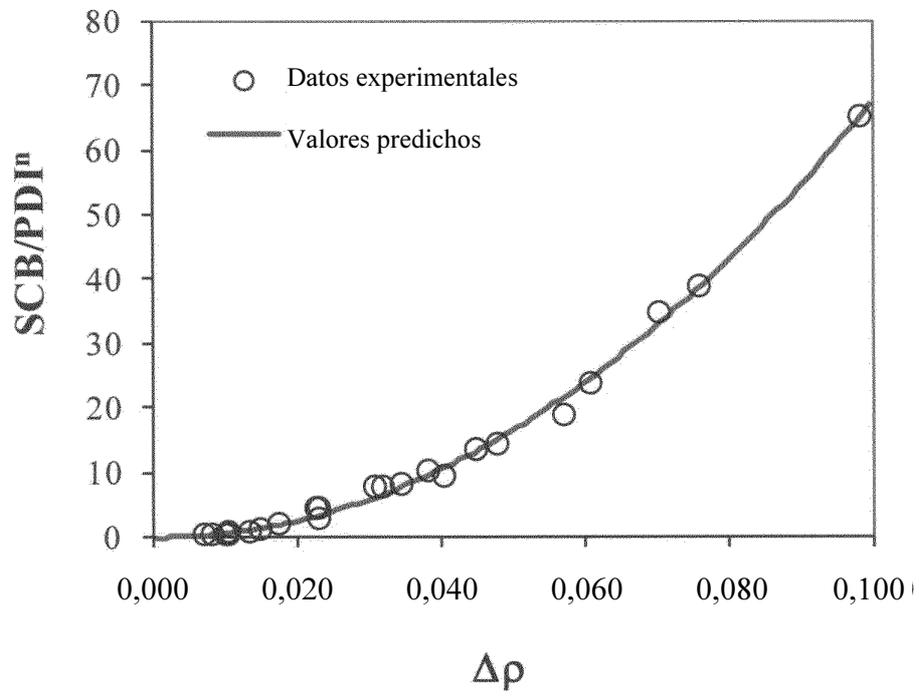


FIG. 22

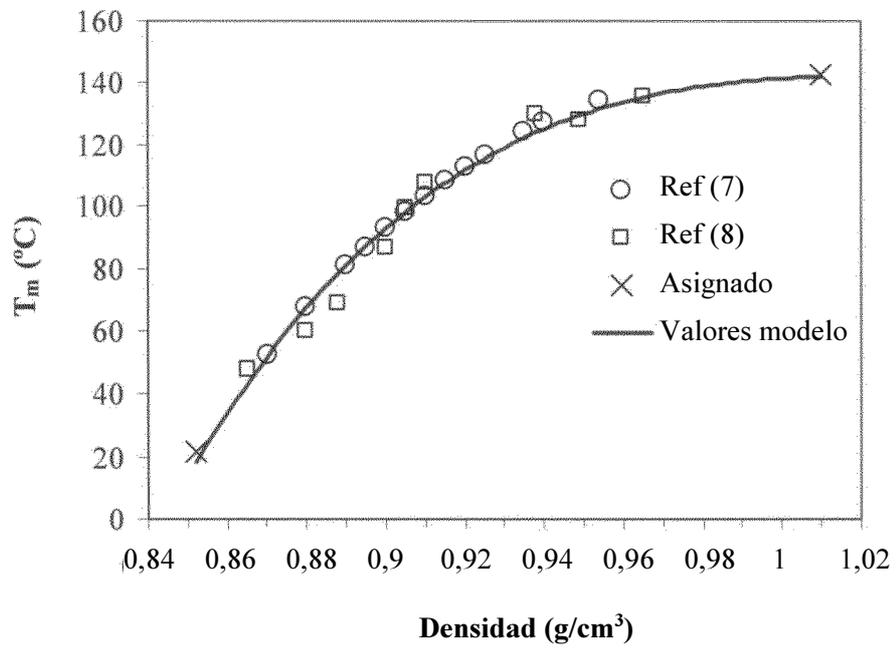


FIG. 23

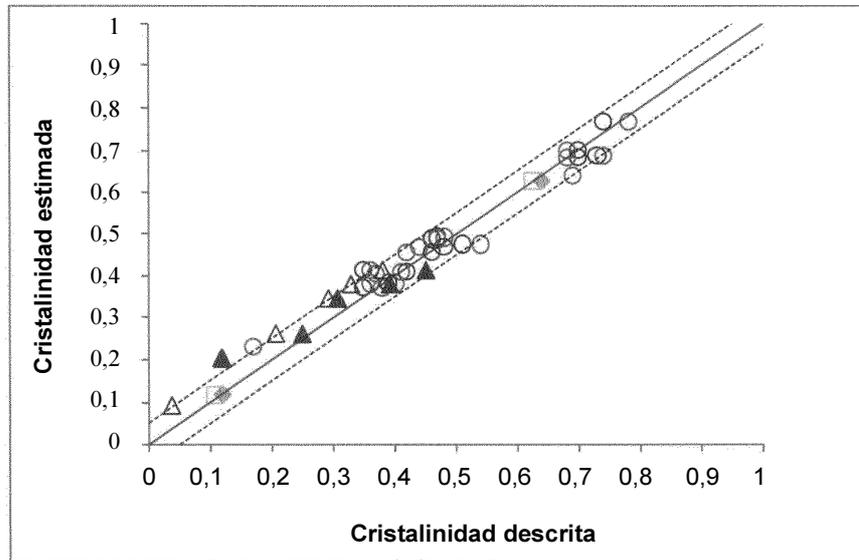
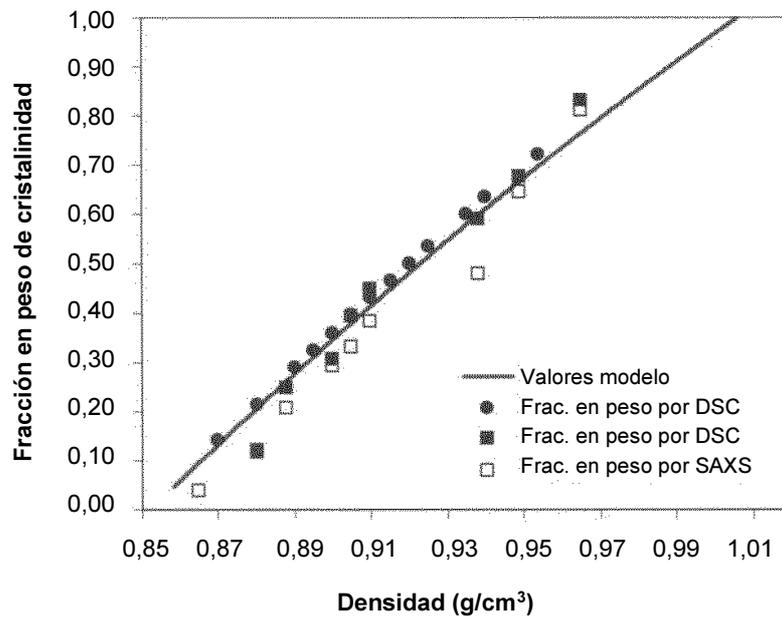


FIG. 24



*Tomado de los datos descritos de Patel y Maribella

- [7] R. M. Patel, K. Sehanobish, P. Jain, S. P. Chum, G. W. Knight. *J. Appl. Poly. Sci.* **1996**, 60, 749.
 [8] F. M. Mirabella, A. Bafna, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2002**, 40, 1637.

FIG. 25

MWD & SCBD → Densidad → $I_c + I_a$ → P para formación de TM
 $P_{TMX100} = PSP2$

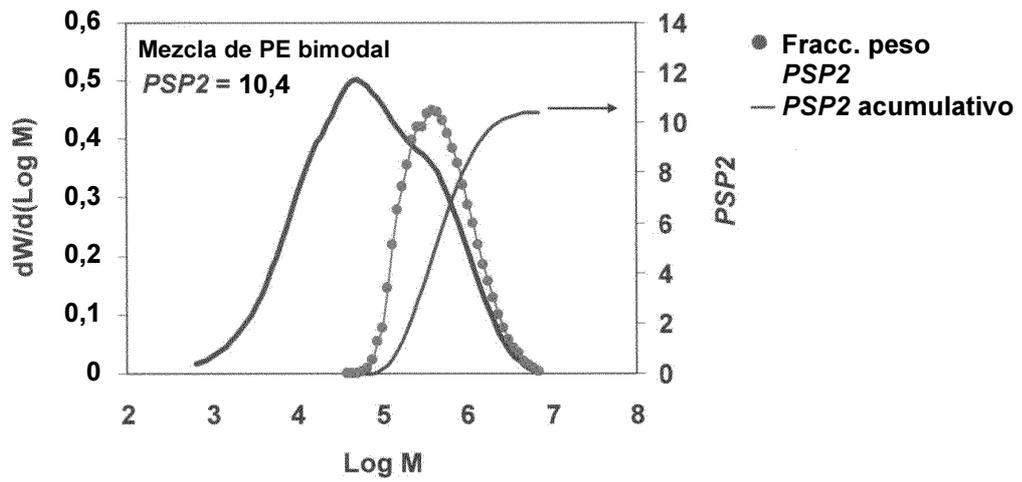


FIG. 26

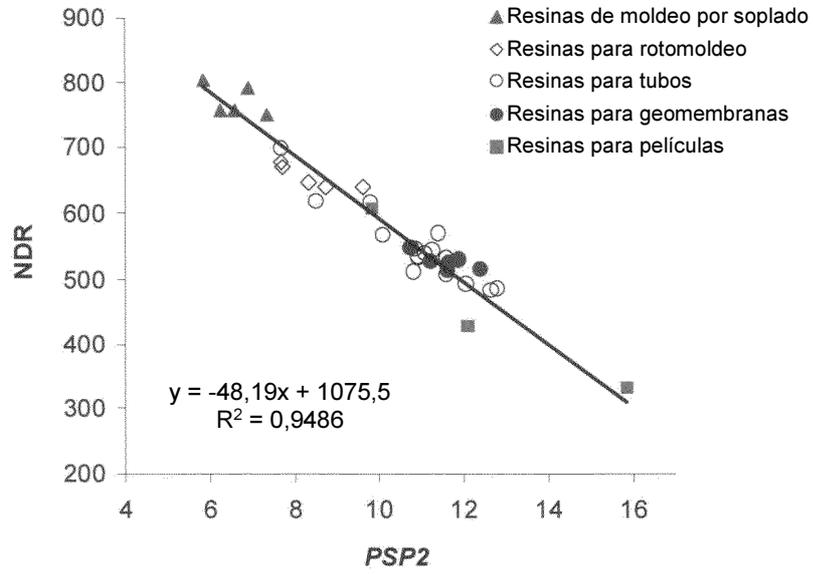


FIG 27

$$1/\rho = \sum w_i / \rho_i \quad (\text{Eq. 1})$$

$$1/\rho = \sum (w_i / \rho_i) = \int \frac{1}{\rho} \left(\frac{dw}{d\text{Log}M} \right) d\text{Log}M \quad (\text{Eq. 2})$$

en donde: $\rho = [a - b\text{Log}M]$

$$\rho = [a - b\text{Log}M] \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\Delta\rho = C_1 (SCB/PDI^n)^{C_2} + C_3 (SCB/PDI^n)^{C_4} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$SCB/PDI^n = C_1 (\Delta\rho)^{C_2} + C_3 (\Delta\rho)^{C_4} \quad (\text{Eq. 5})$$

FIG. 28