

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 580**

51 Int. Cl.:

G01N 33/44 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

G01N 30/02 (2006.01)

G01N 21/35 (2014.01)

G01N 21/3563 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2007** E **12156922 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** EP **2469277**

54 Título: **Método para emplear datos de SEC-FTIR para predecir propiedades mecánicas del polietileno**

30 Prioridad:

27.06.2006 US 476339

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

02.04.2018

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 2 661 580 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para emplear datos de SEC-FTIR para predecir propiedades mecánicas del polietileno

Antecedentes de la invención

5 La presente invención está dirigida a métodos para determinar valores de propiedades físicas o químicas de polímeros. Tradicionalmente, para determinar un valor de una propiedad física o química específica, se necesitaba una cierta cantidad de la resina polimérica particular para fabricar un artículo o un espécimen de ensayo, y después el artículo o espécimen de ensayo resultante se ensayaba posteriormente por el procedimiento de ensayo analítico prescrito para determinar el valor de la propiedad física o química. Este procedimiento es incómodo, no sólo debido al tiempo requerido para fabricar el artículo o espécimen de ensayo, sino también al tiempo requerido para realizar el procedimiento de ensayo analítico respectivo. Además, el método tradicional, dependiendo del ensayo particular, podría requerir cantidades grandes de polímero, a menudo más que las que podrían producirse en un aparato de laboratorio de investigación a pequeña escala o de planta piloto.

15 Por tanto, existe una necesidad de un método para determinar un valor de una propiedad química o física deseada de una muestra de ensayo que requiera sólo una pequeña cantidad de polímero para análisis. Además, este método debe proporcionar el valor de la propiedad física o química de la muestra de ensayo a ser determinado sin fabricar un artículo o un espécimen de ensayo. Aún más, este método debe permitir la determinación del valor de la propiedad física o química de la muestra de ensayo sin realizar el ensayo analítico para la propiedad física o química.

20 En otro aspecto, hay una necesidad de un método para determinar rápidamente un valor de una propiedad química o física deseada de una muestra de ensayo. Es beneficioso determinar el valor de la propiedad química o física sin tener que invertir el tiempo y gasto necesarios para fabricar artículos o especímenes de ensayo para el análisis posterior, ni invertir el tiempo y gasto necesarios para realizar el procedimiento de ensayo analítico, que, dependiendo del ensayo específico, podría llevar días o semanas para determinar el valor de la propiedad respectiva. El tiempo de ciclo del diseño de resina y desarrollo de producto para conseguir un atributo de propiedades físicas o químicas deseado podría ser reducido en gran medida con un método que proporcionara una retroalimentación rápida usando sólo una pequeña cantidad de una muestra polimérica de ensayo. Por consiguiente, los métodos de la presente invención están dirigidos a lo anterior.

Breve compendio de la invención

La presente invención describe métodos para determinar valores de propiedades físicas o químicas de polímeros.

30 En un primer aspecto de la presente invención, el método está dirigido a una determinación de punto único. Esto es, el término de cruce ponderado se determina en un único peso molecular. En este aspecto, la presente invención proporciona un método para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra polimérica de ensayo. La al menos una muestra polimérica de ensayo tiene un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, y un número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo.

Este método comprende:

40 a) proporcionar al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento, teniendo cada muestra de entrenamiento un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, un número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;

b) determinar un término de cruce ponderado en el peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, determinándose cada término de cruce ponderado como el producto de multiplicación de:

(1) el peso molecular respectivo;

45 (2) la fracción de peso en el peso molecular respectivo; y

(3) el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo;

c) correlacionar los términos de cruce ponderado respectivos para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en la etapa b) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y

50 d) aplicar la correlación de la etapa c) al término de cruce ponderado de la al menos una muestra polimérica de ensayo para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo.

Un segundo aspecto de la presente invención es un método de punto único que utiliza probabilidades de moléculas

de atadura. Esto es, la probabilidad de moléculas de atadura ponderada se determina en un único peso molecular. En este aspecto, la presente invención proporciona un método para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra polimérica de ensayo. La al menos una muestra polimérica de ensayo tiene una densidad compuesta, un peso molecular, y una fracción de peso en el peso molecular respectivo. Este método comprende:

- 5
- a) proporcionar al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento, teniendo cada muestra de entrenamiento una densidad compuesta, un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- 10
- b) determinar una longitud de molécula mínima para una molécula de atadura ($2L_c+L_a$) usando la densidad compuesta para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo;
- c) determinar una probabilidad respectiva para la formación de moléculas de atadura en el peso molecular respectivo a partir de cada $2L_c+L_a$ de la etapa b);
- 15
- d) determinar una probabilidad de moléculas de atadura ponderada respectiva, determinándose cada probabilidad de molécula de atadura ponderada como el producto de multiplicación de:
- (1) la fracción de peso en el peso molecular respectivo; y
- (2) la probabilidad para la formación de moléculas de atadura en la etapa c) en el peso molecular respectivo;
- e) correlacionar la probabilidad de moléculas de atadura ponderada respectiva para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en la etapa d) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y
- 20
- f) aplicar la correlación de la etapa e) a la probabilidad de moléculas de atadura ponderada de la al menos una muestra polimérica de ensayo para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo.

Definiciones

- 25
- Las siguientes definiciones se proporcionan para ayudar a los expertos en la técnica a entender la descripción detallada de la presente invención.
- $dW/d \log M$ - Fracción de peso.
- ESCR - Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental, ASTM D1693.
- FNCT - Ensayo de Fluencia con Muesca Total, ISO 16770.
- 30
- FTIR - Espectrofotometría de Infrarrojos-Transformada de Fourier.
- M o MW - Peso molecular.
- MWD - Distribución de pesos moleculares.
- M_n - M_w medio numérico.
- M_w - M_w medio ponderal.
- 35
- NDR - Relación de Estiramiento Natural, ASTM D638.
- NPT - Ensayo de Tubería con Muesca, ISO 13479.
- PENT - Ensayo con Muesca de Pennsylvania, ASTM F1473, medido en horas.
- PSP1 - Parámetro de Estructura Primaria 1; calculado dividiendo el área bajo la curva de la representación gráfica del término de cruce ponderado frente al peso molecular por 100.000.
- 40
- PSP2 - Parámetro de Estructura Primaria 2; calculado multiplicando el área bajo la curva de la representación gráfica de la probabilidad de moléculas de atadura ponderada frente al peso molecular por 100.
- P_{TM} o P - Probabilidad para la formación de moléculas de atadura.
- SCBD - Distribución de ramificación de cadena corta.
- SCB's - Número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono.

SEC - Cromatografía de Exclusión de Tamaños; denominada también Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

SP-NCTL - Carga de Tracción Constante con Muesca de Punto Único, ASTM D5397, 30% de cedencia.

5 Término de cruce ponderado - Producto de multiplicación de un peso molecular, la fracción de peso en el peso molecular respectivo, y el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo; mostrado también como $M * dW/d(\text{Log } M) * \text{SCB}$.

Probabilidad de moléculas de atadura ponderada - Producto de multiplicación de la fracción de peso en un peso molecular y la probabilidad para la formación de moléculas de atadura en el peso molecular respectivo; mostrada también como $dW/d(\text{Log } M) * P_{TM}$.

10 $2L_c+L_a$ - Longitud de molécula mínima para una molécula de atadura; L_c es el espesor de lamela cristalina y L_a es el espesor de capa amorfa.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para un copolímero de poliolefina ilustrativo.

15 La FIG. 2 presenta una representación gráfica del término de cruce ponderado frente al logaritmo del peso molecular para un copolímero de poliolefina ilustrativo.

La FIG. 3 presenta una representación gráfica de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente al parámetro de estructura primaria 1 (PSP1) para dos series ilustrativas de polímeros de poliolefina.

20 La FIG. 4 presenta una representación gráfica que ilustra una correlación empírica de la densidad compuesta frente al logaritmo del peso molecular medio ponderal para un homopolímero ilustrativo.

La FIG. 5 presenta una representación gráfica del perfil de MWD y los términos de densidad de homopolímero y copolímero respectivos a través del perfil de MWD para un copolímero de poliolefina ilustrativo.

La FIG. 6 presenta una representación gráfica que ilustra una correlación empírica de la temperatura de fusión frente a la densidad para polímeros de polietileno.

25 La FIG. 7 presenta una representación gráfica de $2L_c+L_a$ (medido en nm) en función de la densidad para un aspecto de un método de la presente invención comparado con valores reportados de la bibliografía.

La FIG. 8 presenta una representación gráfica de la probabilidad de moléculas de atadura ponderada frente al logaritmo del peso molecular para dos copolímeros de poliolefina ilustrativos.

30 La FIG. 9 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-1.

La FIG. 10 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-2.

La FIG. 11 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-3.

35 La FIG. 12 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-4.

La FIG. 13 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-5.

40 La FIG. 14 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-6.

La FIG. 15 presenta una representación gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares (MWD) y la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) para el polímero de polietileno bimodal BM-7.

La FIG. 16 presenta una representación gráfica del término de cruce ponderado frente al logaritmo del peso molecular para las muestras de entrenamiento de los polímeros de polietileno bimodales BM-1 a BM-7.

45 La FIG. 17 presenta una representación gráfica de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a PSP1 para las muestras de entrenamiento de los polímeros de polietileno bimodales BM-2 a BM-7.

La FIG. 18 presenta una representación gráfica del término de cruce ponderado frente al logaritmo del peso

molecular para muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno producidas usando un catalizador a base de cromo.

La FIG. 19 presenta una representación gráfica de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a PSP1 para muestras de entrenamiento de copolímeros de polietileno producidas usando un catalizador a base de cromo.

- 5 La FIG. 20 presenta una representación gráfica de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a términos de cruce ponderado divididos por 100.000 para muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno bimodales.

La FIG. 21 presenta una representación gráfica de PENT predicho (en horas) a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente a PENT medido para diversas muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno.

- 10 La FIG. 22 presenta una representación gráfica de PENT predicho (en horas) a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente a PENT medido para diversas muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno.

La FIG. 23 presenta una representación gráfica de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a PSP2 para muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno producidas usando diferentes sistemas catalíticos.

La FIG. 24 presenta una representación gráfica de Log SP-NCTL (en horas) frente a PSP2 para muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno producidas usando diferentes sistemas catalíticos.

- 15 La FIG. 25 presenta una representación gráfica de NDR frente a PSP2 para muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno producidas usando diferentes sistemas catalíticos.

La FIG. 26 presenta una representación gráfica de Log PENT (en horas) a 2,4 MPa frente a la probabilidad de moléculas de atadura ponderada para muestras de entrenamiento de polímeros de polietileno bimodales.

Descripción detallada de la invención

- 20 La presente invención está dirigida a un método para determinar valores de propiedades físicas o químicas de polímeros. Propiedades físicas o químicas ilustrativas de interés en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, PENT, ESCR, SP-NCTL, NPT, FNCT, NDR, impacto izod, impacto de dardo, impacto de Charpy, resistencia a la punción, o resistencia al desgarro de Elmendorf. El valor de PENT puede determinarse en diferentes condiciones, tales como, por ejemplo, 2,4 MPa, 3,0 MPa, o 3,8 MPa.

- 25 El método de la presente invención es aplicable a todas las clases de polímeros, aunque el método es particularmente muy adecuado para polímeros semicristalinos. La invención será descrita en conexión con poliolefinas, particularmente homopolímeros y copolímeros de polietileno.

- 30 Las diferencias en la microestructura del polímero, tales como el perfil de MWD y la SCBD de un polímero dado, pueden influir en las propiedades físicas o químicas resultantes de ese polímero. Por tanto, en un aspecto de la presente invención, el método descrito en la presente memoria puede determinar los valores de propiedades físicas o químicas de muestras de ensayo usando el conocimiento del perfil de MWD y la SCBD de las muestras de ensayo respectivas. En otro aspecto, un método de acuerdo con esta invención requiere además una densidad de resina compuesta de la muestra polimérica de ensayo.

- 35 El perfil de MWD de un polímero puede ser proporcionado por cualquier medio conocido por un experto habitual en la técnica. Un ejemplo no limitante de una técnica analítica para determinar el perfil de MWD de un polímero es SEC o GPC. Inherentemente, como se emplea en esta descripción, el perfil de MWD de un polímero puede proporcionar, entre otros datos, los datos de MWD y la fracción de peso asociada en cada MW, incluyendo términos comunes útiles en la técnica tales como M_w y M_n .

- 40 De manera similar, la SCBD de un polímero puede ser proporcionada por cualquier medio conocido por un experto en la técnica. Las técnicas podrían incluir, pero no se limitan a, fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF), resonancia magnética nuclear (NMR), y SEC-FTIR. Inherentemente, como se emplea en esta descripción, la SCBD de un polímero puede proporcionar el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono (SCB's) en cada MW a través del perfil de MWD.

- 45 Un método para proporcionar tanto el perfil de MWD como la SCBD de un polímero es SEC-FTIR usando análisis quimiométrico, descrito en la patente de EE.UU. N° 6.632.680 y la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 10/463.849.

- 50 Una ventaja de SEC-FTIR en lo que se refiere a los métodos de la presente invención es la pequeña cantidad de las muestras poliméricas de entrenamiento y de las muestras poliméricas de ensayo que se requieren para el análisis para determinar el perfil de MWD y la SCBD. En un aspecto de la presente invención, se proporcionan menos que aproximadamente 5 gramos de cada una de las muestras de ensayo o de entrenamiento respectivas para la determinación del perfil de MWD y la SCBD. En otro aspecto, se proporciona menos que aproximadamente 1 gramo para el análisis. En un aspecto adicional, se proporcionan menos que aproximadamente 100 miligramos. Además, otra ventaja de la presente invención es la rápida determinación de una propiedad física o química de una muestra

de ensayo en comparación con métodos de ensayo y medida convencionales. Usando una técnica tal como SEC-FTIR en combinación con los métodos de la presente invención, el valor de una propiedad física o química puede determinarse en menos que tres horas. En otro aspecto, el valor de una propiedad física o química puede determinarse en menos que dos horas. En aún otro aspecto, el valor de una propiedad física o química puede determinarse en menos que una hora.

La densidad de resina compuesta puede determinarse asimismo por cualquier medio conocido por un experto habitual en la técnica. Las técnicas analíticas incluyen, pero no se limitan a, índice refractivo o densidad moldeada por ASTM D 1238. La densidad de resina compuesta es la densidad del polímero como un todo, a través de todos los pesos moleculares.

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

Parámetro de estructura primaria 1 (PSP1)

Se proporcionan al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento diferentes de acuerdo con los métodos de la presente invención. Las muestras de entrenamiento también pueden denominarse muestras de control. Cada muestra polimérica de entrenamiento tiene un perfil de MWD conocido y una SCBD conocida. El perfil de MWD y la SCBD pueden determinarse usando una técnica tal como SEC-FTIR, como se mencionó anteriormente. Para un copolímero de poliolefina ilustrativo, la FIG. 1 ilustra el perfil de MWD y la SCBD del copolímero. El eje x es el logaritmo del peso molecular, el eje y del lado izquierdo es la fracción de peso en cada peso molecular, y el eje y del lado derecho es el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono (SCB's). Los datos gráficos ilustrados en la FIG. 1 pueden ser proporcionados tanto para las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento como la al menos una muestra polimérica de ensayo.

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

Se usan al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en los métodos de la presente invención. Alternativamente, sin embargo, pueden usarse al menos tres muestras de entrenamiento, al menos cuatro muestras de entrenamiento, al menos cinco muestras de entrenamiento, al menos diez muestras de entrenamiento, al menos quince muestras de entrenamiento, o al menos veinte muestras de entrenamiento. No hay límite superior específico en el número de muestras de entrenamiento diferentes que pueden usarse con la presente invención. Es beneficioso que las muestras de entrenamiento se asemejen a la muestra polimérica de ensayo, y que el intervalo cubierto por las muestras de ensayo abarque la muestra polimérica de ensayo, pero esto no se requiere. Además, las muestras de entrenamiento pueden incluir muestras duplicadas o redundantes para incluir el impacto del error experimental en los ensayos para el perfil de MWD y la SCBD, y de la propiedad física o química respectiva de interés.

Para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, los términos de cruce ponderado pueden determinarse usando los datos respectivos para cada muestra como se ilustra en la FIG. 1. Un término de cruce ponderado es el producto de multiplicación de un peso molecular, la fracción de peso en el peso molecular respectivo, y el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo (es decir, $M * dW/d(\text{Log } M) * \text{SCB's}$). Aunque no pretenden estar limitados por esta teoría, los Solicitantes sugieren que un factor relacionado con polímeros con tenacidad mejorada (p.ej., resistencia al desgarro, impacto, punción, o agrietamiento por tensión) es la presencia de más ramificación de cadena corta en pesos moleculares más altos. Esto es, la presencia de altos niveles de ramificación en pesos moleculares más bajos no contribuye significativamente a una tenacidad mejorada (p.ej., en propiedades tales como PENT, SP-NCTL, impacto de dardo y similares). Por el contrario, un alto contenido de ramas de cadena corta presente en el extremo de peso molecular alto del perfil de MWD puede contribuir significativamente a una tenacidad mejorada de los polímeros. De nuevo, sin pretender estar limitados por esta teoría, los solicitantes creen que el término de cruce ponderado, definido anteriormente, captura el impacto de tener un contenido de ramificación más alto en la fracción de peso molecular más alto del polímero.

Para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, se determina el área bajo la curva respectiva para cada muestra. Por ejemplo, se determina el área bajo la curva en la FIG. 2 para el copolímero ilustrativo. Las áreas bajo la curva respectivas para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento se correlacionan después con el valor respectivo de la propiedad o propiedades físicas o químicas de interés. En un aspecto de la presente invención, el área bajo cada curva se divide por 100.000 para calcular el parámetro de estructura primaria 1 (PSP1). La FIG. 3 ilustra una correlación de una propiedad física o química específica (en este caso, Log PENT a 2,4 MPa) frente a PSP1 para dos series ilustrativas de polímeros de poliolefina. Los resultados indican que hay una relación lineal entre el logaritmo de la propiedad de interés y el valor de PSP1, que es impactado por el contenido de ramas de la fracción de peso molecular alto del copolímero.

Aplicando una correlación, tal como se ilustra en la FIG. 3, al área bajo la curva respectiva de la al menos una muestra polimérica de ensayo, el valor de la propiedad física o química de interés para la al menos una muestra polimérica de ensayo puede ser determinado. Este método se ilustra adicionalmente en los ejemplos comparativos 1 y 2 que siguen.

5 Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra polimérica de ensayo, teniendo la al menos una muestra polimérica de ensayo un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, y un número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo. Estos parámetros pueden determinarse a partir de un perfil de MWD y una SCBD por medio de cualquier técnica analítica conocida por un experto habitual en la técnica, tal como SEC-FTIR. Este método para determinar un valor de una propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo comprende:

15 a) proporcionar al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento, teniendo cada muestra de entrenamiento un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, un número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;

b) determinar un término de cruce ponderado en el peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, determinándose cada término de cruce ponderado como el producto de multiplicación de:

(1) el peso molecular respectivo;

20 (2) la fracción de peso en el peso molecular respectivo; y

(3) el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo;

c) correlacionar los términos de cruce ponderado respectivos para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en la etapa b) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y

25 d) aplicar la correlación de la etapa c) al término de cruce ponderado de la al menos una muestra polimérica de ensayo para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo.

30 El método anterior es una determinación de punto único del método ilustrado en las FIGS. 1-3. En este método, se determina un único término de cruce ponderado en un único peso molecular para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo. Este método es ilustrado adicionalmente por el ejemplo comparativo 3 que sigue.

35 Es evidente a partir de la FIG. 3 que no todos los tipos de polímeros tienen la misma correlación entre la propiedad física o química y el término de cruce ponderado o el PSP1. Por ejemplo, cada familia de resinas de poliolefina producidas con sistemas catalíticos diferentes (tales como cromo, Ziegler-Natta, metaloceno y similares, o combinaciones de los mismos) o con procedimientos de producción diferentes (tales como suspensión, disolución, fase gaseosa y similares, o combinaciones de los mismos) pueden tener una curva de calibración diferente, o una relación diferente con la propiedad física o química de interés.

Parámetro de estructura primaria 2 (PSP2)

40 Aunque no pretenden estar limitados por esta teoría, los Solicitantes creen que tener más ramificación en las cadenas más largas -la fracción de peso molecular más alto- fuerza a estas cadenas hacia la región amorfa del polímero y aumenta por tanto la probabilidad de que actúen como moléculas de atadura, que mantienen unida la matriz semicristalina del polímero. Estas moléculas de atadura pueden contribuir significativamente a propiedades de tenacidad mejoradas (p.ej., resistencia al desgarramiento, impacto, punción, o agrietamiento por tensión) de los polímeros. En este aspecto de la presente invención, el método anterior está dirigido a determinar el valor de una propiedad física o química de una muestra polimérica de ensayo usando probabilidades de moléculas de atadura.

45 Se usan al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en los métodos de la presente invención. Alternativamente, sin embargo, pueden usarse al menos tres muestras de entrenamiento, al menos cuatro muestras de entrenamiento, al menos cinco muestras de entrenamiento, al menos diez muestras de entrenamiento, al menos quince muestras de entrenamiento, o al menos veinte muestras de entrenamiento. No hay límite superior específico en el número de muestras de entrenamiento diferentes que pueden usarse con la presente invención. Es beneficioso que las muestras de entrenamiento se asemejen a la muestra polimérica de ensayo, y que el intervalo cubierto por las muestras de ensayo abarque la muestra polimérica de ensayo, pero esto no se requiere. Además, las muestras de entrenamiento pueden incluir muestras duplicadas o redundantes para incluir el impacto del error experimental en los ensayos para la densidad compuesta, el perfil de MWD y la SCBD, y de la propiedad física o química respectiva de interés.

La densidad compuesta de un polímero puede depender de, entre otras cosas, el perfil de MWD y la SCBD del polímero. En un aspecto de la presente invención, cada término de densidad se determina usando una correlación empírica entre la densidad compuesta y el peso molecular. Para ciertos homopolímeros tales como, por ejemplo, polietileno de alta densidad, la densidad compuesta disminuye según aumenta el peso molecular.

- 5 Usando un juego de homopolímeros de MWD estrecha (índice de polidispersidad de aproximadamente 2,3) descritos en Jordens et al. en POLYMER, 41 (2000), 7175, puede determinarse una correlación empírica entre la densidad compuesta y el peso molecular. La FIG. 4 ilustra una representación gráfica de la densidad compuesta frente al logaritmo del peso molecular medio ponderal para un homopolímero ilustrativo, polietileno de alta densidad. Aplicando esta correlación lineal entre la densidad compuesta y el logaritmo del peso molecular al perfil ilustrativo de MWD ilustrado en la FIG. 1, pueden determinarse términos de densidad en pesos moleculares respectivos.

Para copolímeros con ramas de cadena corta o cadenas laterales que pueden suprimir adicionalmente densidad, puede aplicarse una corrección a la correlación de la FIG. 4. Los términos de densidad derivados de la FIG. 4 se añaden en base a su fracción de peso respectiva para estimar una densidad calculada suponiendo que no hay ramas de cadena corta. Por ejemplo, suponiendo un copolímero con una densidad compuesta de aproximadamente 0,951 g/ml, la densidad calculada suponiendo que no hay ramas de cadena corta puede ser aproximadamente 0,957 g/ml, una diferencia de aproximadamente 0,006 g/ml. Puede aplicarse después un factor de corrección en base a este cambio en la densidad compuesta dividido por el número medio de SCB's en la SCBD para determinar cada término de densidad para un copolímero. El número medio de SCB's puede determinarse usando técnicas analíticas tales como NMR o SEC-FTIR. Para el copolímero ilustrativo en la FIG. 1, el número medio de SCB's a través del polímero entero es aproximadamente 1,5. Por tanto, de media, el término de densidad en cada peso molecular para este copolímero ilustrativo disminuye aproximadamente 0,004 g/ml (0,006 dividido por 1,5) para cada rama de cadena corta por 1.000 átomos de carbono. Por simplicidad, esto supone, aunque no es correcto, que cada rama de cadena corta suprime densidad igualmente en todos los niveles de SCB's y en todos los pesos moleculares a través del perfil de MWD. Este procedimiento se ilustra en la FIG. 5 para el perfil de MWD de la FIG. 1. La línea superior que se superpone al perfil de MWD en la FIG. 5 usa la correlación de densidad de la FIG. 4, y supone un homopolímero, es decir, sin ramas de cadena corta. La línea inferior usa el factor de corrección en base al cambio en densidad compuesta dividido por el número medio de SCB's en la SCBD para determinar términos de densidad a través del perfil de MWD para el copolímero. A partir de la FIG. 5, puede determinarse un término de densidad del copolímero en cada MW respectivo.

- 30 Puede determinarse después una temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad. Un método tal es el uso de una correlación empírica entre la temperatura de fusión y la densidad, tal como la ilustrada en la FIG. 6 para un polímero de polietileno. Los datos en esta representación gráfica son de Patel et al. en J. APPL. POLY. SCI, 60 (1996), 749; Mirabella et al. en J. POLY. SCI., PART B: POLYMER PHYSICS, 40 (2002), 1637; y Huang et al. en J. POLY. SCI., PART B: POLYMER PHYSICS, 28 (1990), 2007. Para fines de ajuste de curva, los Solicitantes asignaron un punto en una densidad de 1,01 g/ml. Usando la FIG. 6, puede determinarse una temperatura de fusión respectiva a partir de cada término de densidad en un peso molecular respectivo a través del perfil de MWD de la FIG. 5.

En un aspecto de la presente invención, a partir de cada temperatura de fusión se determina una probabilidad respectiva para la formación de moléculas de atadura. Una técnica implica determinar, en cada MW respectivo, el espesor de lamela cristalina (L_c) y el espesor de capa amorfa (L_a) usando la temperatura de fusión en la FIG. 6 y la ecuación de Gibbs-Thompson, que conoce fácilmente un experto habitual en la técnica. El objetivo no es únicamente determinar L_c y L_a , más bien determinar $2L_c+L_a$ en cada MW respectivo. Se entiende generalmente que $2L_c+L_a$ es la longitud de molécula mínima para una molécula de atadura, en donde la molécula de atadura abarca la capa amorfa y abarca dos lamelas cristalinas. La FIG. 7 ilustra que el método de la presente invención para determinar $2L_c+L_a$ (medido en nm) en función de la densidad encaja razonablemente bien con valores de $2L_c+L_a$ reportados en la bibliografía por Patel et al., Mirabella et al., y Huang et al. Alguna desviación de la predicción del modelo puede ser debida al hecho de que los valores reportados son en un peso molecular igual a M_w .

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

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

donde $b^2 = \frac{3}{2\bar{r}^2}$ y $\bar{r}^2 = (Dnl^2)$.

Los símbolos anteriores tienen los siguientes significados:

P = Probabilidad de formación de moléculas de atadura

L = Distancia crítica = $2L_c + L_a$

5 L_c = Espesor de lamela

L_a = Espesor de capa amorfa

D = Factor de extensión de cadena en estado fundido = 6,8 para el polietileno

n = número de enlaces = $M_w/14$ para el polietileno

l = La longitud de los enlaces = 0,153 nm para el polietileno.

10 Pueden usarse métodos basados en hojas de cálculo y/o ordenadores para determinar el valor de P o P_{TM} en cada MW respectivo a partir de la temperatura de fusión respectiva. Los valores calculados de P_{TM} usando el presente método se comparan bien con los valores reportados en la bibliografía, tal como por Patel et al. Algunas limitaciones de este método para determinar P_{TM} pueden incluir que P_{TM} en solitario no refleja la concentración real de la molécula de atadura en polímeros semicristalinos (es decir, los bucles de los enmarañamientos pueden servir como puntos de unión también). Además, sólo se tienen en cuenta niveles de moléculas de atadura estáticas en estos cálculos, y no incluyen nuevas cadenas de atadura (dinámicas) que puedan formarse debido a deslizamiento lamelar como resultado de deformación.

15 Para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, las probabilidades de moléculas de atadura ponderadas pueden determinarse usando los datos respectivos para cada muestra. Una probabilidad de molécula de atadura ponderada es el producto de multiplicación de una fracción de peso en un peso molecular respectivo y P_{TM} , la probabilidad para formación de molécula de atadura, en el peso molecular respectivo (es decir, $dW/d(\text{Log } M) * P_{TM}$).

20 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se requieren al menos dos probabilidades de moléculas de atadura ponderadas en pesos moleculares respectivos a lo largo del perfil de MWD y la SCBD. Cada probabilidad de molécula de atadura ponderada se representa gráficamente frente al logaritmo del peso molecular respectivo, para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo. Esto se ilustra en la FIG. 8 para dos copolímeros de poliolefina ilustrativos. Aunque se requieren al menos dos probabilidades de moléculas de atadura ponderadas, es beneficioso tener muchos más términos de probabilidad a través del intervalo de pesos moleculares para formar la curva ilustrada en la FIG. 8. Por tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, pueden usarse al menos cinco probabilidades de moléculas de atadura ponderadas, al menos diez probabilidades de moléculas de atadura ponderadas, al menos veinticinco probabilidades de moléculas de atadura ponderadas, al menos cincuenta probabilidades de moléculas de atadura ponderadas, o al menos cien probabilidades de moléculas de atadura ponderadas. No hay límite superior específico en el número de probabilidades de moléculas de atadura ponderadas que pueden usarse con la presente invención. Más probabilidades de moléculas de atadura ponderadas proporcionan una curva más suave que la ilustrada en la FIG. 8.

30 Para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, se determina el área bajo la curva respectiva para cada muestra. Por ejemplo, se determinan las áreas bajo las curvas en la FIG. 8 para los copolímeros ilustrativos. Las áreas bajo la curva respectivas para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento se correlacionan después con el valor respectivo de la propiedad o propiedades físicas o químicas de interés. En un aspecto de la presente invención, el área bajo cada curva se multiplica por 100 para calcular el parámetro de estructura primaria 2 (PSP2). En la FIG. 8, la muestra polimérica con el pico más alto tiene un valor de PSP2 de 10,9, mientras que la muestra polimérica con el pico más pequeño tiene un valor de PSP2 de 9,8. También pueden hacerse correlaciones con una propiedad física o química específica usando las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento con el valor de PSP2.

45 Aplicando la correlación con las áreas bajo las curvas respectivas de las al menos dos muestras poliméricas de

entrenamiento al área bajo la curva respectiva de la al menos una muestra polimérica de ensayo, el valor de la propiedad física o química de interés para la al menos una muestra polimérica de ensayo puede ser determinado. Este método se ilustra adicionalmente en los ejemplos comparativos 6-8 que siguen.

- 5 Este método que implica moléculas de atadura puede usarse cuando las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo se preparan usando sistemas catalíticos que son los mismos o son diferentes. Por ejemplo, este método puede usarse para familias diferentes de resinas de poliolefina producidas con sistemas catalíticos diferentes (tales como cromo, Ziegler-Natta, metaloceno y similares, o combinaciones de los mismos) o con procedimientos de producción diferentes (tales como suspensión, disolución, fase gaseosa o similares, o combinaciones de los mismos).
- 10 Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra polimérica de ensayo, teniendo la al menos una muestra polimérica de ensayo una densidad compuesta, un peso molecular, y una fracción de peso en el peso molecular respectivo. Estos parámetros pueden determinarse por medio de diversas técnicas analíticas conocidas por un experto habitual en la técnica, como se discutió previamente. Este método para determinar un valor de una propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo comprende:
- 15 a) proporcionar al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento, teniendo cada muestra de entrenamiento una densidad compuesta, un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- 20 b) determinar una longitud de molécula mínima para una molécula de atadura ($2L_c+L_a$) usando la densidad compuesta para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo;
- c) determinar una probabilidad respectiva para la formación de moléculas de atadura en el peso molecular respectivo a partir de cada $2L_c+L_a$ de la etapa b);
- 25 d) determinar una probabilidad de molécula de atadura ponderada respectiva, determinándose cada probabilidad de molécula de atadura ponderada como el producto de multiplicación de:
- (1) la fracción de peso en el peso molecular respectivo; y
- (2) la probabilidad para la formación de moléculas de atadura en la etapa c) en el peso molecular respectivo;
- e) correlacionar la probabilidad de molécula de atadura ponderada respectiva para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en la etapa d) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y
- 30 f) aplicar la correlación de la etapa e) a la probabilidad de molécula de atadura ponderada de la al menos una muestra polimérica de ensayo para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo.

35 El método anterior es una determinación de punto único del método ilustrado en las FIGS. 4-8. En este método, se determina una única probabilidad de molécula de atadura ponderada en un único peso molecular para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo. En este aspecto, la densidad compuesta refleja el impacto de la ramificación de cadena corta en el peso molecular a través del polímero entero. Usando la correlación ilustrada en la FIG. 7, pueden determinarse valores de $2L_c+L_a$ a partir de la densidad compuesta respectiva de la muestra polimérica. Este método se ilustra adicionalmente en el ejemplo 9 que sigue.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

45 La Tabla I enumera el Mw, la densidad compuesta y el PENT medido (horas) a 2,4 MPa para siete (7) polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta. Las FIGS. 9-15 son el perfil de MWD y la SCBD de estas siete muestras poliméricas de entrenamiento. Estas figuras ilustran los datos medidos y la SCBD ajustada usando una técnica SEC-FTIR, como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.632.680 y la solicitud de patente de EE.UU. n° de serie 10/463.849. Debido a la fracción de peso bajo en pesos moleculares muy altos, es difícil a menudo medir de manera exacta las SCB's en estos pesos moleculares respectivos. La aplicación de la metodología discutida anteriormente en relación a los términos de cruce ponderado de estas siete muestras de

50 entrenamiento dio como resultado las curvas ilustradas en la FIG. 16. Las áreas bajo las curvas en la FIG. 16 disminuyen de la resina polimérica de polietileno BM-1 a la BM-7. La FIG. 17 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de Log PENT y PSP1 para estos polímeros. Dado que no se estableció un valor de PENT exacto para el polímero BM-1, no se representó gráficamente en la FIG. 17. Por tanto, el valor de PENT de una muestra de ensayo (una muestra desconocida o una experimental) de la misma familia de polímeros bimodales pudo ser

determinado aplicando la correlación en la FIG. 17 al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

Ejemplo comparativo 2

Se produjeron cinco (5) polímeros de polietileno unimodales usando un catalizador a base de cromo. Estos polímeros tuvieron densidades compuestas en el intervalo de aproximadamente 0,948 a aproximadamente 0,950 y un M_w en el intervalo de aproximadamente 260 a aproximadamente 320 kg/mol. El valor de PENT a 2,4 MPa, el perfil de MWD y la SCBD de estas cinco muestras poliméricas de entrenamiento también se proporcionaron. Aunque los datos del perfil de MWD y de SCBD no se muestran, esta información se ilustra en las FIGS. 9-15 en relación al Ejemplo 1. La aplicación de la metodología discutida anteriormente en relación a los términos de cruce ponderado de estas cinco muestras de entrenamiento dio como resultado las curvas ilustradas en la FIG. 18. La FIG. 19 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de Log PENT y PSP1 para estos polímeros. Por tanto, el valor de PENT de una muestra de ensayo de la misma familia de polímeros pudo ser determinado aplicando la correlación en la FIG. 19 al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 usa los mismos polímeros de polietileno bimodales discutidos en el Ejemplo 1. La Tabla II enumera un peso molecular específico, la fracción de peso en ese peso molecular, las SCB's en ese peso molecular, y el PENT medido (horas) a 2,4 MPa para seis (6) polímeros de polietileno bimodales. Se calcularon los términos de cruce ponderado para cada una de estas seis muestras de entrenamiento, divididos por 100.000, y se representaron gráficamente frente al valor de PENT medido. Incluso con este método de punto único (es decir, tomando datos sólo en un peso molecular, $\text{Log } M = 6,05$), la FIG. 20 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de Log PENT y el término de cruce ponderado dividido por 100.000. Por tanto, el valor de PENT de una muestra de ensayo de la misma familia de polímeros bimodales pudo ser determinado aplicando la correlación en la FIG. 20 a un único término de cruce ponderado de la muestra de ensayo.

Ejemplo comparativo 4

La Tabla III enumera el valor de PENT predicho a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente al valor de PENT medido para una serie de polímeros de polietileno preparados usando sistemas catalíticos a base de cromo, Ziegler-Natta y duales. Estos datos se ilustran gráficamente en la FIG. 21. El perfil de MWD y la SCBD de estas muestras poliméricas de entrenamiento se proporcionaron por medio de SEC-FTIR. Aunque los datos del perfil de MWD y de SCBD no se muestran, esta información se ilustra en las FIGS. 9-15 en relación al Ejemplo 1. Se determinaron los términos de cruce ponderado respectivos a lo largo del perfil de MWD y la SCBD para cada una de las muestras poliméricas de entrenamiento. Se usaron métodos quimiométricos para generar una relación matemática, o correlación, entre los valores de PENT y los términos de cruce ponderado, y posteriormente a PSP1. La relación matemática ilustrada en la FIG. 21 fue independiente del sistema catalítico y el procedimiento usado para producir las muestras poliméricas de entrenamiento. Por tanto, el valor de PENT de una muestra de ensayo pudo ser determinado aplicando el análisis quimiométrico al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

Ejemplo comparativo 5

La Tabla IV enumera el valor de PENT predicho a 2,4 MPa usando análisis quimiométrico frente al valor de PENT medido para una serie de polímeros de polietileno preparados usando diferentes sistemas catalíticos. Estos datos se ilustran gráficamente en la FIG. 22. El perfil de MWD y la SCBD de estas muestras poliméricas de entrenamiento se proporcionaron por medio de SEC-FTIR. Aunque los datos del perfil de MWD y de SCBD no se muestran, esta información se ilustra en las FIGS. 9-15 en relación al Ejemplo 1. Se determinaron los términos de cruce ponderado respectivos a lo largo del perfil de MWD y la SCBD para cada una de las muestras poliméricas de entrenamiento. Se usaron métodos quimiométricos para generar una relación matemática, o correlación, entre los valores de PENT y los términos de cruce ponderado, y posteriormente a PSP1. La relación matemática ilustrada en la FIG. 22 fue independiente del sistema catalítico y el procedimiento usado para producir las muestras poliméricas de entrenamiento. Por tanto, el valor de PENT de una muestra de ensayo pudo ser determinado aplicando el análisis quimiométrico al valor de PSP1 de la muestra de ensayo.

Ejemplo comparativo 6

En este ejemplo, se evaluaron dos familias de polímeros diferentes. Se seleccionaron cinco (5) polímeros de polietileno unimodales producidos usando un catalizador a base de cromo. Estos polímeros tenían una MWD amplia; el índice de polidispersidad medio para los cinco polímeros era aproximadamente 30. Se seleccionaron seis (6) polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta. Estos polímeros bimodales tenían un índice de polidispersidad medio de aproximadamente 17. Se proporcionaron el valor de PENT a 2,4 MPa, el perfil de MWD y la SCBD de estas once muestras poliméricas de entrenamiento. Aunque los datos del perfil de MWD y de SCBD no se muestran, esta información se ilustra en las FIGS. 9-15 en relación al Ejemplo 1. Se proporcionaron las densidades compuestas, y variaron de aproximadamente 0,947 a aproximadamente 0,957 g/ml para las once muestras poliméricas de entrenamiento. La aplicación de la metodología discutida anteriormente en relación a las probabilidades de moléculas de atadura ponderadas de estas once muestras de entrenamiento dio como resultado curvas similares a las ilustradas en la FIG. 8. Se determinaron las áreas bajo las curvas respectivas

y se multiplicaron por 100 para calcular el valor de PSP2 respectivo para cada muestra de entrenamiento. La FIG. 23 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de Log PENT y PSP2 para estos polímeros, independientemente del sistema catalítico usado para producir las muestras poliméricas de entrenamiento. Por tanto, el valor de PENT de una muestra polimérica de ensayo producida usando sistemas catalíticos similares o diferentes pudo ser determinado aplicando la correlación en la FIG. 23 al valor de PSP2 de la muestra de ensayo.

Ejemplo comparativo 7

En este ejemplo, se evaluaron tres familias de polímeros diferentes: polímeros de polietileno unimodales producidos usando un catalizador a base de cromo y polímeros producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta, y polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta. Se proporcionaron el valor de SP-NTCL, el perfil de MWD y la SCBD de estas quince (15) muestras poliméricas de entrenamiento. Aunque los datos del perfil de MWD y de SCBD no se muestran, esta información se ilustra en las FIGS. 9-15 en relación al Ejemplo 1. Se proporcionaron las densidades compuestas, y variaron de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,96 g/ml para las quince muestras poliméricas de entrenamiento. La aplicación de la metodología discutida anteriormente en relación a las probabilidades de moléculas de atadura ponderadas de estas once muestras de entrenamiento dio como resultado curvas similares a las ilustradas en la FIG. 8. Se determinaron las áreas bajo las curvas respectivas y se multiplicaron por 100 para calcular el valor de PSP2 respectivo para cada muestra de entrenamiento. La FIG. 24 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de Log SP-NCTL y PSP2 para estos copolímeros, independientemente del sistema catalítico usado para producir la muestra polimérica de entrenamiento. Además, estos polímeros abarcaron un gran intervalo de densidades compuestas. Por tanto, el valor de SP-NCTL de una muestra polimérica de ensayo producida usando sistemas catalíticos similares o diferentes pudo ser determinado aplicando la correlación en la FIG. 24 al valor de PSP2 de la muestra de ensayo.

Ejemplo comparativo 8

En este ejemplo, se evaluaron cinco familias de polímeros diferentes: polímeros de polietileno unimodales producidos usando un catalizador a base de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno; y polímeros de polietileno bimodales producidos usando catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno. Las aplicaciones típicas para estas resinas poliméricas incluyen, pero no se limitan a, moldeo por soplado, aplicaciones de tubería, geomembrana y película. Se proporcionaron el valor de NDR, el perfil de MWD y la SCBD de estas treinta y ocho (38) muestras poliméricas de entrenamiento. Aunque los datos del perfil de MWD y de SCBD no se muestran, esta información se ilustra en las FIGS. 9-15 en relación al Ejemplo 1. Se proporcionaron las densidades compuestas, y variaron de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/ml para las treinta y ocho (38) muestras poliméricas de entrenamiento. La aplicación de la metodología discutida anteriormente en relación a las probabilidades de moléculas de atadura ponderadas de estas treinta y ocho muestras de entrenamiento dio como resultado curvas similares a las ilustradas en la FIG. 8. Se determinaron las áreas bajo las curvas respectivas y se multiplicaron por 100 para calcular el valor de PSP2 respectivo para cada muestra de entrenamiento. La FIG. 25 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de NDR y PSP2 para estos copolímeros, independientemente del sistema catalítico usado para producir la muestra polimérica de entrenamiento. Además, estos polímeros abarcaron un gran intervalo de densidades compuestas, y se usan en una amplia variedad de aplicaciones de uso final. Por tanto, el valor de NDR de una muestra polimérica de ensayo producida usando sistemas catalíticos similares o diferentes pudo ser determinado aplicando la correlación en la FIG. 25 al valor de PSP2 de la muestra de ensayo.

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 usa los mismos polímeros de polietileno bimodales discutidos en el Ejemplo 1. La Tabla V enumera un peso molecular específico, la fracción de peso en ese peso molecular, la densidad compuesta y el PENT medido (horas) a 2,4 MPa para seis (6) polímeros de polietileno bimodales. Se determinaron los valores $2L_c+L_a$ y se calcularon las probabilidades de moléculas de atadura ponderadas para cada una de estas seis muestras de entrenamiento. Se representó gráficamente el valor de Log PENT frente a las probabilidades de moléculas de atadura ponderadas, como se muestra en la FIG. 26. Incluso con este método de punto único (es decir, tomando datos sólo en un peso molecular, Log M = 5,7), la FIG. 26 ilustra que existe una fuerte correlación lineal entre el valor de Log PENT y la probabilidad de molécula de atadura ponderada. Por tanto, el valor de PENT de una muestra de ensayo de la misma familia de polímeros bimodales pudo ser determinado aplicando la correlación en la FIG. 26 a una única probabilidad de molécula de atadura ponderada de la muestra de ensayo.

Tabla I. Datos de polímeros de polietileno bimodales.

Resina	M_w	Densidad	PENT (h)
	(Kg/mol)	(g/cm ³)	(2,4 MPa)
BM-1	320	0,947	> 6.000
BM-2	290	0,949	3.028

ES 2 661 580 T3

BM-3	291	0,951	1.046,5
BM-4	270	0,951	625,5
BM-5	260	0,953	406
BM-6	228	0,954	36,5
BM-7	193	0,959	3

Tabla II. Datos de polímeros de polietileno bimodales en un único peso molecular.

Resina	Log M	dW/dLogM	SCB's	PENT (h) a 2,4 MPa
BM-2	6,05	0,201	2,96	3.028
BM-3	6,05	0,197	2,76	1.046
BM-4	6,05	0,174	2,65	625
BM-5	6,05	0,166	2,65	406
BM-6	6,05	0,146	2,63	36
BM-7	6,05	0,122	2,61	3

Tabla III. PENT (h) Predicho usando Análisis Quimiométrico frente a PENT Medido (h).

	PENT Medido	PENT Predicho
CrO-1	1	8
CrO-1	2	8
CrO-1	5	7
CrO-1	10	6
DCE-1	36	167
DCE-1	36	167
DCE-1	36	167
CrO-2	379	443
CrO-2	379	241
CrO-2	379	415
CrO-3	508	142
CrO-3	508	591
CrO-4	838	812
CrO-5	1.400	1.415
CrO-6	1.872	2.330
BM-1	2.000	1.791
BM-2	2.000	2.316
CrO-7	3.000	2.468

ES 2 661 580 T3

DCE-2	3.000	3.136
DCE-3	3.500	3.376
DCE-3	3.500	3.376

Tabla IV. PENT (h) Predicho usando Análisis Quimiométrico frente a PENT Medido (h).

	PENT Medido (h)	PENT Predicho (h)
BM-A	3.028	3.034
BM-B	2.877	3.109
BM-C	3.172	2.963
BM-D	1.047	1.001
BM-E	1.047	1.001
BM-F	1.047	1.001
BM-G	37	192
BM-H	35	192
BM-I	38	192
BM-J	406	469
BM-K	386	474
BM-L	425	465
BM-M	3	-184
BM-N	3	-184
BM-O	3	-184
CR-A	77	97
CR-B	69	100
CR-C	84	93
CR-D	374	483
CR-E	337	499
CR-F	411	466
CR-G	506	590
CR-H	455	615
CR-I	556	564
CR-J	839	691
CR-K	755	729
CR-L	923	652
CR-M	1.395	1.344
CR-N	1.255	1.413

ES 2 661 580 T3

CR-O	1.534	1.274
------	-------	-------

Tabla V. Datos de polímeros de polietileno bimodales en un único peso molecular.

Resina	Log M	dW/dLogM	Densidad	PENT (h) a 2,4 MPa
BM-2	5,7	0,350	0,9493	3.028
BM-3	5,7	0,336	0,9509	1.046
BM-4	5,7	0,317	0,9514	625
BM-5	5,7	0,303	0,9527	406
BM-6	5,7	0,268	0,9544	36
BM-7	5,7	0,227	0,9594	3

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra polimérica de ensayo, teniendo la al menos una muestra polimérica de ensayo un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, y un número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo, que comprende:
- 5 a) proporcionar al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento, teniendo cada muestra de entrenamiento un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, un número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- 10 b) determinar un término de cruce ponderado en el peso molecular respectivo para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo, determinándose cada término de cruce ponderado como el producto de multiplicación de:
- (1) el peso molecular respectivo;
- (2) la fracción de peso en el peso molecular respectivo; y
- 15 (3) el número de ramas de cadena corta por 1.000 átomos de carbono en el peso molecular respectivo;
- c) correlacionar los términos de cruce ponderado respectivos para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en la etapa b) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y
- d) aplicar la correlación de la etapa c) al término de cruce ponderado de la al menos una muestra polimérica de ensayo para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo.
- 20
2. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es el valor de PENT a 2,4 MPa.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es el valor de PENT a 3,8 MPa.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es la Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (ESCR).
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es la Carga de Tracción Constante con Muesca de Punto Único (SP-NCTL).
6. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es el Ensayo de Tubería con Muesca (NPT).
7. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es el Ensayo de Fluencia con Muesca Total (FNCT).
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en donde la propiedad física o química es la Relación de Estiramiento Natural (NDR).
9. El método de la reivindicación 1, en donde se proporciona para análisis menos que aproximadamente 1 gramo de cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo.
- 35 10. El método de la reivindicación 1, en donde las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo se preparan usando sistemas catalíticos que son iguales o son diferentes.
11. Un método para determinar un valor de una propiedad física o química de al menos una muestra polimérica de ensayo, teniendo la al menos una muestra polimérica de ensayo una densidad compuesta, un peso molecular y una fracción de peso en el peso molecular respectivo, que comprende:
- 40 a) proporcionar al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento, teniendo cada muestra de entrenamiento una densidad compuesta, un peso molecular, una fracción de peso en el peso molecular respectivo, y un valor conocido de la propiedad física o química respectiva;
- b) determinar una longitud de molécula mínima para una molécula de atadura ($2L_c+L_a$) usando la densidad compuesta para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento y la al menos una muestra polimérica de ensayo;
- 45 c) determinar una probabilidad respectiva para la formación de moléculas de atadura en el peso molecular respectivo a partir de cada $2L_c+L_a$ de la etapa b);

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

(1) la fracción de peso en el peso molecular respectivo; y

(2) la probabilidad para la formación de moléculas de atadura en la etapa c) en el peso molecular respectivo;

5 e) correlacionar la probabilidad de moléculas de atadura ponderada respectiva para cada una de las al menos dos muestras poliméricas de entrenamiento en la etapa d) con el valor conocido de la propiedad física o química respectiva; y

10 f) aplicar la correlación de la etapa e) a la probabilidad de moléculas de atadura ponderada de la al menos una muestra polimérica de ensayo para determinar el valor de la propiedad física o química de la al menos una muestra polimérica de ensayo.

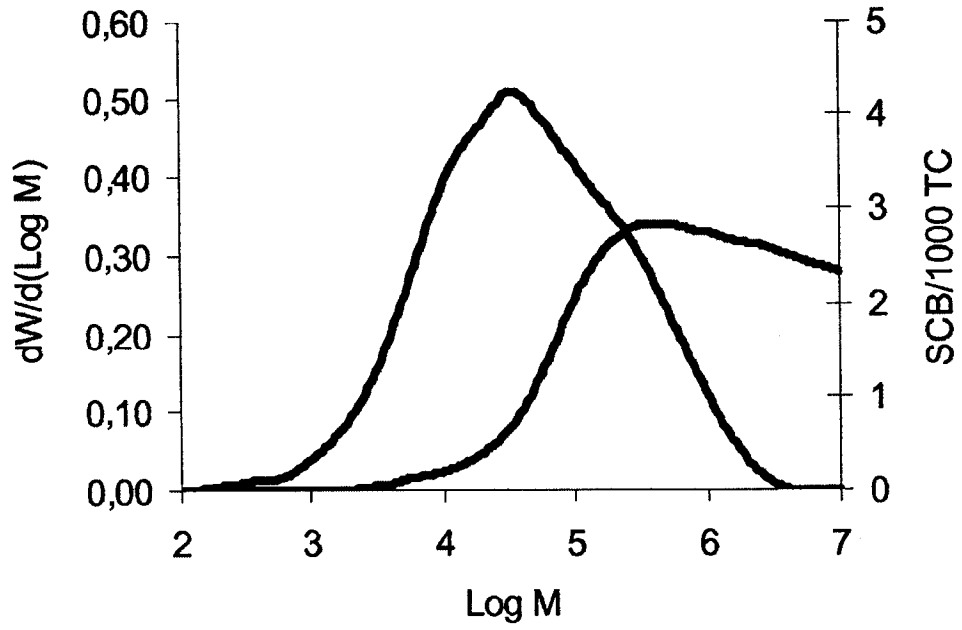
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el polímero comprende polietileno, preferiblemente en donde el polietileno es un homopolímero de polietileno o un copolímero de polietileno.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el polímero comprende una poliolefina.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el polímero es un polímero semicristalino.

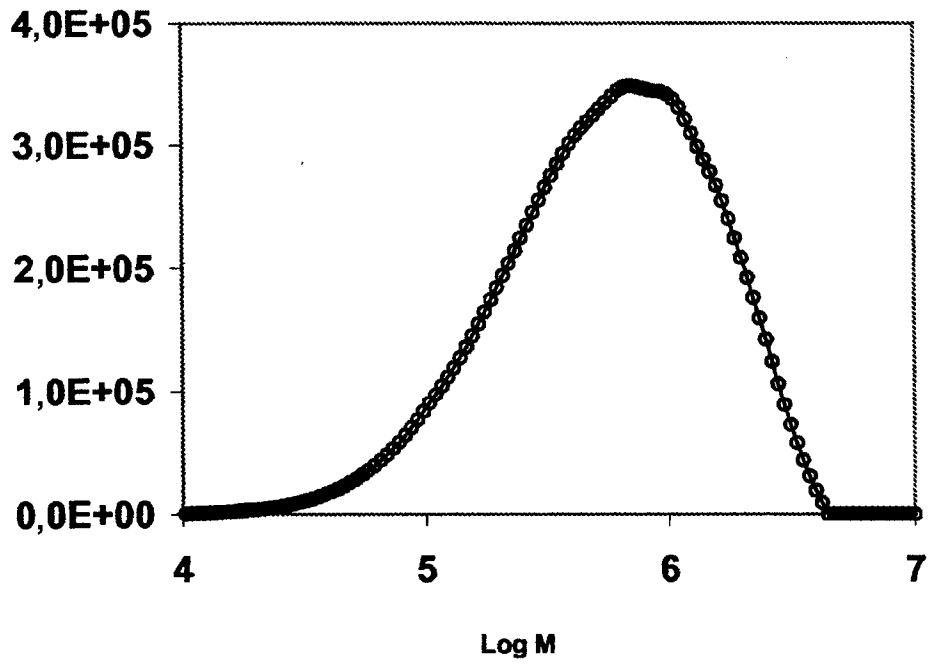
15 15. El método de la reivindicación 11 como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10.

1/26



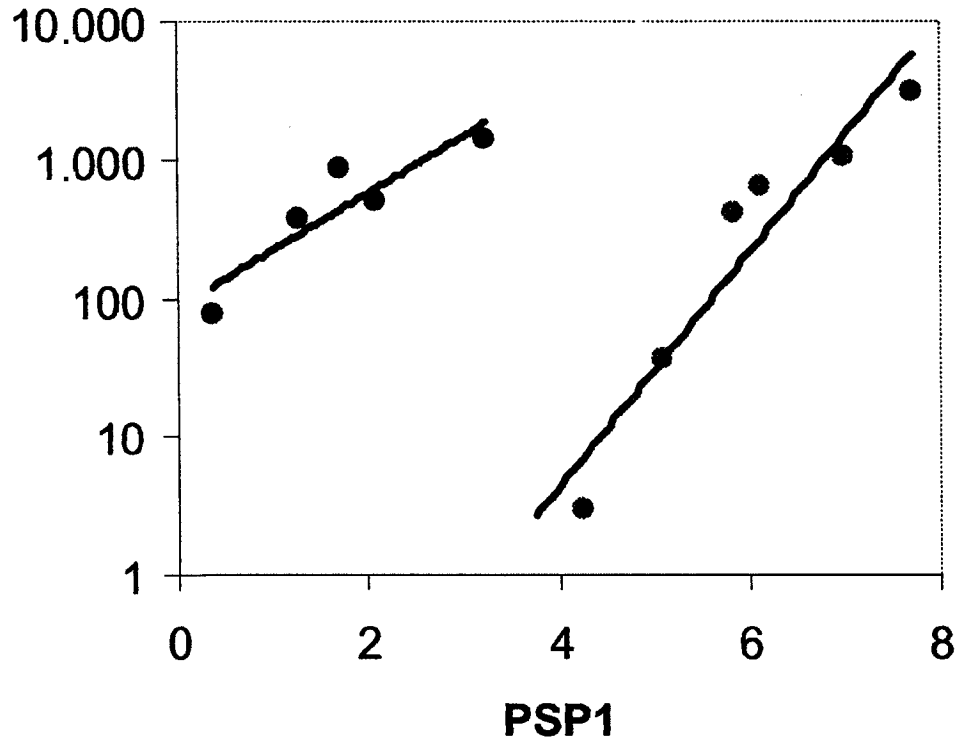
2/26

$M \cdot dW/d\text{Log } M \cdot \text{SCB}$



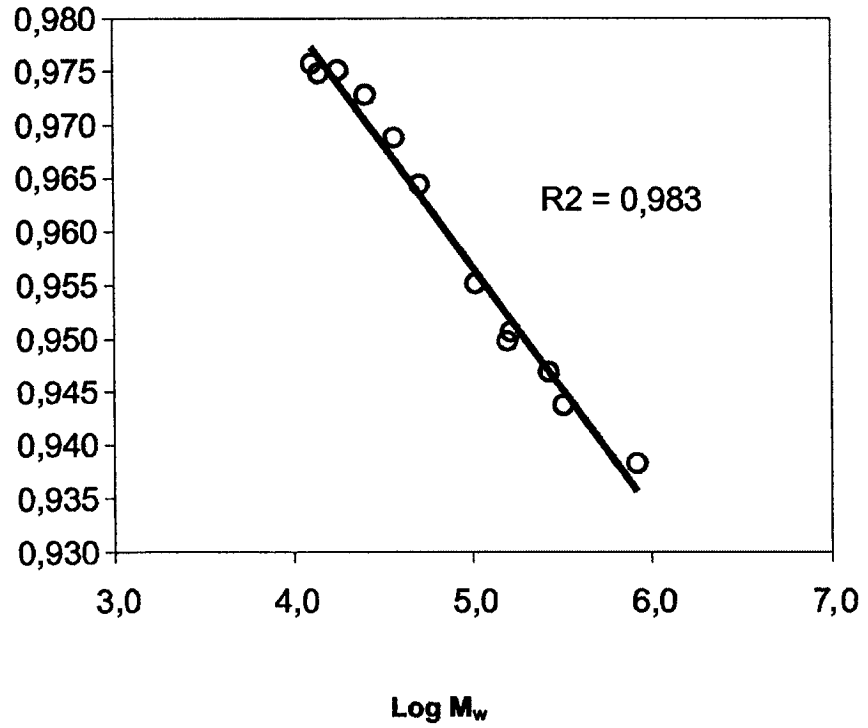
3/26

Log PENT (h) a 2,4 MPa

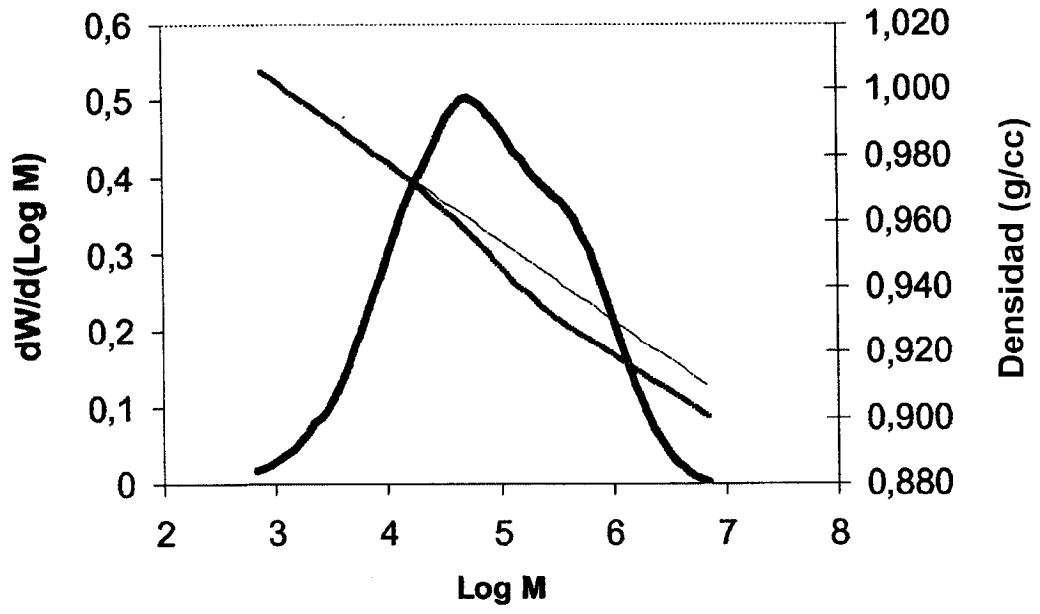


4/26

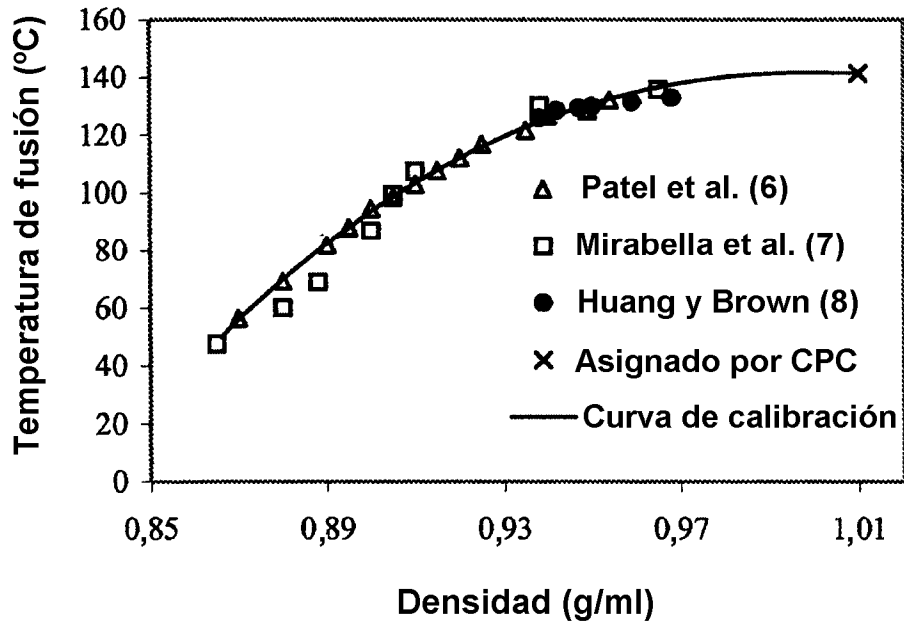
Densidad (g/ml)



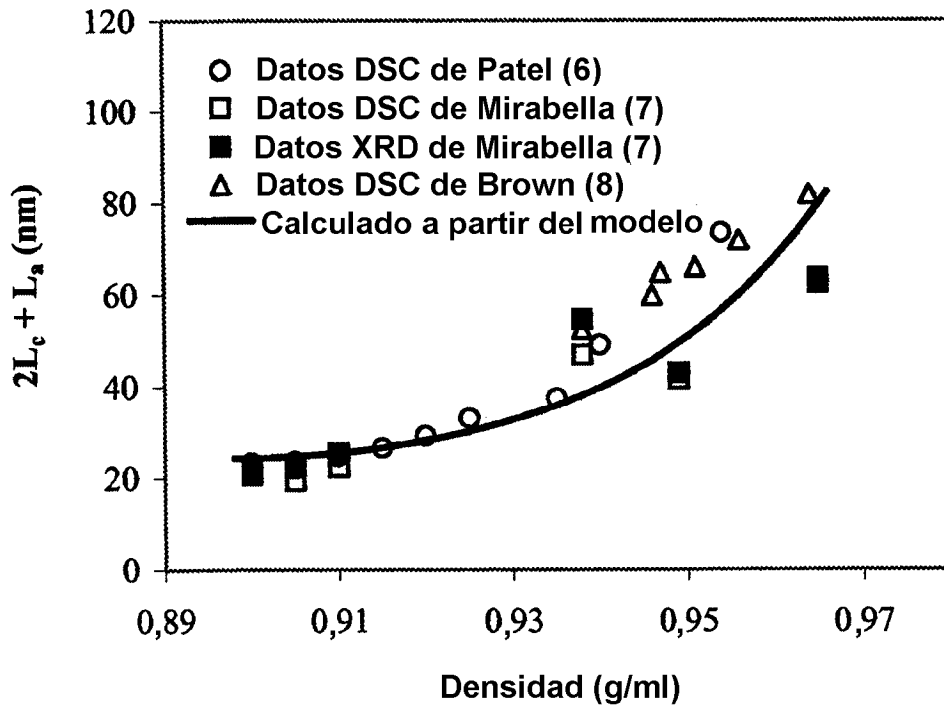
5/26



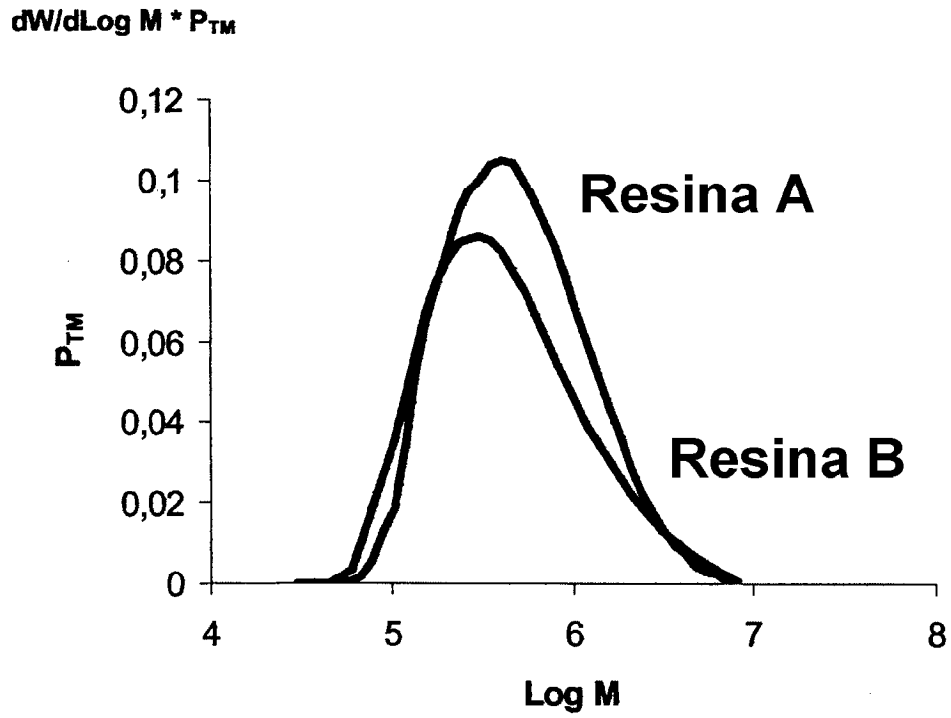
6/26



7/26



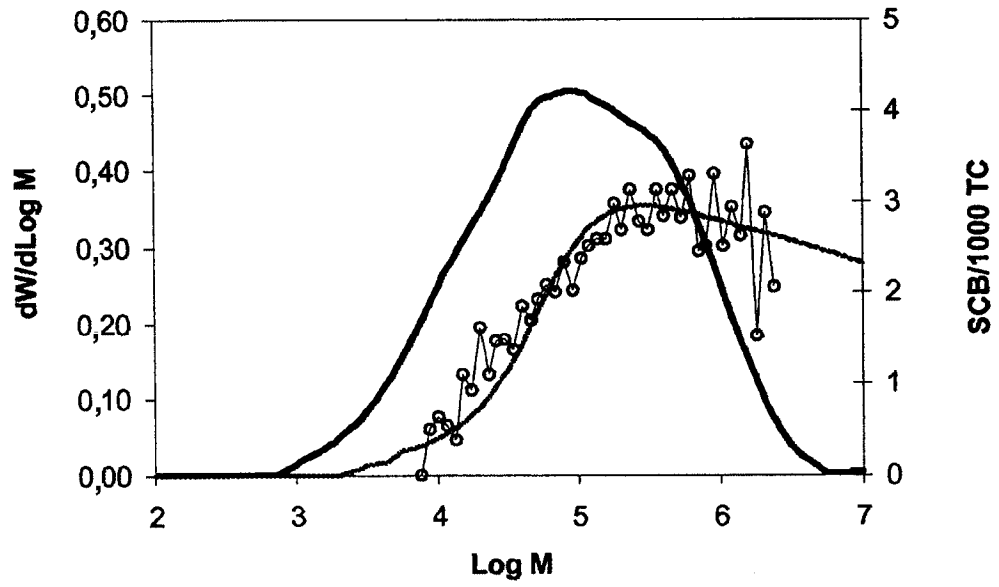
8/26



EL EJE Y NO DEBERÍA SER ETIQUETADO COMO P_{TM}

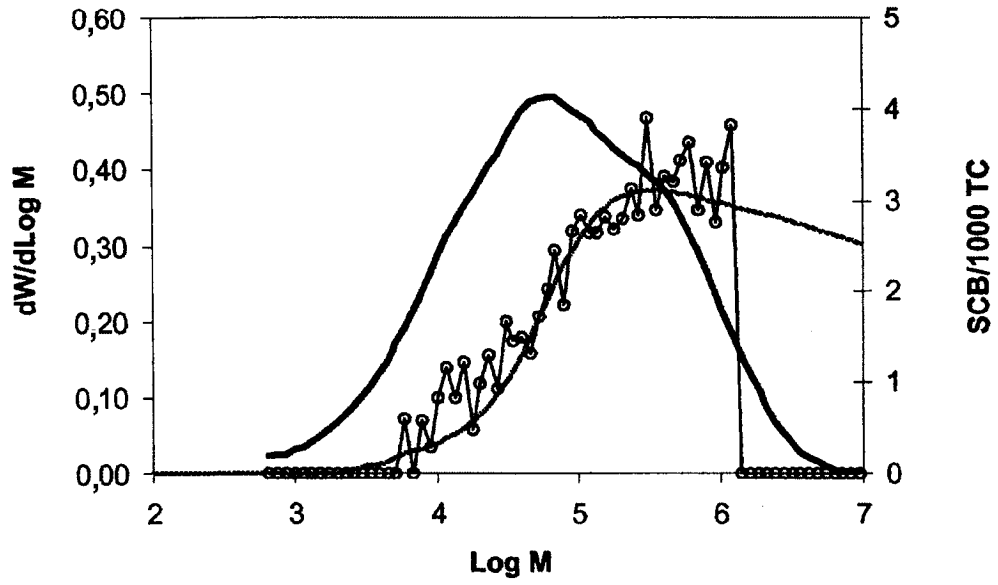
9/26

BM-1



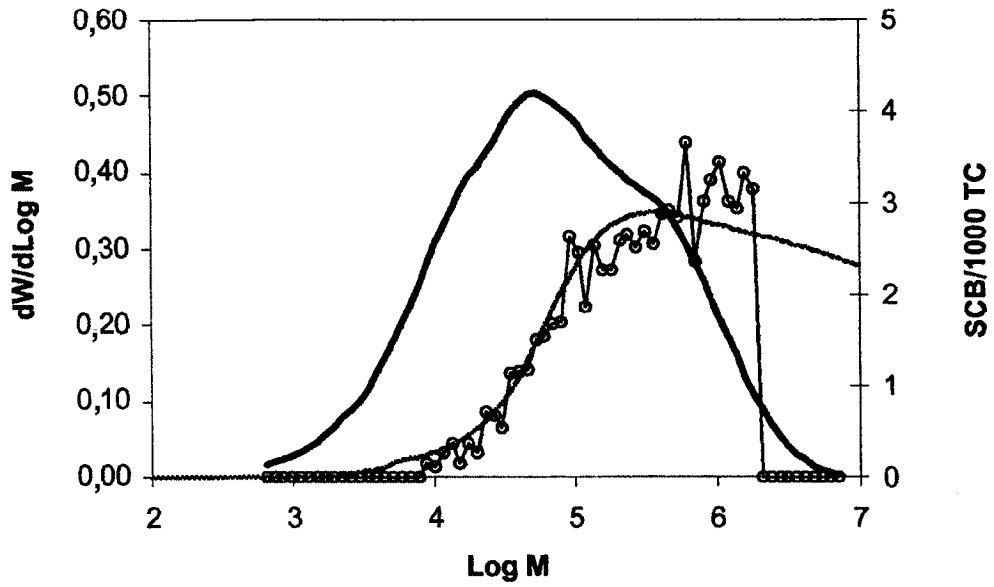
10/26

BM-2



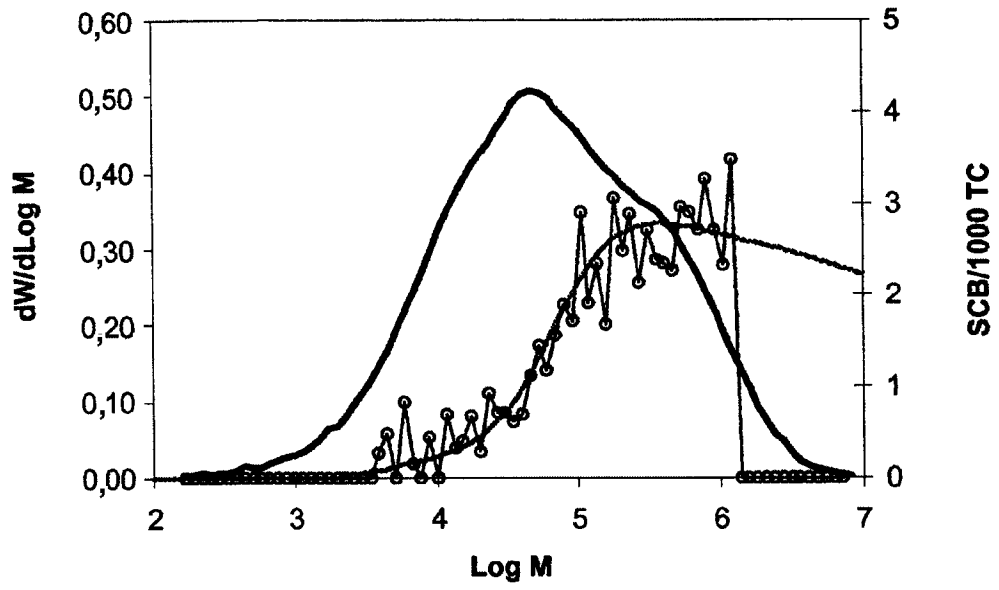
11/26

BM-3



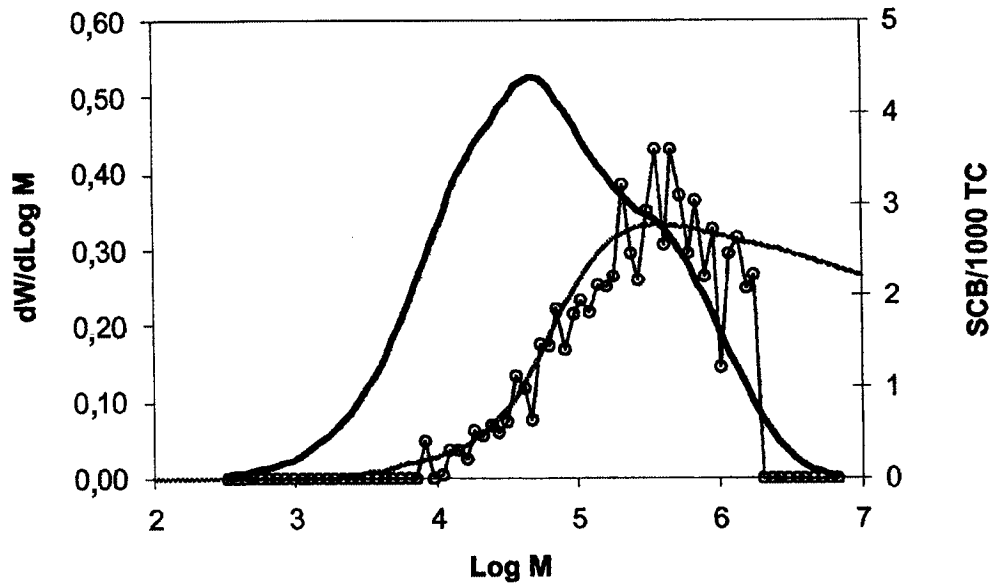
12/26

BM-4



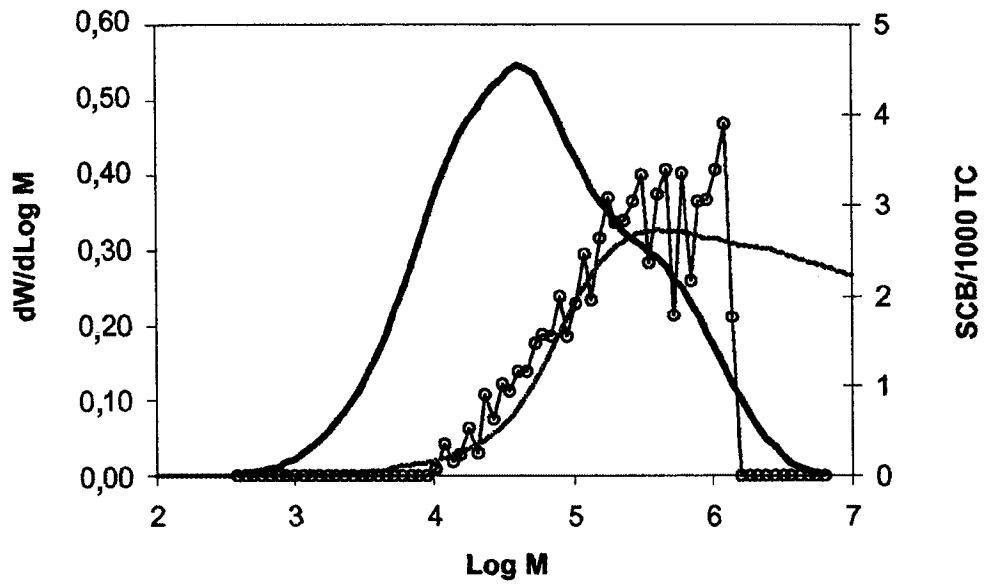
13/26

BM-5



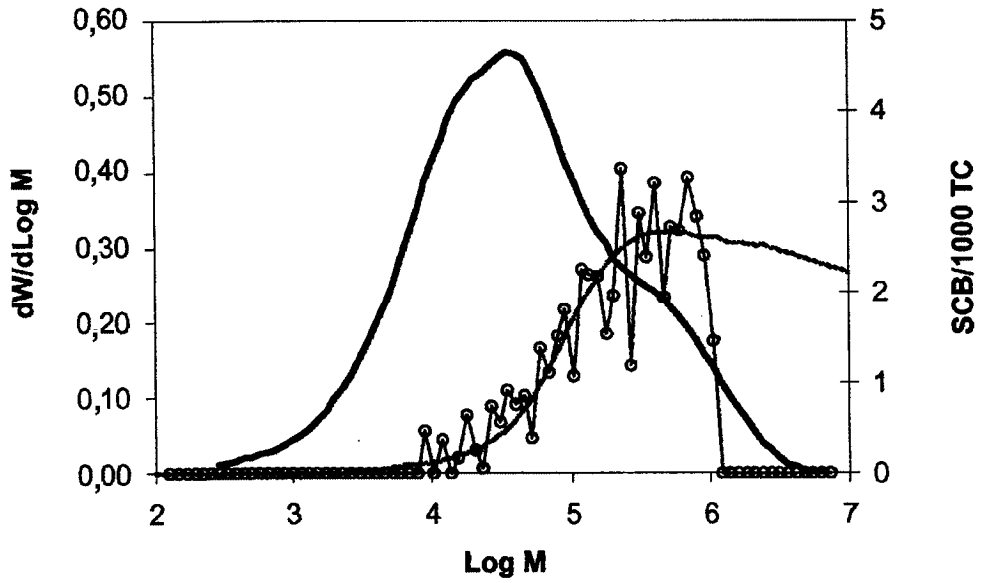
14/26

BM-6



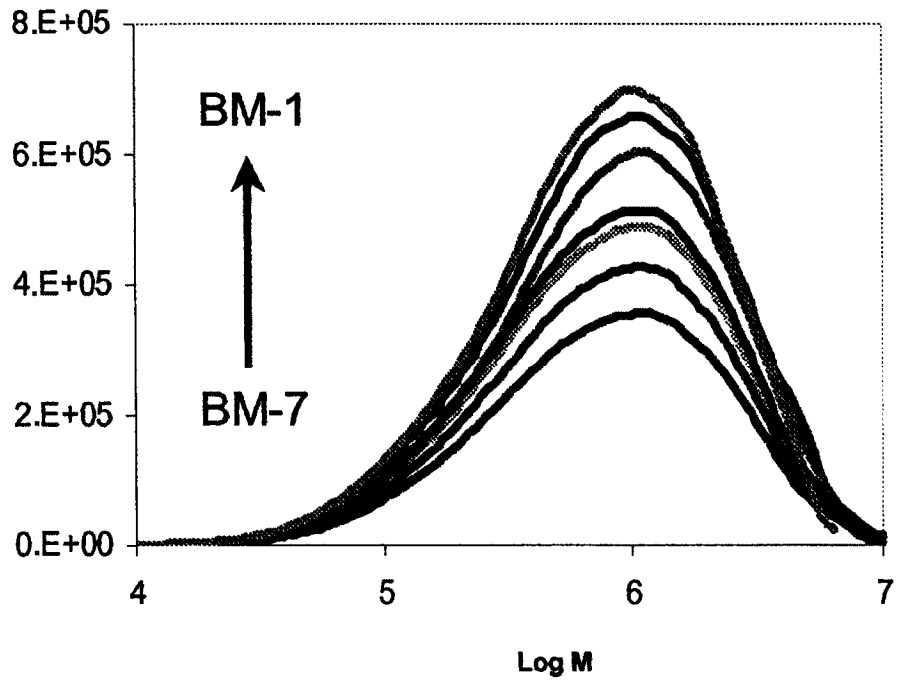
15/26

BM-7



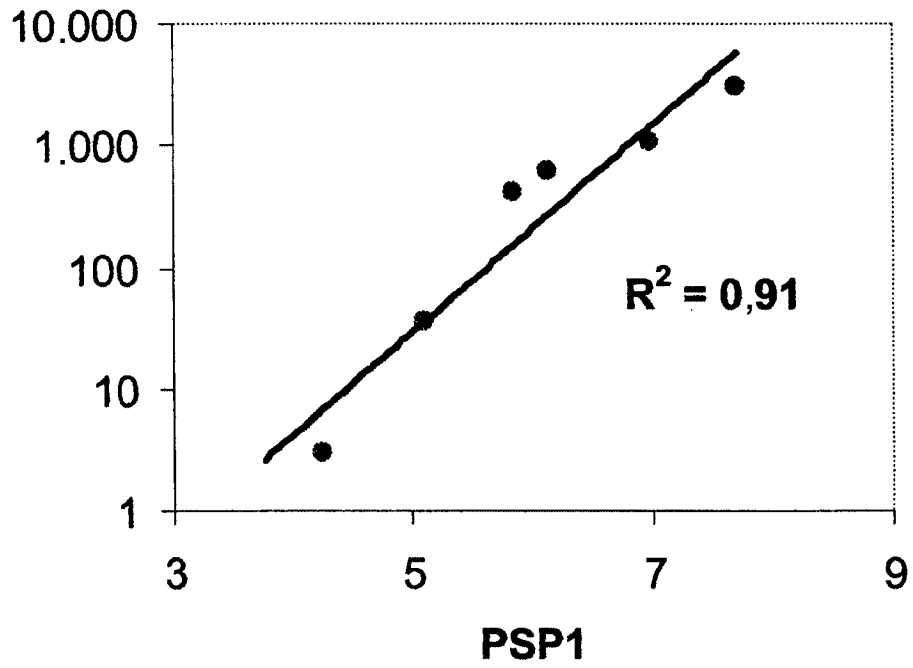
16/26

$M \cdot dW/d\text{Log } M \cdot \text{SCB}$



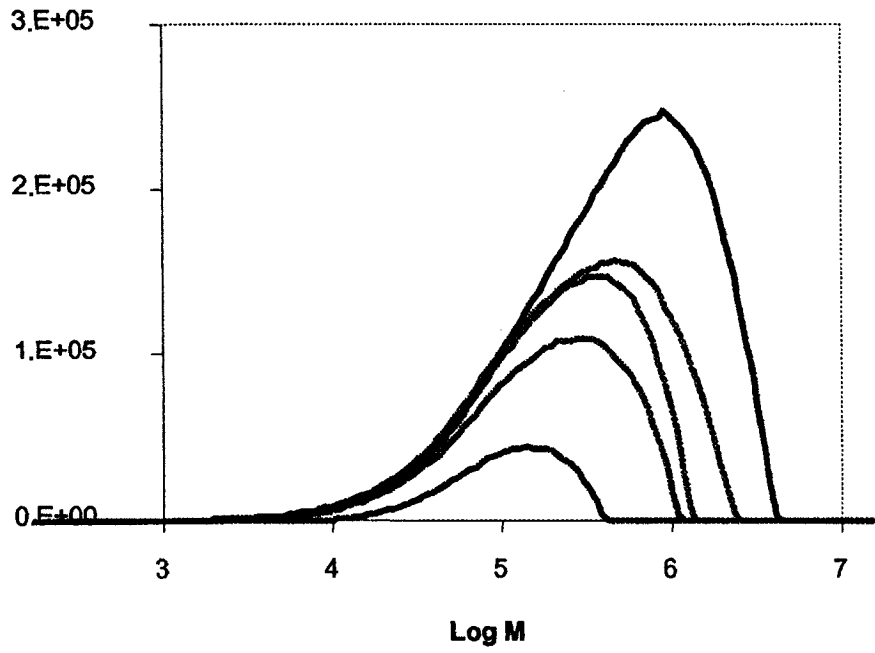
17/26

Log PENT (h) a 2,4 MPa



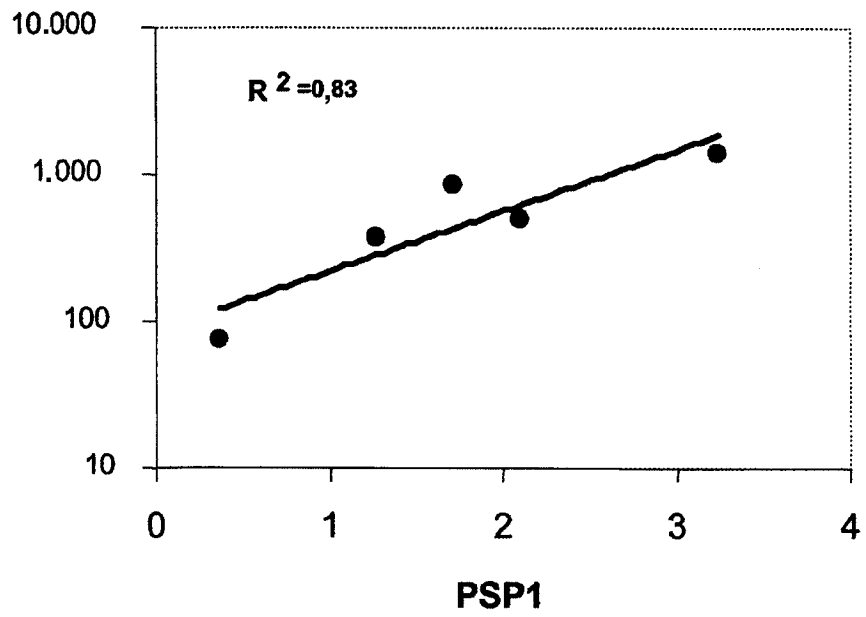
18/26

$M \cdot dW/d\text{Log } M \cdot \text{SCB}$

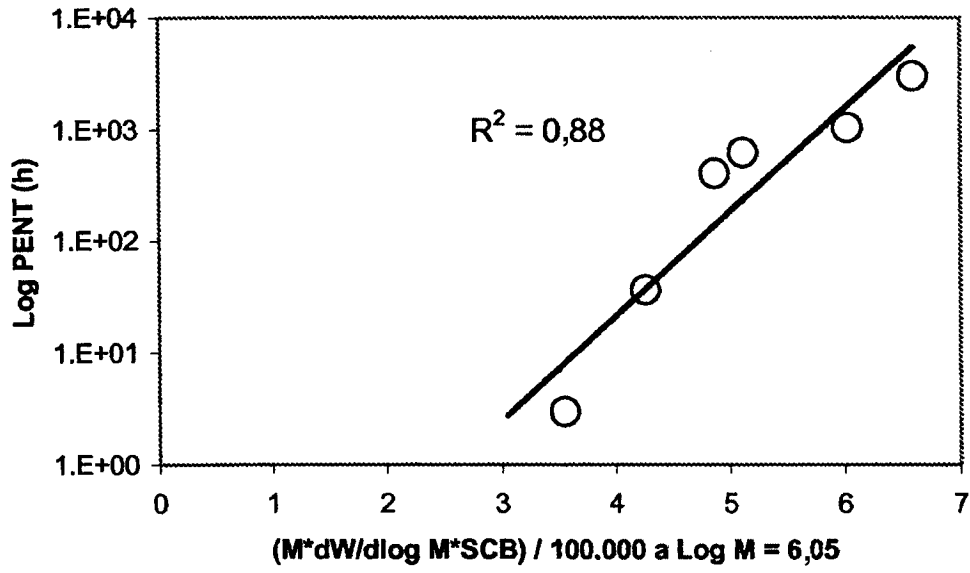


19/26

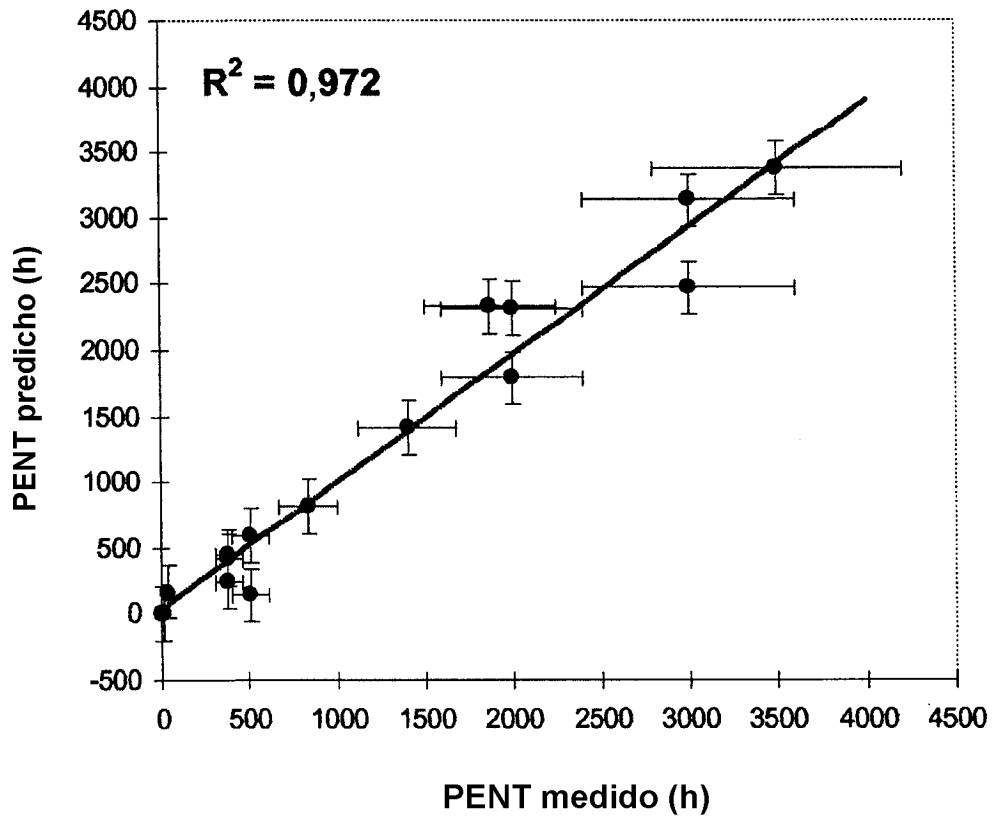
Log PENT (h) a 2,4 MPa



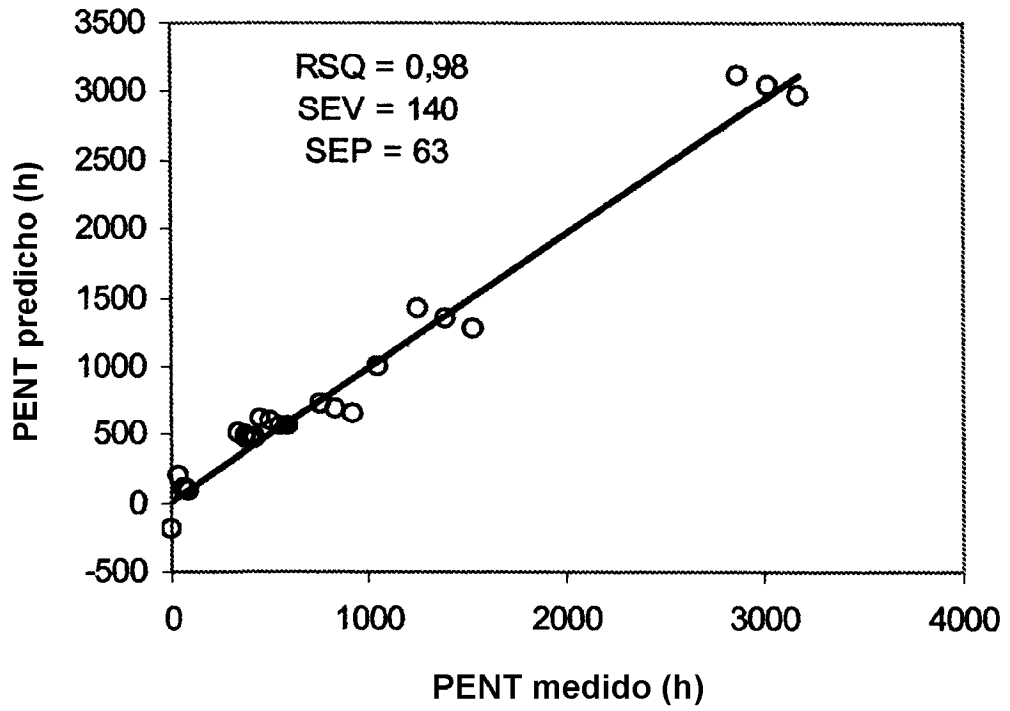
20/26



21/26

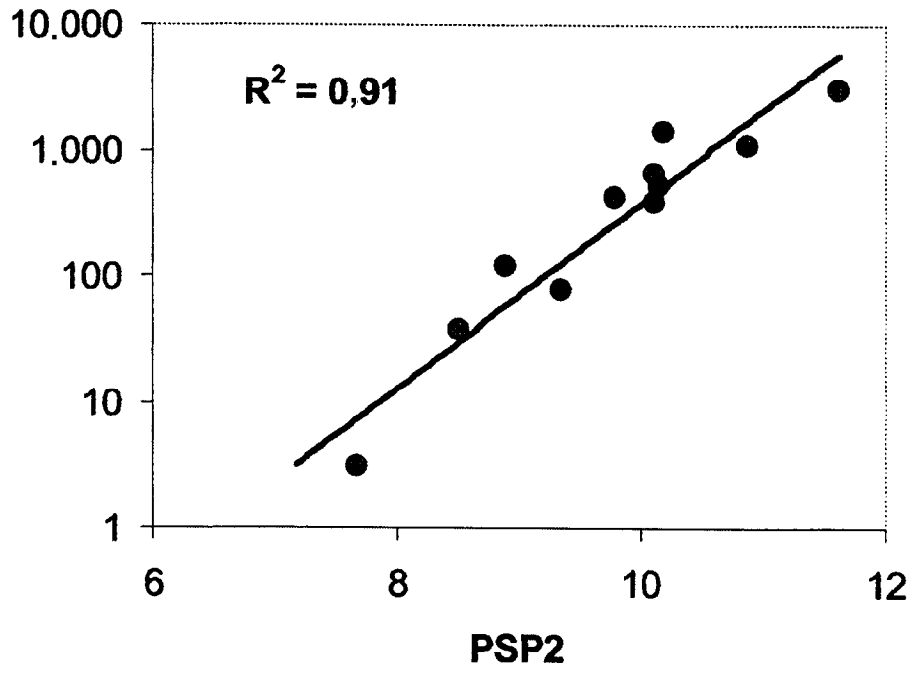


22/26



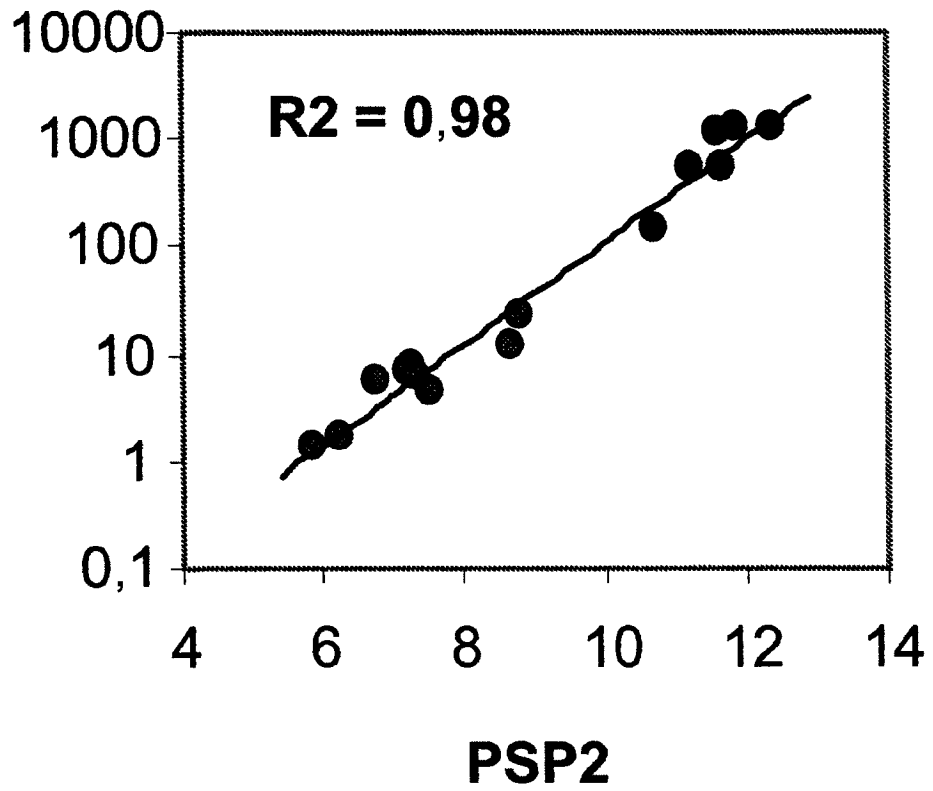
23/26

Log PENT (h) a 2,4 MPa

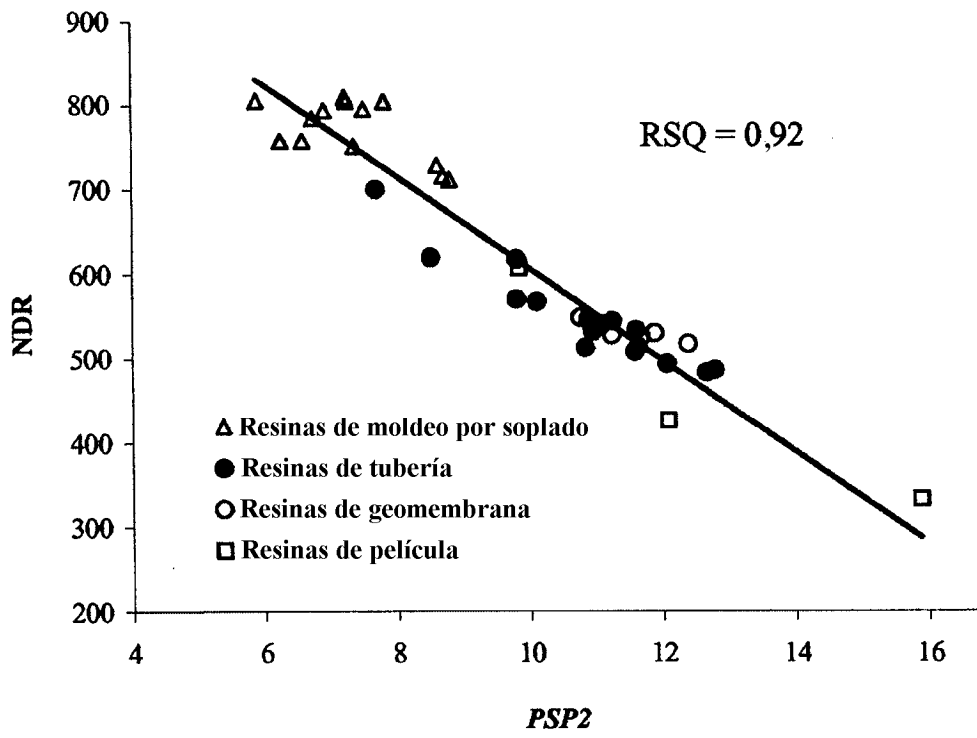


24/26

Log SP-NCTL (h)



25/26



26/26

