(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 768 278**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2013** **PCT/US2013/052685**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014** **WO14028210**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013** **E 13829993 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019** **EP 2885326**

(54) Título: **Composiciones altamente ramificadas y procedimientos para la producción de las mismas**

(30) Prioridad:

16.08.2012 US 201261683892 P
16.08.2012 US 201261683900 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2020

(73) Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (100.0%)
5200 Bayway Drive
Baytown TX 77520-2101, US

(72) Inventor/es:

TSE, MUN, F.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 278 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

Composiciones altamente ramificadas y procedimientos para la producción de las mismas

Campo de la invención

Las formas de realización proporcionadas en el presente documento se refieren a poliolefinas altamente ramificadas, mezclas de las mismas y procedimientos para preparar las mismas.

Antecedentes de la invención

Las mezclas de polímeros tienen una importancia tecnológica generalizada porque ofrecen una fuerte analogía con la copolimerización, ya que las mezclas también son un medio para combinar las propiedades únicas de las especies de polímeros constitutivos. Sin embargo, Paul Flory, ganador del Premio Nobel en química de polímeros, ha comentado que "... se observa que la incompatibilidad de los polímeros químicamente diferentes es la regla y la compatibilidad la excepción". Por lo tanto, ha habido una enorme cantidad de investigación y desarrollo en copolímeros de bloque e injerto porque estos copolímeros generalmente se consideran homopolímeros enlazados químicamente. Estos materiales muestran buenas propiedades físicas, pero tienden a ser más caros, a menudo requieren un paso de hidrogenación adicional para mejorar la estabilidad del polímero. Por lo tanto, siempre existe la necesidad de fabricar polímeros enlazados químicamente que exhiban algunas de las propiedades de los polímeros componentes de una manera económica.

Estos polímeros enlazados químicamente pueden tener una elasticidad de masa fundida y capacidad de tratamiento mejoradas, y pueden usarse como compatibilizadores para una mezcla de polímeros, mejorando así sus propiedades. Existen diversas aplicaciones para tales mejoras de propiedades, por ejemplo, aplicaciones de película soplada y termomoldeado. Miles de millones de libras de polietileno (PE) se tratan anualmente mediante técnicas de extrusión de película soplada para preparar bolsas de supermercado y bolsas de basura. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), en particular, muestra una buena estabilidad de la burbuja y la película resultante es adecuada para muchas aplicaciones. En general, LLDPE tiene una distribución estrecha de peso molecular (MWD = Mw/Mn) y mejores propiedades ópticas y de disminución de calibre descendente, sin embargo, la resistencia al impacto no es óptima. Además, existen muchos desafíos en el procedimiento de soplado de películas de LLDPE. La mayoría de los LLDPE tienen MW más altos, pero MWDs más estrechos, y la ramificación de cadena corta (SCB) de los LLDPE generalmente no proporciona adelgazamiento por cizalla. El LLDPE es, por lo tanto, indeseablemente viscoso a las altas velocidades de cizalla cuando se trata en una extrusora y matriz. El LLDPE más viscoso también puede aumentar el par de fuerzas del tornillo, el desgaste del barril, la temperatura de fusión y la aparición de piel de tiburón a la salida de la matriz. Al mismo tiempo, el LLDPE generalmente muestra tensiones extensionales más bajas a bajas tasas de deformación que se producen en las regiones de inflado de burbujas y tubos fundidos, lo que resulta en una mayor probabilidad de inestabilidad de burbujas. Uno de los objetivos principales del procedimiento de película soplada es preparar una película delgada con un calibre uniforme y buenas propiedades ópticas y mecánicas, y evitar geles y materiales extraños y no fundidos en la película extruida y estirada. En consecuencia, la industria del cine soplado sigue necesitando un material de polietileno con una resistencia fundida equilibrada y una velocidad de estiramiento para romperse, con la capacidad de ser reducido por cizallamiento y sin geles.

En la industria de fabricación de plásticos, se pueden usar una variedad de resinas, y típicamente incluyen: polipropileno (PP), poliestireno de uso general (GPPS), policarbonato (PC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y nailon (también conocido como poliamida o PA). El moldeo por inyección es una de las principales técnicas de fabricación de plástico para crear rápidamente grandes cantidades de artículos de plástico que van desde contenedores de alimentos desechables hasta componentes de ingeniería de alta precisión. Este método de fabricación de plástico se distingue de otros mediante el uso de inyección y una forma de molde hueco para dar forma al artículo final. Los polímeros que exhiben comportamientos de adelgazamiento por cizalla son altamente deseables porque pueden tratarse fácilmente en métodos de fabricación de alta velocidad de cizalla, como el moldeo por inyección. Por consiguiente, existe la necesidad de polímeros y mezclas de polímeros que exhiban un buen comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento en los procedimientos de fabricación de moldeo por inyección.

El termomoldeo es el procedimiento de calentar un artículo de plástico sólido, principalmente en forma de lámina, a una temperatura donde se ablanda, pero no fluye, y luego se le da nueva forma. Este procedimiento tiene una gran ventaja de costo sobre el moldeo por inyección debido al molde menos costoso y al menor consumo de energía. La lámina o película de calibre delgado se usa en termomoldeo para preparar alimentos desechables/reciclables, productos médicos y minoristas en general, como contenedores, tazas, tapas y bandejas. La lámina de espesor grueso se usa para preparar artículos más grandes, generalmente más permanentes, como paletas de plástico, camas de camiones y spas. Sin embargo, es necesario evitar la acumulación de holgura en la lámina calentada en el procedimiento de termomoldeo. Además, es deseable termomoldear poliolefinas que tengan una alta resistencia a la fusión o elasticidad a la fusión. En consecuencia, existe la necesidad de materiales con resistencia a la fusión o elasticidad mejoradas, y resistencia mejorada al hundimiento para aplicaciones como el termomoldeado.

La patente de los Estados Unidos Núm. 7.338.994 describe composiciones de elastómero termoplástico sin gel, de reología modificada, que comprenden una mezcla fundida de un polímero de etileno/α-olefina y un polímero de alto

punto de fusión tal como polipropileno o un copolímero de propileno/α-olefina en el que se induce la modificación de la reología. Mediante una combinación de un peróxido y un coagente de radicales libres en una relación peróxido: coagente de 1:4 a 1:20 y una concentración máxima de peróxido de 0.075% en peso. Las composiciones resultantes tienen una fase elastomérica, una fase no elastomérica y ciertas propiedades físicas que exceden las de una composición similar que se modifica reológicamente por peróxido solo o peróxido y coagente en una proporción de 1:2 a 2:1. Las composiciones se usan para hacer una variedad de artículos de fabricación, como tubos y burletes, mediante calandrado, extrusión y técnicas de moldeo, como el moldeo por soplado.

Sigue existiendo la necesidad de nuevos polímeros enlazados químicamente, y mezclas de los mismos, que exhiban algunas de las propiedades de los polímeros componentes, que tengan utilidad en diversas aplicaciones, tales como película soplada y termomoldeo.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a una poliolefina altamente ramificada, que comprende: unidades derivadas de olefina; en donde la poliolefina altamente ramificada tiene: (i) un índice de ramificación, g'(vis) de menos de 0.9; (ii) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados en un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C; (iii) un contenido de gel inferior o igual al 10%; y (iv) un punto de fusión de menos de 135°C; en donde la poliolefina altamente ramificada se obtiene poniendo en contacto una o más poliolefinas, denominadas primera poliolefina, con un generador de radicales libres y un polímero modificador, y el polímero modificador es diferente de la primera poliolefina.

Esta invención también se refiere a procedimientos para preparar una poliolefina altamente ramificada que comprende el contacto de una poliolefina; de 0% en peso a 4% en peso de un monómero multifuncional, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales; -al menos 0.1% en peso de un generador de radicales libres, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales; y un polímero modificador que es diferente de la poliolefina; el % en peso total de los polímeros (incluyendo la poliolefina y el polímero modificador) y los monómeros multifuncionales son 100% en peso; obtener una poliolefina altamente ramificada, en donde la poliolefina altamente ramificada tiene: (i) un índice de ramificación, g'(vis), inferior a 0,9; (ii) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados en un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C; (iii) un contenido de gel inferior o igual al 10%; y (iv) un punto de fusión de menos de 135°C.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa la estructura de DVTU (punto de fusión > RT (temperatura ambiente)).

La Figura 2 representa los gráficos complejos de viscosidad versus frecuencia de ciertos materiales de PE a 190°C.

La Figura 3 representa los gráficos van Gurp-Palmen de LDPE de y sus mezclas con PP a 190°C.

La Figura 4 representa los gráficos van Gurp-Palmen de LDPE y sus mezclas con PS a 190°C.

La Figura 5 representa los gráficos van Gurp-Palmen de PEC y sus mezclas con LDPE (LD 617.LN) a 190°C.

La Figura 6 representa los gráficos van Gurp-Palmen de PEC y sus mezclas con PP a 190°C.

La Figura 7 representa los gráficos van Gurp-Palmen de PEC y sus mezclas con PS a 190°C.

La Figura 8 muestra las gráficas de Van Gurp-Palmen de EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 2018 que contiene 10% en peso de varias mezclas físicas y reactivas de 2 polímeros diferentes (LDPE es LD 617.LN) a 190°C.

La Figura 9 muestra las curvas de tensión-esfuerzo de EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 2018 que contienen 10% en peso de la mezcla reactiva altamente ramificada: LDPE (LD 617.LN) + PP.

La Figura 10 representa los gráficos de van Gurp-Palmen de ENABLE™ PE 2705 y ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de diversas mezclas físicas y reactivas de 2 polímeros diferentes a 190°C (LDPE es LD 617.LN).

La Figura 11 representa curvas de tensión-esfuerzo de ENABLE™ PE 2705 y ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de la Mezcla Reactiva altamente ramificada: LDPE (LD 617.LN) + PP.

La Figura 12 representa la gráfica de van Gurp-Palmen de LD 100BW y sus derivados altamente ramificados a 190°C.

La Figura 13 representa la gráfica de van Gurp-Palmen de LD 617.LN y sus derivados altamente ramificados a 190°C.

La Figura 14 representa curvas de tensión-esfuerzo de EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 2018 que contienen 10% en peso de una de las composiciones de PE altamente ramificadas.

La Figura 15 representa gráficos de van Gurp-Palmen de ENABLE™ PE 2705 y ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de LD 100BW y cada una de las composiciones de LD 100BW ramificadas a 190°C.

La Figura 16 representa gráficos de van Gurp-Palmen de ENABLE™ PE 2705 y ENABLE™ PE 2705 que contienen

10% en peso de LD 617.LN y cada una de las composiciones de LD 617.LN ramificadas a 190°C.

La Figura 17 representa curvas de tensión-esfuerzo de ENABLE™ PE 2705 y ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de una de las composiciones de PE altamente ramificadas.

La Figura 18 muestra las curvas de tensión-esfuerzo de EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 2018 que contienen 5% en peso de BGC (copolímero inventivo altamente ramificado de LDPE y PE) y 5% en peso de Br-LD 100BW-1 (donde LDPE es LN 617.LN)

Descripción detallada

Los inventores han descubierto sorprendentemente nuevas poliolefinas altamente ramificadas que pueden prepararse mediante la mezcla reactiva de una o más poliolefinas (preferiblemente lineales), denominadas primera poliolefina, y un polímero modificador que es diferente a la primera poliolefina, en presencia de un generador de radicales libres y, opcionalmente, uno o más monómeros multifuncionales. Las poliolefinas componentes están enlazadas covalentemente para preparar una poliolefina altamente ramificada que tiene un índice de ramificación, g'(vis), más bajo que cualquiera de las poliolefinas del material de partida.

Estas nuevas poliolefinas altamente ramificadas pueden ser de varios tipos diferentes, dependiendo del material de partida poliolefina. El polímero altamente ramificado se puede preparar a partir de dos polímeros diferentes. Para facilitar la distinción, por "diferente" se entiende que los polímeros son químicamente incompatibles para ser total o al menos parcialmente inmiscibles cuando se mezclan físicamente. Los polímeros diferentes pueden incluir un polímero de etileno o un copolímero con un polímero o copolímero de propileno; un polímero o copolímero de etileno con un polímero o copolímero estirénico; o un polímero o copolímero de propileno con un polímero o copolímero estirénico. Los ejemplos específicos pueden incluir polietileno de baja densidad (LDPE) y polipropileno (PP); LDPE y poliestireno; LLDPE y PP; LLDPE y poliestireno; polietileno de alta densidad (HDPE) y PP; HDPE y poliestireno; y copolímero VISTAMAXX™ y poliestireno.

Estas poliolefinas altamente ramificadas se pueden usar solas como un nuevo polímero o como un nuevo elastómero termoplástico (TPE). Alternativamente, las poliolefinas altamente ramificadas también se pueden mezclar con otros polímeros, copolímeros o mezclas de polímeros como un modificador o compatibilizador para mejorar propiedades, tales como la elasticidad de masa fundida y el adelgazamiento por cizallamiento. Estas nuevas poliolefinas altamente ramificadas y sus mezclas pueden ser útiles en diversas aplicaciones, como películas sopladas y aplicaciones de termomoldeado.

Cada una de las poliolefinas altamente ramificadas, los procedimientos para prepararlas y las mezclas del polímero altamente ramificado se analizan a continuación.

Poliolefinas altamente ramificadas

Esta invención se refiere a una poliolefina altamente ramificada, que comprende: unidades derivadas de olefina; en donde la poliolefina altamente ramificada tiene:

(i) un índice de ramificación, g'(vis) de menos de 0.90 (preferiblemente menos de 0.85; preferiblemente menos de 0.80; menos de 0.7; menos de 0.6; menos de 0.5, menos de 0.4; menos de 0.3);

(ii) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados (preferiblemente menos de 50 grados; preferiblemente menos de 45 grados) a un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C;

(iii) un contenido de gel de menos o igual al 10% (preferiblemente menos del 8% en peso, menos del 6% en peso, menos del 4% en peso, menos del 1% en peso); y

(iv) un punto de fusión de menos de 135°C (preferiblemente menos de 120°C; preferiblemente menos de 110°C, preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 100°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, preferiblemente menos de 75°C, preferiblemente menos de 70°C y preferiblemente menos de 60°C); y

en donde la poliolefina altamente ramificada se obtiene poniendo en contacto una o más poliolefinas con un polímero modificador y un generador de radicales libres; en donde el polímero modificador es diferente a la poliolefina, donde diferente significa que los polímeros son químicamente incompatibles para ser total o al menos parcialmente inmiscibles cuando se mezclan físicamente.

Las formas de realización de esta invención se refieren a poliolefinas "altamente ramificadas", lo que significa poliolefinas ramificadas de cadena larga o de ramas sobre ramas. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la especie reactiva del generador de radicales libres extrae un protón de la columna vertebral de la poliolefina, generando así un radical de poliolefina. Dos radicales de poliolefina pueden combinarse para preparar los polímeros altamente ramificados de esta invención. En formas preferidas de realización de esta invención, las especies reactivas del generador de radicales libres pueden agregarse al monómero multifuncional, produciendo así un radical libre de monómero multifuncional. Un radical libre de poliolefina y un radical libre de monómero multifuncional pueden

combinarse luego para preparar los polímeros altamente ramificados de esta invención. Esta ramificación se caracteriza por un índice de ramificación, g'(vis) en el intervalo de 0.10 a 0.90. Las poliolefinas que tienen una g'(vis) de 0.2 o menos se consideran hiper-ramificadas.

La poliolefina altamente ramificada comprende unidades derivadas de olefina (derivadas del material de partida de poliolefina, opcionalmente el material de partida de poliolefina tiene un índice de ramificación, g'(vis), superior a 0.98). Los materiales de partida de poliolefina se analizan con más detalle a continuación.

Las poliolefinas altamente ramificadas comprenden además un polímero modificador (opcionalmente, el polímero modificador tiene preferiblemente un índice de ramificación mayor de 0.98). Los polímeros modificadores son diferentes de la poliolefina, se usa como polímero precursor para preparar los polímeros altamente ramificados de esta invención. De hecho, la poliolefina y el polímero modificador pueden considerarse comonómeros (o co-macromonómeros o "co-macrómeros") para la composición altamente ramificada. Está dentro del alcance de la invención usar polímeros, segundos y terceros, como termonómeros y tetramonómeros, y similares, para preparar estas composiciones altamente ramificadas. Los polímeros modificadores se analizan con más detalle a continuación.

Las poliolefinas altamente ramificadas de esta invención pueden comprender, además: al menos una unidad derivada de monómero multifuncional seleccionada del grupo que consiste en uno o más compuestos de vinilo, compuestos alílicos, compuestos de acrilato y combinaciones de los mismos. El polímero altamente ramificado puede comprender de 0% en peso a 4% en peso (preferiblemente de 0.5% en peso a 3.5% en peso; preferiblemente 0.5% en peso a 3% en peso; preferiblemente 1% en peso a 2.5% en peso; preferiblemente 1.5% en peso a 2% en peso) unidades derivadas de monómero multifuncionales, basadas en el peso total de los polímeros y monómeros multifuncionales. En formas preferidas de realización de esta invención, el polímero altamente ramificado comprende 0% en peso a 1% en peso (preferiblemente 0% en peso a 0.5% en peso, preferiblemente 0% en peso a 0.2% en peso, preferiblemente 0% en peso a 0.15% en peso) de unidades derivadas de monómero multifuncional, basado en el peso total de los polímeros y monómeros multifuncionales. Como se usa en el presente documento, "unidades derivadas de monómero multifuncional" significa que el monómero multifuncional está presente en su forma polimerizada en el polímero altamente ramificado. El monómero multifuncional se analiza con más detalle a continuación.

En algunas formas de realización, las poliolefinas altamente ramificadas comprenden un generador de radicales libres residual. En otras formas de realización, el generador de radicales libres residuales se elimina, por ejemplo, mediante secado del polímero a alta temperatura, al vacío. El generador de radicales libres se analiza con más detalle a continuación.

Propiedades de composiciones altamente ramificadas

Las poliolefinas altamente ramificadas de esta invención tienen una combinación nueva y útil de propiedades que son más deseables que los materiales de partida de poliolefina.

Estas propiedades comprenden uno o más de:

(i) un índice de ramificación, g'(vis) de menos de 0.9 (preferiblemente menos de 0.85; preferiblemente menos de 0.80; preferiblemente menos de 0.7; preferiblemente menos de 0.6; preferiblemente menos de 0.5; preferiblemente menos de 0.4; preferiblemente menos de 0.3);

(ii) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados (preferiblemente menos de 50 grados; preferiblemente menos de 45 grados) a un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C;

(iii) un contenido de gel de menos o igual al 10% (preferiblemente menos del 8% en peso, preferiblemente menos del 6% en peso, preferiblemente menos del 4% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso);

(iv) un punto de fusión de menos de 135°C (preferiblemente menos de 120°C; preferiblemente menos de 110°C; preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 100°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, preferiblemente menos de 75°C, preferiblemente menos de 70°C y preferiblemente menos de 60°C);

(v) opcionalmente, un calor de fusión de menos de 190°C (preferiblemente menos de 160°C; preferiblemente menos de 130°C; preferiblemente menos de 120°C; preferiblemente menos de 110°C, preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 100°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, preferiblemente menos de 75°C, preferiblemente menos de 70°C, y preferiblemente menos de 60°C);

(vi) opcionalmente, una Tc de menos de 115°C (preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, o preferiblemente menos de 75°C);

(vii) opcionalmente, una resistencia a la tracción superior a 15 MPa (preferiblemente superior a 20 MPa, preferiblemente superior a 30 MPa);

(viii) opcionalmente, un alargamiento a la rotura superior a 10% (preferiblemente superior a 20%, preferiblemente superior a 50%, preferiblemente superior a 100%, preferiblemente superior a 150%, preferiblemente superior a 200%, preferiblemente superior a 300%);

(ix) opcionalmente, una resistencia a la tracción al 100% de alargamiento superior a 8 MPa (preferiblemente superior a 10 MPa, preferiblemente superior a 12 MPa);

(x) opcionalmente, una resistencia a la tracción superior a 8 MPa, preferiblemente una resistencia a la tracción superior a 10 MPa, y/o un alargamiento a la rotura de al menos 600%, preferiblemente al menos 700%, preferiblemente al menos 800% y preferiblemente al menos 900%;

(xi) opcionalmente, una tenacidad de 1.5 MJ/m^3 o más, preferiblemente 10 MJ/m^3 o más, preferiblemente 15 MJ/m^3 o más;

(xii) opcionalmente, una densidad en un intervalo de 0.840 g/cm^3 a 0.940 g/cm^3 (preferiblemente de 0.850 g/cm^3 a 0.93 g/cm^3, preferiblemente de 0.850 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3, preferiblemente de 0.860 g/cm^3 a 0.930 g/cm^3, preferiblemente de 0.870 g/cm^3 a 0.92 g/cm^3, y, opcionalmente, de menos de 0.925 g/cm^3, preferiblemente menos de 0.920 g/cm^3, y preferiblemente menos de 0.900 g/cm^3); y

(xiii) opcionalmente, una densidad aparente de 0.400 g/cm^3 a 0.900 g/cm^3 (preferiblemente de 0.420 g/cm^3 a 0.800 g/cm^3, preferiblemente de 0.430 g/cm^3 a 0.500 g/cm^3, y preferiblemente de 0.440 g/cm^3 a 0,60 g/cm^3).

La poliolefina altamente ramificada tiene un índice de ramificación, g'(vis) menor que 0.9 (preferiblemente menor que 0.85, preferiblemente menor que 0.80, preferiblemente menor que 0.7, preferiblemente menor que 0.6, preferiblemente menor que 0.5, preferiblemente menor que 0.4, preferiblemente menos de 0.3). El índice de ramificación (g'(vis)) se determina como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos Núm. 2006/0173123, particularmente las páginas 24-25. En caso de que haya un conflicto entre el método de cromatografía de exclusión por tamaño descrito en 2006/0173123 y el método de cromatografía de exclusión por tamaño descrito a continuación, el método descrito en 2006/0173123 se utilizará para la determinación de g'(vis).

La poliolefina altamente ramificada tiene un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados (preferiblemente menos de 50 grados; preferiblemente menos de 45 grados) a un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C. El ángulo de fase se mide de la siguiente manera. Los polímeros o mezclas son moldeados por compresión en placas con un espesor de 2 mm. Se utiliza una prensa a 180°C, un tiempo de moldeo de 15 min y una fuerza de prensa de 25 toneladas (22,6 Mg). Una muestra circular con un diámetro de 25 mm se corta con troquel de la placa moldeada por compresión con un espesor de 2 mm. La muestra se monta entre las placas paralelas de 25 mm de diámetro en un analizador Rheometric Scientific ARES (Piscataway, NJ). La temperatura de prueba es 190°C y el esfuerzo aplicado es de 10%. El módulo complejo (G*), el ángulo de fase (δ) y la viscosidad compleja (η*) se miden a medida que la frecuencia varía de 0.01 a 100 rad/s. El ángulo de fase o ángulo de pérdida δ, es la tangente inversa de la relación de G'' (el módulo de pérdida de cizalla) a G' (el módulo de almacenamiento de cizalla). Para un polímero lineal típico, el ángulo de fase a bajas frecuencias (o tiempos largos) se acerca a 90° porque las cadenas pueden relajarse en la masa fundida, absorbiendo energía y haciendo que G'' sea mucho más grande que G'. A medida que aumentan las frecuencias, más cadenas se relajan demasiado lentamente para absorber energía durante las oscilaciones de cizalla, y G' crece en relación con G''. Finalmente, G' y G'' se vuelven iguales y el ángulo de fase alcanza los 45°. En contraste, un polímero de cadena ramificada se relaja muy lentamente incluso a temperaturas muy superiores a la temperatura de fusión del polímero, porque las ramas necesitan retraerse antes de que la columna vertebral de la cadena pueda relajarse a lo largo de su tubo en la masa fundida. Este polímero nunca alcanza un estado en el que todas sus cadenas pueden relajarse durante una oscilación de cizalla, y el ángulo de fase nunca alcanza los 90°, incluso en la frecuencia más baja, ω, de los experimentos. El ángulo de fase también es relativamente independiente de la frecuencia de las oscilaciones en el experimento de reología de pequeño esfuerzo; otra indicación de que las cadenas no pueden relajarse en estas escalas de tiempo. Estas cadenas que lentamente se relajan conducen a una viscosidad de cizallamiento cero más alta. Los largos tiempos de relajación conducen a una mayor o elasticidad o resistencia de la masa fundida del polímero o elasticidad.

La poliolefina altamente ramificada tiene un contenido de gel de menos o igual al 10% (preferiblemente menos del 8% en peso, preferiblemente menos del 6% en peso, preferiblemente menos del 4% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso). El contenido del gel se determina usando un cromatógrafo de exclusión por tamaño de alta temperatura (SEC), equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz en línea (LS) y un viscosímetro. Los detalles experimentales que no se describen a continuación, incluida la forma en que se calibran los detectores, se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, Macromolecules, vol. 34, núm. 19, págs. 6812-6820, (2001). El porcentaje de gel se determina a partir de la masa de inyección y la masa calculada a partir de la respuesta DRI, como sigue: % gel = [(masa de inyección) - (masa calculada a partir de la respuesta DRI)] / (masa de inyección) La masa de inyección es la masa original del polímero utilizado para preparar la solución de polímero TCB. Luego, la solución de polímero TCB se filtrará manualmente, y esta solución filtrada se inyectará en el GPC. La solución pasará por un filtro en línea dentro del GPC. La masa calculada a partir de la respuesta DRI representa la masa final del polímero que llega al detector.

La poliolefina altamente ramificada tiene un punto de fusión de menos de 135°C (preferiblemente menos de 120°C; preferiblemente menos de 110°C, preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 100°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, preferiblemente menos de 75°C, preferiblemente menos de 70°C y preferiblemente menos de 60°C).

En algunas formas de realización de esta invención, la poliolefina altamente ramificada tiene un calor de fusión de menos de 190°C (preferiblemente menos de 160°C; preferiblemente menos de 130°C; preferiblemente menos de 120°C; preferiblemente menos de 110°C , preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 100°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, preferiblemente menos de 75°C, preferiblemente menos de 70°C, y preferiblemente menos de 60°C).

En algunas formas de realización de esta invención, el polímero altamente ramificado tiene una Tc de menos de 115°C (preferiblemente menos de 105°C, preferiblemente menos de 95°C, preferiblemente menos de 90°C, preferiblemente menos de 85°C, preferiblemente menos de 80°C, o preferiblemente menos de 75°C).

La temperatura de fusión Tm, la temperatura de cristalización Tc y el calor de fusión Hf de los polímeros y las mezclas se midieron utilizando un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-Q100 de TA Instruments (New Castle, Delaware) equipado con 50 muestreadores automáticos de TA Instruments. El DSC se calibra semanalmente con un estándar de indio. Típicamente, 6 a 10 mg de un polímero se sellan en una bandeja de aluminio con una tapa hermética y se cargan en el instrumento. En un entorno de nitrógeno, la muestra se enfría primero a -90°C a 20°C/min. Se calienta a 220°C a 10°C/min y se adquieren los datos de fusión (primer calor). Esto proporciona información sobre el comportamiento de fusión en condiciones de recepción, la cual puede verse influenciada por el historial térmico y el método de preparación de la muestra. La muestra se equilibra a 220°C para borrar su historial térmico. Los datos de cristalización (primer enfriamiento) se obtienen enfriando la muestra de la masa fundida a -90°C a 10°C/min y se equilibra a -90°C. Finalmente, se calienta nuevamente a 220°C a 10°C/min para adquirir datos de fusión adicionales (segundo calor). La transición de cristalización exotérmica (primer enfriamiento) se analiza para determinar la temperatura máxima como Tc. La transición de fusión endotérmica (segundo calor) se analiza para determinar la temperatura máxima como Tm y para el área bajo el pico como calor de fusión (Hf).

Las poliolefinas altamente ramificadas también pueden tener una resistencia a la tracción superior a 15 MPa, medida por ASTM D638 a 23°C (preferiblemente superior a 20 MPa, preferiblemente superior a 30 MPa).

Las poliolefinas altamente ramificadas también pueden tener un alargamiento a rotura superior al 10%, medido por ASTM D638 a 23°C (preferiblemente superior al 20%, preferiblemente superior al 50%, preferiblemente superior al 100%, preferiblemente superior al 150%, preferiblemente mayor del 200%, preferiblemente mayor del 300%).

Las poliolefinas altamente ramificadas también pueden tener una resistencia a la tracción al 100% de alargamiento superior a 8 MPa (medido por ASTM D638 a 23°C), preferiblemente superior a 10 MPa, preferiblemente superior a 12 MPa.

En algunas formas de realización, las poliolefinas altamente ramificadas pueden tener una resistencia a la tracción por encima de 8 MPa, preferiblemente una resistencia a la tracción por encima de 10 MPa, y/o un alargamiento a la rotura de al menos 600%, preferiblemente al menos 700%, preferiblemente al menos 800% y preferiblemente al menos 900%, medido por ASTM D638 a 23°C.

Las poliolefinas altamente ramificadas también pueden mostrar endurecimiento por esfuerzo en las mediciones de tracción. Después del límite de elasticidad, la mezcla pasa por un período de endurecimiento por esfuerzo, en el que la tensión aumenta nuevamente al aumentar la deformación hasta la resistencia máxima en una curva de tensión-esfuerzo medida de acuerdo con ASTM D638 a 23°C.

Las poliolefinas altamente ramificadas también pueden tener una tenacidad (medida por ASTM D638 a 23°C) de 40 MJ/m^3 o más, preferiblemente 50 MJ/m^3 o más, preferiblemente 60 MJ/m^3 o más. La tenacidad se define como la capacidad del polímero para absorber la energía aplicada hasta la ruptura. El área bajo la curva de tensión-esfuerzo se usa como una medida de la tenacidad a temperatura ambiente.

Las poliolefinas altamente ramificadas pueden tener una densidad en un intervalo de 0.840 g/cm^3 a 0.940 g/cm^3 (preferiblemente de 0.850 g/cm^3 a 0.93 g/cm^3, preferiblemente de 0.850 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3, preferiblemente de 0.860 g/cm^3 a 0.930 g/cm^3, preferiblemente de 0.870 g/cm^3 a 0.92 g/cm^3 y, opcionalmente, de menos de 0.925 g/cm^3, preferiblemente menos de 0.920 g/cm^3 y preferiblemente menos de 0.900 g/cm^3), medido por ASTM D6111.

Las poliolefinas altamente ramificadas tienen preferiblemente una densidad aparente de 0.400 g/cm^3 a 0.900 g/cm^3 (preferiblemente de 0.420 g/cm^3 a 0.800 g/cm^3, preferiblemente de 0.430 g/cm^3 a 0.500 g/cm^3, y preferiblemente de 0.440 g/cm^3 a 0,60 g/cm^3), en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier límite de densidad aparente superior con cualquier límite de densidad aparente inferior descrito en este documento, medido por ASTM D6111.

Procedimientos para preparar poliolefinas altamente ramificadas

Esta invención también se refiere a procedimientos para preparar una poliolefina altamente ramificada que comprende:

(i) poner en contacto:

(a) de 96% en peso a 100% en peso de una poliolefina (preferiblemente de 96.5% en peso a 99.5% en peso, preferiblemente de 97% en peso a 99% en peso, preferiblemente de 97.5% en peso a 98.5% en peso), preferiblemente que tiene > 0.98 g'(vis), basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales;

(b) del 0% en peso al 4% en peso (preferiblemente del 0.5% en peso al 3.5% en peso, preferiblemente del 0.5% en peso al 3% en peso, preferiblemente del 1% en peso al 2.5% en peso, preferiblemente del 1.5% en peso al 2% en peso) de un monómero multifuncional, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales;

(c) al menos 0.1% en peso de un generador de radicales libres (preferiblemente de 0.1% en peso a 3.9% en peso, preferiblemente de 0.5% en peso a 3.5% en peso, preferiblemente de 0.5% en peso a 3% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 2.5% en peso, preferiblemente de 1.5% en peso a 2% en peso), basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales;

(d) un polímero modificador (preferiblemente 1% en peso o más, preferiblemente 5% en peso o más, preferiblemente 10% en peso o más, preferiblemente 15% en peso o más, preferiblemente 20% en peso o más, preferiblemente 30% en peso o más, o preferiblemente 40% en peso o mayor, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales); y

(ii) obtener una poliolefina altamente ramificada;

en donde la poliolefina altamente ramificada tiene: (i) un índice de ramificación, g'(vis), inferior a 0.9; (ii) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados en un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C; (iii) un contenido de gel inferior o igual al 10%; y (iv) un punto de fusión de menos de 135°C.

El procedimiento comprende agregar un polímero modificador. El polímero modificador es diferente a la primera poliolefina.

Cada una de la poliolefina, el polímero modificador, el monómero multifuncional y el generador de radicales libres se discute a continuación.

Poliolefina

El procedimiento comprende preferiblemente poner en contacto de 96% en peso a 100% en peso (preferiblemente de 96.5% en peso a 99.5% en peso, preferiblemente de 97% en peso a 99% en peso, preferiblemente de 97.5% en peso a 98.5% en peso) de una poliolefina, basada sobre el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales, con al menos 0.1% en peso de un generador de radicales libres, preferiblemente un peróxido. Preferiblemente, se usa del 96% en peso al 100% en peso (preferiblemente del 96.5% en peso al 100% en peso, preferiblemente del 97% en peso al 100% en peso, preferiblemente del 97.5% en peso al 100% en peso) de la poliolefina. La poliolefina es preferiblemente lineal, tiene una g'(vis) superior a 0.98, preferiblemente 0.99 o más, preferiblemente 1.0 (y 1.0 es el límite superior teórico de g'(vis)). La poliolefina incluye preferiblemente polietileno(s) lineal(es). Los términos "polietileno", "polímero que contiene etileno" y "polímero que comprende unidades derivadas de etileno" se usan indistintamente. El polietileno puede ser un polímero lineal que contiene etileno que tiene una densidad de 0.910 g/cm^3 o más e incluye polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado con catalizadores Ziegler-Natta convencionales o con catalizadores de metaloceno. En una forma de realización preferida, el polietileno lineal es un polímero que tiene una densidad de 0.910 g/cm^3 o más; un Mw de 50,000 g/mol o más (preferiblemente 75,000 g/mol o más, preferiblemente 100,000 g/mol o más); un g'(vis) de 0.9 (preferiblemente 0.99 o más, preferiblemente 1.0); un Mw/Mn superior a 1 a 10 (preferiblemente de 1,5 a 8, preferiblemente de 2 a 5); y comprende de 50% molar a 100% molar de etileno (preferiblemente 65% molar a 99% molar, preferiblemente 80% molar a 97% molar, preferiblemente 90% molar a 97% molar); y de 0% molar a 50% molar (preferiblemente de 1% molar a 35% molar, preferiblemente 3% molar a 20% molar, preferiblemente 3% molar a 10% molar) de comonómero C3 a C40 (preferiblemente alfa-olefina de C3 a C40, preferiblemente una alfa-olefina C5 a C40, preferiblemente propileno, buteno, penteno, hexeno u octeno). Los polietilenos lineales particularmente útiles son los descritos en la Patente de Estados Unidos Nº 6,255,426.

La poliolefina también puede ser un polietileno de metaloceno (mPE) y/o polietileno lineal de baja densidad de metaloceno (mLLDPE). Un "polietileno de metaloceno" o un "mPE" es un polímero de etileno que tiene un CDBI superior a 50%, preferiblemente superior a 60%. Un "mLLDPE" es un polímero de etileno (preferiblemente un copolímero) que tiene un CDBI superior a 50% (preferiblemente superior a 60%) y una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm^3. Los homopolímeros de mPE o los copolímeros de mPE (como mLLDPE) se pueden preparar usando catalizadores de metal de transición de mono o bisciclopentadienilo u otros catalizadores de metaloceno en combinación con un activador de alumoxano y/o un anión no coordinado en solución, suspensión, alta presión, o fase gaseosa. El catalizador y el activador pueden estar soportados o no soportados y los anillos de ciclopentadienilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los polímeros de mPE, particularmente los copolímeros mLLDPE, pueden incluir aquellos que contienen una pequeña cantidad de ramificación de cadena larga (LCB), por ejemplo, por debajo del 5% en peso. Varios productos comerciales producidos con tales combinaciones de catalizador/activador están

disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Texas, bajo los nombres comerciales EXCEED™ y ENABLE™.

Los mLLDPE preferidos son copolímeros que comprenden al menos 50% en peso de etileno y que tienen hasta 50% en peso, preferiblemente 1% en peso a 35% en peso, incluso más preferiblemente 1% en peso a 6% en peso de un comonómero C3 a C20 (por ejemplo, C4, C6, C8), basado en el peso del copolímero. Los copolímeros de polietileno tienen preferiblemente un Mw/Mn de 1 a 10, preferiblemente de 1.5 a 8, preferiblemente de 2 a 7, preferiblemente de 2 a 5. Los copolímeros de polietileno tienen preferiblemente un índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) del 60% a 85%, preferiblemente 65% a 85%. En otra realización preferida, el copolímero de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.935 g/cm^3 y un CDBI de 60% a 85% o más, preferiblemente entre 65% y 85%. El índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) es una medida de la distribución de la composición del monómero dentro de las cadenas de polímero y se mide por el procedimiento descrito en la publicación de PCT WO 93/03093, publicada el 18 de febrero de 1993, que incluye que se ignoran las fracciones que tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) por debajo de 15,000 g/mol al determinar CDBI. Para los fines de esta invención, se define que un homopolímero tiene un CDBI del 100%.

La poliolefina también puede ser un polímero de etileno alfa-olefina. Las alfa-olefinas de etileno adecuadas son polímeros de etileno catalizados con metaloceno y un comonómero de alfa-olefina. La alfa-olefina puede tener de 5 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 5 a 10 átomos de carbono, y lo más preferible de 5 a 8 átomos de carbono. El polímero de etileno alfa-olefina puede obtenerse mediante una polimerización en fase gaseosa continua, usando un catalizador soportado de un catalizador activado molecularmente discreto en ausencia sustancial de un eliminador basado en alquil-aluminio (por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), trimetilaluminio (TMAL), triisobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL) y similares). El polímero de etileno alfa-olefina tiene un índice de fusión, MI, (ASTM D1238, 190°C/2.16 kg) de 0.1 a 15 (preferiblemente 0.3 a 10); un CDBI de al menos 70% (preferiblemente al menos 75%), una densidad de 0,910 a 0,930 g/cm^3 (preferiblemente de 0,915 a 0,927 g/cm^3); un valor de turbidez (ASTM D1003) de menos de 20; una relación de índice de fusión (MIR, ASTM D1238 121/12) de 35 a 80; un módulo promedio (M) de 20,000 a 60,000 psi (137.9 a 413.7 MPa); y una relación entre M y la resistencia al impacto del dardo, DIS, (determinada por ASTM D 1709, 26 pulgadas) en g/mil que cumple con la fórmula:

$$DIS \geq 0.8[100 + \exp(11.71 - 0.000268M + 2.183x10^{-9}M^2)]$$

donde M es el módulo promedio, como se describe adicionalmente en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6,255,426, cuyo contenido se incorpora en su totalidad, incluidas las columnas 7, línea 5 a la columna 10, línea 63. El módulo promedio (M) es la suma del módulo secante al 1% (ASTM D882) en la dirección de la máquina y la dirección transversal dividida por dos. En una forma de realización preferida, el DIS es de 120 a 1000 g/mil, preferiblemente de 150 a 800 g/mil. En una forma de realización preferida, el M_w/M_n es de 2.5 a 5.5.

Los ejemplos de alfa-olefinas de etileno adecuadas incluyen varios de los polímeros vendidos bajo la marca comercial EXACT™ y disponibles en ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas, así como los polímeros ENGAGE™ disponibles en DuPont/Dow. Los polímeros EXACT™ particulares incluyen EXACT™ 0201, EXACT™ 021HS, EXACT™ 0203, EXACT™ 8201, EXACT™ 8203, EXACT™ 210, y EXACT™ 8210. Las alfa-olefinas de etileno típicas tendrán una densidad dentro del intervalo que tiene un límite inferior de 0.86, o 0.87, o 0.88 g/cm^3 y un límite superior de 0.91, o 0.92, o 0.94 g/cm^3; y un índice de fusión 12 de un límite inferior de 0.1, o 0.5, o 1.0 dg/min a un límite superior de 10, o 50, o 100 dg/min, consistente con las relaciones de índice de fusión descritas anteriormente.

La poliolefina también puede ser una o más resinas termoplásticas. Las resinas termoplásticas ejemplares incluyen poliolefinas cristalinas, tales como polipropileno y copolímeros de impacto. Las resinas termoplásticas adecuadas también pueden incluir copolímeros de poliolefinas con estireno, tales como un copolímero de estireno/etileno. En una o más formas de realización, las resinas termoplásticas se forman polimerizando etileno o alfa-olefinas, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, y sus mezclas. También se contemplan copolímeros de etileno y propileno y etileno y propileno con otra alfa-olefina, como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-5-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, o mezclas de los mismos. Se incluyen específicamente los homopolipropilenos, los copolímeros de impacto y aleatorios de propileno con etileno o las alfa-olefinas superiores. Preferiblemente, el homopolipropileno tiene un punto de fusión de al menos 130ºC; por ejemplo, al menos 140ºC y preferiblemente menor o igual a 160ºC; un calor de fusión de al menos 75 J/g, alternativamente al menos 80 J/g, según lo determinado mediante análisis de DSC; y peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 50,000, alternativamente al menos 100,000 g/mol. El contenido de comonómero para estos copolímeros de propileno será típicamente del 1% al 30% en peso del polímero (véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses números 6,268,438; 6,288,171 y 6,245,856). Los copolímeros disponibles con el nombre comercial VISTAMAXX™ (ExxonMobil, Houston, Texas) se incluyen específicamente. También son adecuadas las mezclas o mezclas de dos o más termoplásticos de poliolefina, tal como se describe en el presente documento, o con otros modificadores poliméricos.

Los homopolímeros y copolímeros descritos anteriormente pueden sintetizarse usando una técnica de polimerización apropiada conocida en el estado de la técnica, tal como, pero sin limitación, las polimerizaciones y catálisis de tipo Ziegler-Natta convencionales que emplean catalizadores organometálicos de sitio único que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de metaloceno.

Polímero modificador

El polímero modificador es un polímero de tipo diferente de la poliolefina. Por "diferente" se entiende que los polímeros son químicamente incompatibles por ser total o al menos parcialmente inmiscibles cuando se mezclan físicamente. Los polímeros diferentes pueden incluir un polímero de etileno o un copolímero con un polímero o copolímero de propileno; un polímero o copolímero de etileno con un polímero o copolímero estirénico; un polímero o copolímero de propileno con un polímero o copolímero estirénico. Ejemplos específicos incluyen LDPE y PP; LDPE y poliestireno; LLDPE y PP; LLDPE y poliestireno; HDPE y PP; HDPE y poliestireno; y copolímero de VISTAMAXX™ y poliestireno.

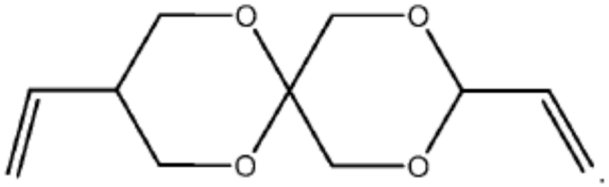
Por consiguiente, el polímero modificador puede ser cualquiera de los listados anteriormente para el material de partida de poliolefina. Además, el polímero modificador también puede ser un elastómero. En una forma de realización, el elastómero es un polímero de etileno; una alfa olefina, tal como propileno; y al menos un dieno no conjugado. Por ejemplo, el elastómero puede ser un polímero de etileno, propileno y etilideno norborneno o vinil norborneno. El elastómero también puede ser un polímero de etileno, propileno, vinil norborneno y etilideno norborneno. Los dienos no conjugados útiles como comonómeros incluyen di-olefinas de hidrocarburos de cadena lineal o ramificada o alquenos sustituidos con cicloalquenilo, que tienen de 6 a 15 átomos de carbono, por ejemplo, (a) dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,6 octadieno; (b) dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1, 4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno y 3,7-dimetil-1, 7-octadieno; (c) dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclo-octadieno y 1,7-ciclododecadieno; (d) dienos con anillos alicíclicos de múltiples anillos condensados y puenteados, tales como tetrahidroindeno, norbornadieno, metiltetrahidroindeno, diciclopentadieno (DCPD), biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno, alquenilo, alquilideno, cicloalquenilo y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclo hexilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno (VNB); y (e) alquenos sustituidos con cicloalquenilo, tales como vinil ciclohexeno, alil ciclohexeno, vinil cicloocteno, 4-vinil ciclohexeno, alil ciclodeceno y vinil ciclododeceno. Los dienos no conjugados preferidos son 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, diciclopentadieno (DCPD), norbornadieno y 5-vinil-2-norborneno (VNB), y VNB es el más preferido. Los términos "dieno no conjugado" y "dieno" se usan indistintamente en el presente documento.

En formas preferidas de realización de esta invención, la poliolefina puede considerarse el componente principal y el polímero modificador el componente secundario de la composición altamente ramificada. "Componente" se usa para indicar que la poliolefina o los macromonómeros de polímero modificador están presentes en la poliolefina altamente ramificada en la forma polimerizada. El componente de poliolefina está presente en cantidades inferiores al 100% en peso (preferiblemente 98% en peso o menos, preferiblemente 96% en peso o menos, preferiblemente 95% en peso o menos, preferiblemente 90% en peso o menos, preferiblemente 85% en peso o menos, preferiblemente 80% en peso o menos, preferiblemente 75% en peso o menos, o preferiblemente 60% en peso o menos), basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales. Por consiguiente, el componente de polímero modificador está presente en una cantidad superior a 0% en peso, 1% en peso o mayor, 5% en peso o mayor, 10% en peso o mayor, 15% en peso o mayor, 20% en peso o mayor, 30% en peso o mayor, o 40% en peso o mayor. Cuando se usan más de dos polímeros de material de partida, el % en peso total para los polímeros (incluyendo tanto la poliolefina como el polímero modificador) y las unidades monoméricas multifuncionales es del 100% en peso.

Algunos ejemplos de composiciones altamente ramificadas incluyen LDPE como componente de poliolefina y cualquiera de HDPE, copolímero VISTAMAXX™, plastómero EXACTTM, caucho de etileno/propileno (EPR), caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM), poliestireno (PS), copolímero de bloque de estireno/etinieno/butenilo-estireno (SEBS), poli (óxido de fenileno) (PPO) y similares como el componente de polímero modificador. El componente de poliolefina también puede ser HDPE y el componente de polímero modificador puede ser cualquiera de LDPE, copolímero VISTAMAXX™, un plastómero EXACT, EPR, EPDM, SEBS, PPO, etc. Aún más, el componente de poliolefina también puede ser un copolímero VISTAMAXX™ y el componente de polímero modificador puede ser HDPE, un plastómero EXACT™, EPR, EPDM, SEBS, PP, PS, PPO y similares. En otras formas de realización de esta invención, la poliolefina puede ser un plastómero EXACT™ y el polímero modificador puede ser un EPR, EPDM, PP, PS, LDPE, HDPE, SEBS o PPO. Se prevén otras combinaciones de polímeros diferentes siempre que los componentes principales y secundarios sean químicamente incompatibles como se describió anteriormente.

Monómeros multifuncionales

"Monómeros multifuncionales", como se usa en el presente documento, significa una molécula que tiene dos o más grupos funcionales, que pueden ser iguales o diferentes, capaces de ser polimerizados. Por ejemplo, el 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano es un monómero multifuncional para los fines de esta invención porque tiene dos grupos vinilo que pueden polimerizarse, como se representa en la estructura abajo:



Otro ejemplo es 1,3,5-bencenotricarboxilato de trialilo, que es multifuncional, porque tiene tres grupos alilo capaces de ser polimerizados.

Los grupos funcionales capaces de ser polimerizados incluyen grupos insaturados tales como vinilos, vinilidenos, vinilenos, acrilatos, grupos alílicos y similares.

El procedimiento para preparar composiciones altamente ramificadas comprende poner en contacto de 0% en peso a 4% en peso (preferiblemente de 0,5% en peso a 3,5% en peso, preferiblemente de 0,5% en peso a 3% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 2,5% en peso, preferiblemente de 1.5% en peso a 2% en peso) de al menos un monómero multifuncional, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales, con al menos una poliolefina y al menos un generador de radicales libres.

Los monómeros multifuncionales adecuados incluyen uno o más compuestos de vinilo, compuestos alílicos, compuestos de acrilato o combinaciones de los mismos.

Los compuestos de vinilo adecuados incluyen 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano (DVTU), 2,5-norbornadieno, divinilfenilfosfina, divinil-sulfona, divinil-sulfóxido, 1-3-diviniltetrametildisiloxano, 1,2-polibutadieno, divinilbenceno y combinaciones de los mismos.

Los compuestos alílicos adecuados incluyen trimesato de trialilo, trimelitato de trialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trialilamina, 1,3,5-bencenotricarboxilato de trialilo, trialilfosfina, fosfato de trialilo, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, y combinaciones de los mismos.

Compuestos de acrilato adecuados incluyen 1,3,5-bencenotricarboxilato de trialilo, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato propoxilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y combinaciones de los mismos.

Los monómeros multifuncionales útiles pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. Los monómeros sólidos multifuncionales adecuados tienen un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente, como un punto de fusión de al menos 25°C, preferiblemente 28°C o más, preferiblemente 29°C o más, preferiblemente 30°C o más, preferiblemente 31°C o más, o preferiblemente 32°C o más. El punto de fusión puede variar desde un mínimo de 25°C, 29°C o 33°C hasta un máximo de 37°C, 43°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C o 100°C. La temperatura ambiente se define en 23°C, a menos que se indique lo contrario.

Generadores de radicales libres

El procedimiento para preparar composiciones altamente ramificadas comprende poner en contacto al menos el 0,1% en peso de un generador de radicales libres (preferiblemente del 0,1% en peso al 3,9% en peso, preferiblemente del 0,5% en peso al 3,5% en peso, preferiblemente del 0,5% en peso al 3% en peso, preferiblemente 1% en peso a 2.5% en peso, preferiblemente 1.5% en peso a 2% en peso), basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales, con el primer polímero y un polímero modificador, y opcionalmente los monómeros multifuncionales.

En esta invención, los generadores de radicales libres útiles incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxidos de diarilo, peróxidos de cetona, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peróxidos de benzoilo, peróxidos de lauroilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, peroctoato de t-butilo, p-di(t-butilperoxi) diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexeno-3, t-butil-peroxi-(cis-3-carboxi)propenoato, 1,1-di(t-amilperoxi)ciclohexano, t-amil-(2-etilhexil)peroxicarbonato, t-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, t-butil-peroxibenzoato y sus mezclas.

En particular, el peróxido orgánico puede ser uno o más de peróxido de benzoilo, peróxido de metil etil cetona, peroxibenzoato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, peroxiacetato de tert-butilo, monoperoxicarbonato de tert-butilo (2-etilhexilo), valerato de n-butil-4,4-di-(tert-butilperoxi), 1,1-bis(tert-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis (tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(tert-butilperoxi)butano, peróxido de tert-butilcumilo, bis-(tert-butiloperoxiisopropil)benceno, peróxido de di-tert-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(tertbutilperoxi)hexano, peróxido de ciclohexanona, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, di-ti-butilo terftalato, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3,di-(tert-amil)peróxido, peróxido de bis(alfa-metilbencilo), peróxido de benzoilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, bis(tert-butilperoxi)-diisopropilbenceno, peróxido de di-tert-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxidos, peróxido de dilaurilo, peróxido de dicumilo , derivados de los mismos o combinaciones de los mismos.

Se prefieren los peróxidos que tienen una vida media de 1 minuto a temperaturas de menos de 200°C (preferiblemente menos de 185°C, preferiblemente menos de 170°C). Se pueden utilizar mezclas de peróxidos que tienen diferentes temperaturas de activación para controlar con mayor precisión el procedimiento. Los peróxidos útiles aquí están disponibles de una variedad de proveedores comerciales, incluidos LUPEROX™ de Arkema (Francia), TRIGONOX™

y PERKADOX™ de Akzo Nobel (Países Bajos) y VAROX™ de RT Vanderbilt (Norwalk, CT, Estados UNidos), ya sea como producto líquido o como producto sólido, o como un concentrado sobre un soporte inorgánico.

Aunque los peróxidos orgánicos se analizan anteriormente, cualquier generador de radicales libres capaz de generar un radical libre en poliolefinas se considera dentro del alcance de esta solicitud.

La poliolefina, los monómeros multifuncionales opcionales y el generador de radicales libres se pueden combinar en cualquier orden. Estos reactivos pueden estar en forma sólida o líquida. Típicamente, la poliolefina está en forma sólida. Pueden seleccionarse generadores de radicales libres que sean sólidos. Si todos los componentes del procedimiento son sólidos, el generador de radicales libres se puede mezclar en un tambor con los polímeros (incluida la poliolefina y el o los polímeros modificadores) antes de introducirlo en una zona de reacción.

Los reactivos normalmente se combinan o se ponen en contacto entre sí en una zona de reacción, como un mezclador BRABENDER™, un extrusor, un equipo de molienda, un recipiente de reacción o un reactor de tanque agitado. Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo sin el uso de un disolvente (si se usa disolvente, preferiblemente el disolvente es menos de 1% en peso, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales). Preferiblemente, el procedimiento de esta invención ocurre en la fase de fusión. Preferiblemente, el procedimiento de esta invención ocurre en un mezclador tal como un mezclador BRABENDER™ o un extrusor. Preferiblemente, el procedimiento ocurre a una temperatura en el intervalo de 60°C a 300°C y más preferiblemente de 100°C a 250°C.

El procedimiento puede ser por lotes, semi-lote o continuo. Como se usa en este documento, el término "continuo" significa un sistema que funciona sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para preparar un polímero sería uno en el que los reactivos se introducen continuamente en uno o más reactores y el producto polimérico se retira continuamente. En consecuencia, la mezcla reactiva se puede lograr usando un mezclador por lotes (mezclador BRABENDER™, dos molinos de rodillos, etc.) o un mezclador continuo (extrusora de un solo tornillo, extrusora de doble tornillo, etc.). De este modo se obtiene una poliolefina altamente ramificada.

Opcionalmente, la composición altamente ramificada también puede incluir uno o más aditivos de polímeros, tales como materiales de carga reforzantes y no reforzantes, agentes resistentes a los rasguños, plastificantes, antioxidantes, estabilizadores térmicos, aceites diluyentes, lubricantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agente antiempañamiento, ceras, agentes espumantes, pigmentos, ignífugos/retardantes de fuego, tintes y colorantes, absorbentes de ultravioleta y nano-cargas. Otros aditivos incluyen, por ejemplo, agentes de expansión, coadyuvantes de tratamiento, resinas de pegajosidad y otros coadyuvantes de tratamiento conocidos en la técnica de la composición de polímeros. Las listas descritas en el presente documento no pretenden incluir todos los tipos de aditivos que pueden emplearse con la presente invención. Al leer esta divulgación, los expertos en la materia apreciarán que se pueden emplear otros aditivos para mejorar las propiedades. Como entiende el experto en la materia, las mezclas de la presente invención pueden modificarse para ajustar las características de las mezclas según se desee. Los aditivos mencionados anteriormente pueden agregarse independientemente o incorporarse en un aditivo o lote maestro. Dichos aditivos pueden comprender hasta 70% en peso, más preferiblemente hasta 65% en peso, de la composición total de aditivos o lote maestro.

Además, opcionalmente, la composición altamente ramificada puede incluir uno o más agentes de deslizamiento o agentes de liberación de molde para facilitar la moldeabilidad, preferiblemente presentes en 50 ppm a 10% en peso, más preferiblemente 50 ppm a 5000 ppm, incluso más preferiblemente 0.01% en peso a 0.5% en peso (100 ppm a 5000 ppm), incluso más preferiblemente 0,1% en peso a 0,3% en peso (1000 ppm a 3000 ppm), basado en el peso de la composición. Los aditivos de deslizamiento deseables incluyen, pero sin limitación, amidas de ácidos grasos saturados (tales como palmitamida, estearamida, araquidamida, behenamida, estearil-estearamida, palmitil-pamitamida y estearil araquidamida); etilen-bis-amidas saturadas (tales como estearamido-etil-estearamida, estearamido-etil-palmitamida y palmitamido-etil-estearamida); amidas de ácidos grasos insaturados (tales como oleamida, erucamida y linoleamida); etilen-bis-amidas insaturadas (como etilen-bistearamida, etilen-bis-oleamida, estearil-erucamida, erucamido-etil-erucamida, oleamidoetil-oleamida, erucamido-etil-oleamida, oleamido-etil-erucamida, estearamido-etilo-erucamida, erucamido-etil-palmitamida y palmitamido-etil-oleamida); glicoles; polioles de poliéter (tales como Carbowax); ácidos de hidrocarburos alifáticos (tales como ácido adípico y ácido sebácico); ésteres de hidrocarburos aromáticos o alifáticos (tales como monoestearato de glicerol y monooleato de pentaeritritol); estireno-alfa-metilestireno; polímeros que contienen flúor (tales como politetrafluoroetileno, aceites de flúor y ceras de flúor); compuestos de silicio (tales como silanos y polímeros de silicona, incluidos aceites de silicona, siliconas modificadas y siliconas curadas); alquilsulfatos de sodio, ésteres de ácido alquilfosfórico; estearatos (como el estearato de zinc); y mezclas de los mismos. Los aditivos de deslizamiento preferidos son las amidas de ácidos grasos insaturados, que están disponibles en Crompton (grados Kekamide™) y Croda Universal (grados Crodamide™). Particularmente preferidas son las versiones de erucamida y oleamida de las amidas de ácidos grasos insaturados. Los agentes de deslizamiento preferidos también incluyen amidas que tienen la estructura química $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_x CONH_2$ donde x es 5 a 15. Las amidas particularmente preferidas incluyen: 1) erucamida $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}CONH_2$ que también puede denominarse cis-13-docosenoamida (Erucamide está disponible comercialmente en Akzo Nobel Amides Co. Ltd. bajo el nombre comercial ARMOSLIP E); 2) oleilamida $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_8CONH_2$; y 3) oleamida que también puede denominarse N-9-octadecenil-hexadecanamida $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CONH_2$. En otra realización, la estearamida también es útil en esta invención. Otros aditivos deslizantes preferidos incluyen los descritos en el documento WO 2004/005601A1.

El polímero altamente ramificado puede usarse por sí solo como polímero (puro) o puede mezclarse como un modificador en un polímero base seleccionado para formar una mezcla homogénea. Estas mezclas y procedimientos homogéneos para prepararlos se analizan a continuación.

Mezclas homogéneas

Mezclas homogéneas, como se usa en el presente documento, significan libres de geles visibles. Preferiblemente, las mezclas homogéneas de esta invención tienen menos del 1% en peso de material insoluble, cuando la mezcla se disuelve en xilenos hirviendo. Mezclas, como se usa en el presente documento, significa mezclas físicas, en contraste directo con la mezcla reactiva descrita en el procedimiento anterior para preparar el polímero altamente ramificado.

Esta invención también se refiere a mezclas homogéneas que comprenden:

(i) de 1% en peso a 90% en peso (preferiblemente de 1% en peso a 70% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 10% en peso, o preferiblemente de 1% en peso a 5% en peso) de una poliolefina altamente ramificada, basada en el peso total de los polímeros en la mezcla;

(ii) del 10% en peso al 99% en peso (preferiblemente del 30% en peso al 99% en peso, preferiblemente del 50% en peso al 99% en peso, preferiblemente del 90% en peso al 99% en peso, o preferiblemente del 95% en peso al 99% en peso) de un polímero base que comprende una polialfaolefina de C_2 a C_{20}, basado en el peso total de los polímeros en la mezcla; en donde el polímero base tiene un g'(vis) superior a 0.91; y en donde la poliolefina altamente ramificada tiene:

(i) un índice de ramificación, g'(vis), de menos de 0.9;

(ii) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados en un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C;

(iii) un contenido de gel inferior o igual al 10%; y

(iv) un punto de fusión de menos de 135°C.

En formas preferidas de realización, el polímero base es un polímero lineal que comprende unidades derivadas de etileno y tiene una densidad de al menos 0,910 g/cm^3 (preferiblemente 0,940 g/cm^3 o más), preferiblemente un polietileno lineal de baja densidad o un polietileno de alta densidad.

En formas preferidas de realización, el polímero base es un polímero que tiene un g'(vis) superior a 0.91 (preferiblemente superior a 0.95 o preferiblemente superior a 0.98).

En otras formas de realización, el polímero base es un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y tiene un CDBI de 60% o más (preferiblemente el polímero que comprende unidades derivadas de etileno tiene un Mw de 50,000 g/mol o más, un g'(vis) de 0.95 o más y un Mw/Mn de 1 a 10 y comprende de 50% molar a 100% molar de etileno y de 0% molar a 50% molar de comonómero de C_3 a C_{40}). En formas preferidas de realización, el polímero base es un polímero de etileno y al menos una alfa olefina que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, donde el polímero base tiene un índice de fusión (190°C/2,16 kg) de 0,1 a 15 dg/min.; un CDBI de al menos 70%, una densidad de 0,910 a 0,930 g/cm3; un valor de turbidez de menos de 20; una relación de índice de fusión de 35 a 80; un módulo promedio (M) de 20,000 a 60,000 psi y una relación entre M y la resistencia al impacto del dardo en g/mil, DIS, conforme a la fórmula:

$$DIS \geq 0.8[100 + \exp(11.71 - 0.000268M + 2.183x10^{-9}M^2)].$$

Esta invención también se refiere a mezclas homogéneas que comprenden: (i) del 10% en peso al 99% en peso (preferiblemente del 30% en peso al 99% en peso, preferiblemente del 50% en peso al 99% en peso, preferiblemente del 90% en peso al 99% en peso o preferiblemente de 95% en peso a 99% en peso) de polietileno; (ii) 1% en peso a 90% en peso (preferiblemente 1% en peso a 70% en peso, 1% en peso a 50% en peso, 1% en peso a 10% en peso, o 1% en peso a 5% en peso) de un polietileno altamente ramificado; y (iii) de 0% en peso a 90% en peso (preferiblemente de 1% en peso a 70% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 1% en peso a 10% en peso, o preferiblemente de 1% en peso a 5% en peso) de un copolímero altamente ramificado de polietileno y un polímero diferente (preferiblemente el polímero diferente es uno de polipropileno, copolímero aleatorio, poliestireno, copolímero en bloques de estireno/etileno/butenilestireno, poli(óxido de fenileno), copolímero de etileno-propileno o caucho de etileno propileno dieno).

Propiedades de la mezcla

La composición de mezcla de un polímero base y la composición de polímero altamente ramificada poseen una combinación única de fuerte adelgazamiento por cizallamiento, buena resistencia de masa fundida (elasticidad) y fuertes propiedades mecánicas, tales como un mayor alargamiento en la rotura y resistencia a la tracción. En algunas formas de realización de esta invención, la mezcla de polímeros tiene un ángulo de fase (δ) de 79° o menos a un módulo complejo de 10 kPa a 190°C; y un grado de adelgazamiento por cizalla mayor o igual a 0.65 a 190°C.

En una gráfica del ángulo de pérdida o fase, δ, versus la frecuencia de medición, los copolímeros, ω, polímeros o mezclas que tienen ramificaciones de cadena larga exhiben una meseta en la función de δ(ω), mientras que los polímeros lineales no tienen tal meseta. De acuerdo con Garcia-Franco et al., Macromolecules, 34(10), 3115, 2001, la meseta en el diagrama antes mencionado cambiará a ángulos de fase más bajos δ cuando aumenta la cantidad de ramificación de cadena larga que ocurre en la muestra de polímero.

Los datos de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS) se pueden transformar en espectros de relajación discretos utilizando el procedimiento en R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 1987, páginas 273-275. Los módulos de almacenamiento y pérdida son simultáneamente mínimos cuadrados ajustados a las funciones:

$$G'(\omega_j) = \sum \eta_k \lambda_k \omega_j^2 / (1 + (\eta_k \omega_k)^2)$$

$$G''(\omega_j) = \sum \eta_k \lambda_k \omega_j / (1 + (\eta_k \omega_k)^2)$$

en los tiempos de relajación λ_k = 0.01, 0.1, 1, 10 y 100 segundos. Por lo tanto, las sumas son de k = 1 a k = 5. La suma de los η_k es igual a la viscosidad de cizalla cero, η_0. Una indicación de altos niveles de estructura ramificada es un alto valor de η_5, correspondiente al tiempo de relajación de 100 s, en relación con la viscosidad de cizalla cero. La fracción de viscosidad del tiempo de relajación de 100 s es η_5 dividida por la viscosidad de cizalla cero, η_0. Las cadenas con tiempos de relajación largos no pueden relajarse durante el tiempo de ciclo del experimento SAOS y conducen a viscosidades de cizalla cero altas.

El adelgazamiento por cizallamiento se caracteriza por la disminución de la viscosidad compleja con el aumento de la frecuencia como se mencionó anteriormente. Una forma de cuantificar el adelgazamiento por cizallamiento es usar una relación de la diferencia entre la viscosidad compleja a una frecuencia de 0.1 rad/s y la viscosidad compleja a una frecuencia de 100 rad/s a la viscosidad compleja a una frecuencia de 0.1 rad/s cuando la viscosidad compleja se mide a 190°C. Cuanto mayor es esta relación, mayor es el grado de adelgazamiento por cizallamiento. Esta relación es la salida típica de los experimentos SAOS. Una temperatura de prueba SAOS convencional es 190°C. La viscosidad del polímero se mide convenientemente en poises (dina-segundo/centímetro cuadrado) o Pa.s (1 Pa.s = 10 poises) a frecuencias dentro de un intervalo de 0 a 100 rad/seg y a 190°C en una atmósfera de nitrógeno usando un espectrómetro mecánico dinámico, como el Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES). Generalmente, un alto grado de adelgazamiento por cizallamiento indica que un polímero es fácilmente tratable en procedimientos de fabricación de alto cizallamiento, por ejemplo, por moldeo por inyección.

Uso de las mezclas de polímero

Las poliolefinas altamente ramificadas se pueden usar en muchas aplicaciones donde se usan termoplásticos. Las mezclas de la invención proporcionan una alta resistencia de masa fundida, facilidad de tratamiento (adelgazamiento por cizallamiento) y temperaturas de aplicación más altas en un amplio intervalo de densidades. Las poliolefinas altamente ramificadas son útiles en operaciones de formación tales como extrusión y coextrusión de películas, láminas, tuberías y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotativo. Las películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación, útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, películas de sellado, películas orientadas, empaques para refrigerios, bolsas de servicio pesado, sacos de supermercado, empaques de alimentos horneados y congelados, revestimiento de cable y alambre, embalajes médicos, forros industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado en solución y fibra soplada de fusión para su uso en forma tejida o no tejida para hacer filtros, telas de pañales, prendas médicas, geotextiles, etc. Los artículos extrudidos incluyen tubos médicos, revestimientos de alambre y cable, geomembranas y revestimientos de estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una o varias capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos, juguetes, etc.

Las películas pueden ser de cualquier espesor o composición deseable, en una forma de realización de 1 a 100 micras, de 2 a 50 micras en una forma de realización más particular, y de 10 a 30 micras en una forma de realización aún más particular; y comprenden copolímeros de etileno con una olefina de C_3 a C_{10} en una forma de realización, etileno con α-olefinas de C_3 a C_8 en una forma de realización particular, y etileno con α-olefinas de C_4 a C_6 en una forma de realización aún más particular. Las resinas utilizadas para hacer las películas se pueden mezclar con otros aditivos tales como pigmentos, antioxidantes, cargas, etc., como se conoce en la técnica, siempre que no interfieran con las propiedades deseadas de la película.

Las poliolefinas altamente ramificadas también se pueden usar como un modificador de impacto de polipropileno. La composición de TPO (olefina termoplástica) es el procedimiento de mezclar polipropileno (PP) con otros ingredientes para formar una mezcla multicomponente basada en PP. Para aplicaciones típicas de TPO, la mezcla de TPO puede contener del 10% al 30% en peso de las composiciones poliméricas altamente ramificadas.

Las poliolefinas altamente ramificadas, especialmente aquellas que usan copolímero VISTAMAXX™, polipropileno,

RCP, EPR, EPDM y similares como la poliolefina o el polímero modificador, se pueden usar en cualquier aplicación conocida que implique moldeo o extrusión, incluidos bienes de consumo, bienes industriales, materiales de construcción, materiales de embalaje y piezas de automóviles. La composición polimérica altamente ramificada o una composición copolimérica similar descrita en el presente documento puede moldearse en artículos de uso final deseables por cualquier medio adecuado conocido en la técnica, que incluye, pero no se limita a, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistida por gas, moldeo por soplado y extrusión, moldeo por soplado de inyección, moldeo por soplado estiramiento e inyección, moldeo por compresión, moldeo rotacional, moldeo de espuma, termomoldeado, extrusión de láminas y extrusión de perfiles. Los procedimientos de moldeo son bien conocidos por los expertos en la materia. Son particularmente útiles para la fabricación de artículos mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, soplado de película, extrusión, termomoldeado, espumado por gas, elasto-soldadura y técnicas de moldeo por compresión.

Los artículos preferidos hechos usando la composición polimérica altamente ramificada o una composición copolimérica similar o su mezcla con una poliolefina descrita en el presente documento incluyen utensilios de cocina, utensilios de almacenamiento, juguetes, dispositivos médicos, recipientes médicos, artículos para el cuidado de la salud, láminas, contenedores, recipientes, botellas, embalaje, revestimientos de alambre y cables, tuberías, equipos deportivos, colchonetas para sillas, tubos, perfiles, soportes para muestras de instrumentos y ventanas de muestra, componentes de automóviles, embarcaciones y naves acuáticas, y otros artículos similares. En particular, las composiciones son adecuadas para componentes de automóviles, tales como piezas de acabado, piezas para tableros de instrumentos y paneles de instrumentos, carcasas de espejos, paneles de carrocería, molduras laterales protectoras y otros componentes interiores y externos asociados con automóviles, camiones, embarcaciones y otros vehículos.

Las piezas moldeadas descritas también se pueden fabricar utilizando un procedimiento de moldeo de co-inyección, mediante el cual se utiliza un molde de inyección para formar la pieza y/o la tapa y los materiales se inyectan conjuntamente en el molde para formar capas separadas. Además, la pieza y/o la tapa se pueden fabricar utilizando un procedimiento de sobremoldeo, mediante el cual una de las capas se moldea primero y las otras capas se moldean sobre la estructura previamente moldeada. También se pueden utilizar el moldeo por inyección convencional y el moldeo térmico. Además, las técnicas de moldeo por inyección y moldeo por soplado se pueden combinar moldeando por inyección una preforma que se transfiere a un molde de soplado, y se infla para formar una estructura externa con estructuras internas o capas sopladas dentro de la estructura externa. El procedimiento puede repetirse para formar tantas capas como se desee.

En ciertas formas de realización, los artículos moldeados hechos de poliolefinas altamente ramificadas se forman preferiblemente por termomoldeado, moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por inyección-compresión. La naturaleza del adelgazamiento por alto cizallamiento de la composición polimérica altamente ramificada o su mezcla con una poliolefina descrita en el presente documento proporciona una cantidad de ventajas en los procedimientos de moldeo por inyección. Estos materiales permiten usar moldeo por inyección de múltiples disparos y hacer piezas más delgadas y más grandes. También es posible usar una temperatura de inyección más baja para estas composiciones inventadas. Además del ahorro de energía, una temperatura de inyección más baja reducirá el tiempo de enfriamiento de la muestra y el tiempo del ciclo de producción, y hará que el procedimiento de inyección sea más eficiente.

Ejemplos

Aquí hay ejemplos no limitativos de la invención. Los métodos de texto son como se describen en el documento U.S.S.N. 61/683,900 presentado el 16 de agosto de 2012.

El LDPE (LD 617.LN), LDPE (LD 100BW), EXCEED™ PE 2018 y ENABLE™ PE 2705 se obtuvieron de ExxonMobil Chemical Company, y sus propiedades se muestran en la Tabla 1 a.

Tabla 1a. Descripción de diversos materiales de PE

PE	Tipo	MI@ 2.16 kg, dg/min	Densidad, g/cm^3	M_w, kg/mol	M_w/M_n	G'(vis)	Gel, %	α** (°C)	β** (°C)
LD 617.LN	LDPE	25	0.919	136	10.1	0.422	~ 0	82	~ -8
LD 100BW	LDPE	2.0	0.923	183	6.07	0.430	~ 0	66	~0
EXCEED™ PE 2018	mLLDPE *w/o* LCB	2.0	0.918	98	2.09	0.955	~ 0	80	~ -9
ENABLE™ PE 2705	mLLDPE *w/LCB*+	0.5	0.927	109	2.87	0.957	~ 0	88	nd*

*No detectado

** temperatura de relajación medida mediante DMTA

+ LCB es ramificación de cadena larga

El polipropileno (PP 3155) y el copolímero aleatorio VISTAMAXX™ (PEC) se obtuvieron de ExxonMobil Chemical Co. Las propiedades de PP 3155 y PEC se muestran en la Tabla lb. El PEC contiene 16% en peso o 22 % molar de C2.

Poliestireno (PS), peróxido de dicumilo (DCP; punto de fusión = 39°C a 41°C) y el monómero difuncional, 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano (DVTU; punto de fusión = 43°C a 46°C; Figura 1), se obtuvieron de Sigma-Aldrich y se usaron como se recibieron. Tenga en cuenta que tanto DCP como DVTU tienen puntos de fusión muy por encima de la temperatura ambiente de modo que se encuentran en forma sólida. Las propiedades de PS también se muestran en la Tabla 1b, a continuación.

Tabla 1b. Caracterización y propiedades de PP, PEC y PS

Polímero	M_w, kg/mol	M_w/M_n	g'(vis)	Gel. %	Temperatura de relajación °C	T_c, °C	T_m, °C
PP	190	8.02	1.026	~ 0	10	107	169
PEC	262	2.23	0.991	~ 0	-24	nd*	nd*
PS	43	22.8	1.071	~ 0	**	nd*	nd*

*No detectado

** Difícil de moldear una muestra de DMTA porque PS es muy quebradizo

Ejemplo 1

El polímero A (37,6 g), el polímero B (6,6 g), DCP (0,1 g) y DVTU (0 o 0,05 g) se pesaron con precisión de acuerdo con la formulación utilizada en la Tabla 2 y se colocaron dentro de una botella de plástico. Estos ingredientes se mezclaron en seco agitando la botella vigorosamente durante 5 minutos. Luego se calentó un mezclador BRABENDER™ (50 g de capacidad) a 175°C. La totalidad de la mezcla seca se introdujo en menos de 0,5 minutos en el mezclador BRABENDER™ precalentado. Se usó una velocidad del rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a la temperatura deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que se incorporaron todos los componentes de la mezcla. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador, se cortó en trozos pequeños y se dejó enfriar. Estos trozos pequeños de polímero se colocaron en un horno de vacío a una temperatura de 100°C a 110°C durante 12 horas para eliminar cualquier producto de descomposición residual.

Para ilustrar esta invención, la composición de la mezcla de los dos polímeros diferentes (Polímero A y Polímero B) se mantuvo en una proporción de 37,4 g a 6,6 g (por ejemplo, la concentración del Polímero B fue del 15% en peso y el peso total de la mezcla fue de 44 g). Si se usó DCP para modificar la mezcla, la cantidad utilizada fue siempre de 0,1 g en base a 44 g de la mezcla de Polímero A (componente polimérico principal) y Polímero B (componente polimérico menor). Para DVTU, la cantidad utilizada fue siempre de 0,05 g en base a 44 g de la mezcla.

Tabla 2. Caracterización y propiedades de diversos materiales.

Muestra No.	Polímero	DCP, g	DVTU*, g	M_w, kg/mol	M_w/M_n	g'(vis)	Gel, %	δ**	e_b, %	U, MJ/m^3	T_c, °C	T_m, °C	H_f, J/g
49-2	LDPE	0	0	136	10.1	0.422	~ 0	57°			96	110	115
49-3	PP	0	0	190	8.02	1.026	~ 0				107	169	
49-6	PS	0	0	43	22.8	1.071	~ 0						
40-4	37.4 g LDPE + 6.6 g PP	0	0	149	5.76	0.436	~ 0	60°	8.5	0.75	78, 96	110, 165	108, 13
34-4	37.4 g LDPE + 6.6 g PP	0.1	0.05	435	11.1	0.26	~ 0	41°	21	1.9	78, 94	111, 165	103, 12
40-5	37.4 g LDPE + 6.6 g PS	0	0	140	6.75	0.431	~ 0	58°	17	1.5	96	110	93
34-5	37.4 g LDPE + 6.6 g PS	0.1	0	248	10.3	0.333	~ 21	50°	22	1.8	95	109	95
49-4	PEC	0	0.05	262	2.23	0.991	~ 0	73°			***	***	***
40-1	37.4 PEC + 6.6 LDPE	0	0	237	3.94	0.844	~ 0	73°	410	18	67	110	12
34-1	37.4 PEC + 6.6 LDPE	0.1	0.05	188	3.92	0.743	~ 0	67°	520	29	94	108	14
40-2	37.4 PEC + 6.6 PP	0	0	241	2.52	1.004	~ 0	74°	370	27	93	166	15
34-2	37.4 PEC + 6.6 PP	0.1	0.05	137	2.60	0.938	~ 0	70°	460	30	101	162	17
40-3	37.4 PEC + 6.6 PS	0	0	264	2.08	0.87	~ 20	72°	410	16	***	***	***
34-3	37.4 PEC + 6.6 PS	0.1	0.05	178	2.18	0.842	~ 15	66°	490	21	***	***	***

*3,9-Divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano

** Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

*** No detectado

Sin eliminar la estructura del gel si está presente en los polímeros, la 34-4 (Mezcla reactiva: LDPE + PP) en la gráfica de van Gurp-Palmen muestra un valor menor de ángulo de fase (δ) que 49-2 (Polímero A = LDPE) y 40-4 (mezcla física: LDPE + PP) a un G* dado (Figura 3). En general, esto también es cierto para el LDPE mezclado con PS (Figura 4), el PEC mezclado con LDPE (Figura 5), el PEC mezclado con PP (Figura 6) y el PEC mezclado con PS (Figura 7).

Como se observa en la Tabla 2, g'(vis) de 40-4 (Mezcla física: LDPE + PP) es similar al del LDPE. Para 34-4 (Mezcla reactiva: LDPE + PP), tanto g'(vis) como δ en G* = 10 kPa (Tabla 2 o Figura 3) son más bajos que los de LDPE, lo que sugiere la formación de una composición ramificada entre LDPE y PP, pero esta mezcla reactiva no contiene gel. Esto es consistente con la observación de que 34-4 (la mezcla reactiva) tiene mejores propiedades de tracción que 40-4 (la mezcla física).

Para 40-5 (Mezcla física: LDPE + PS), g'(vis) es similar al de LDPE. Para 34-5 (Mezcla reactiva: LDPE + PS), tanto g'(vis) como δ en G* = 10 kPa (Tabla 2 o Figura 4) son más bajos que los de LDPE, lo que sugiere la formación de una composición ramificada entre LDPE y PS. Sin embargo, esta mezcla reactiva contiene gel, pero tiene propiedades de tracción ligeramente mejores que 40-5 (la mezcla física).

Para 40-1 (Mezcla física: PEC + LDPE), g'(vis) es ligeramente más bajo que el de PEC debido a la incorporación de LDPE. Para 34-1 (Mezcla reactiva: PEC + LDPE), tanto g'(vis) como 0 en G* = 10 kPa (Tabla 2 o Figura 5) son más bajos que los de PEC, lo que sugiere la formación de una composición ramificada entre PEC y LDPE; Sin embargo, esta mezcla reactiva no tiene gel. Esto es consistente con la observación de que 34-1 (la mezcla reactiva) tiene mejores propiedades de tracción que 40-1 (la mezcla física).

Para 40-2 (Mezcla física: PEC + PP), g'(vis) es similar al de PEC. Para 34-2 (Mezcla reactiva: PEC + PP), tanto g'(vis) como δ a G* = 10 kPa (Tabla 2 o Figura 6) son más bajos que los de PEC, lo que sugiere la formación de una composición ramificada entre PEC y PP; Sin embargo, esta mezcla reactiva no contiene gel. Esto es consistente con la observación de que 34-2 (la mezcla reactiva) tiene mejores propiedades de tracción que 40-2 (la mezcla física).

Para 40-3 (Mezcla física: PEC + PS), g'(vis) es ligeramente más bajo que el de PEC. Para 34-3 (Mezcla reactiva: PEC + PS), tanto g'(vis) como δ en G* = 10 kPa (Tabla 2 o Figura 7) son más bajos que los de PEC, lo que sugiere la formación de una composición ramificada entre PEC y PD. Sin embargo, esta mezcla reactiva no está libre de gel, pero tiene propiedades de tracción ligeramente mejores que 40-3 (la mezcla física).

Los datos de DSC de los polímeros y las composiciones ramificadas también se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 2

Un mezclador Brabender (50 g de capacidad) se calentó a 200°C. La mezcla de EXCEED™ PE 2018 y 10% en peso de 40-4 (mezcla física: LDPE + PP), 34-4 (mezcla reactiva: LDPE + PP), 40-5 (mezcla física: LDPE + PS), o 34-5 (Mezcla reactiva: LDPE + PS) descrita en la Tabla 2 del Ejemplo 1 se introdujo en el mezclador BRABENDER™ precalentado junto con 500 ppm de IRGANOX 1076,1000 ppm de IRGAFOS 168 y 800 ppm de DYNAMAR FX 5920A. Se usó una velocidad del rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a la temperatura deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que se incorporaron todos los componentes de la mezcla. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador y se dejó enfriar. La Tabla 3 muestra las propiedades del polímero puro EXCEED™ PE 2018 y la mezcla de EXCEED™ PE 2018 con 10% en peso de las diversas mezclas físicas y reactivas de LDPE + PP y LDPE + PS.

Tabla 3. Propiedades de EXCEED™ 2018 mezclado con 10% en peso

Polímero	δ[(b)]	Grado de adelga-zamiento por cizalla	E_o, MPa	e_y, %	σ_y, MPa	E_{100}, MPa	e_b, %	σ_b, MPa	U, MJ/m^3
EXCEED™ PE 2018	81°	0.57	348	22	11	11	320	33	54
EXCEED™ PE 2018 + 10% de mezcla física: LDPE + PP (40-4)	82°	0.57	402	21	10	11	270	24	38
EXCEED™ PE 2018 + 10% de mezcla reactiva: LDPE + PP (34-4)	76°	0.70	437	20	10	11	310	31	51
EXCEED™ PE 2018 + 10% de mezcla reactiva: LDPE + PS (40-5)	82°	0.56	387	21	11	11	320	32	53
EXCEED™ PE 2018 + 10% de mezcla reactiva: LDPE + PS (34-5)	78°	0.66	236	20	10	11	330	32	55

[(b)] Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

La Figura 8 compara la gráfica de Van Gurp-Palmen de EXCEED™ PE 2018 con la de EXCEED™ PE 2018 que contiene 10% en peso de cada una de las diversas mezclas físicas y reactivas de LDPE + PP y LDPE + PS. En general, EXCEED™ PE 2018 que contiene el 10% en peso de cada mezcla física exhibe un ángulo de fase similar al de EXCEED™ PE 2018 en el intervalo de G* mostrado. Sin embargo, EXCEED™ PE 2018 que contiene 10% en peso de cada mezcla reactiva altamente ramificada disminuye el ángulo de fase de EXCEED™ PE 2018, mejorando así la elasticidad de masa fundida de EXCEED™ PE 2018. En la Tabla 3, el ángulo de fase a G* = 10 kPa se utiliza para clasificar estos materiales poliméricos. Además, cada composición de mezcla reactiva, después de mezclarse con EXCEED™ PE 2018, mejora el grado de adelgazamiento por cizallamiento de EXCEED™ PE 2018, mientras que la composición de mezcla física muestra poco o ningún efecto, Tabla 3. Por supuesto, como se mencionó anteriormente, se quiere evitar aquellos modificadores que contienen geles si la aplicación de la mezcla es película soplada. Sin embargo, este problema de gel es menos crítico en aplicaciones que involucran artículos con secciones más gruesas, por ejemplo, aquellos producidos por termomoldeado u otros procedimientos de moldeo de plástico.

Las propiedades de tensión-esfuerzo también se muestran en la Tabla 3. Las poliolefinas altamente ramificadas no producen ningún efecto significativo sobre las propiedades de tracción de EXCEED™ PE 2018. La Figura 9 muestra un ejemplo en el que se compara la curva de tensión-esfuerzo de EXCEED™ PE 2018 con el de EXCEED™ PE 2018 que contiene 10% en peso de la mezcla reactiva altamente ramificada: LDPE + PP. Excepto por algunos ligeros cambios en las propiedades de tracción finales, EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 2018 que contienen 10% en peso de la mezcla reactiva: LDPE + PP tienen comportamientos de tracción muy similares. Por otro lado, el 10% en peso de la Mezcla Física: LDPE + PP en EXCEED™ PE 2018 disminuye las propiedades de tracción finales de EXCEED™ PE 2018, Tabla 3.

Ejemplo 3

Un mezclador BRABENDER™ (50 g de capacidad) se calentó a 200°C. La mezcla de ENABLE™ PE 2075 y 10% en peso de 40-4 (mezcla física: LDPE + PP), 34-4 (mezcla reactiva: LDPE + PP), 40-5 (mezcla física: LDPE + PS), o 34-5 (Mezcla reactiva: LDPE + PS) descrita en la Tabla 2 del Ejemplo 1 se introdujo en el mezclador BRABENDER™ precalentado junto con 500 ppm de Irganox 1076, 1000 ppm de Irgafos 168 y 800 ppm de Dynamar FX 5920A. Se usó una velocidad del rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a la temperatura deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que todos los componentes de la mezcla se incorporaron en el mLLDPE con LCB. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador y se dejó enfriar. La Tabla 4 muestra las propiedades del polímero puro ENABLE™ PE 2705 y las mezclas de ENABLE™ PE 2705 con 10% en peso de las diversas mezclas físicas y reactivas de LDPE + PP y LDPE + PS.

Tabla 4. Propiedades de ENABLE™ PE 2705 mezclado con 10% en peso de varios modificadores

Polímero	δ(b)	Grado de adelga-zamiento por cizalla	E_o, MPa	e_y, %	σy, MPa	E_{100}, MPa	e_b, %	σb, MPa	U, MJ/m^3
ENABLE™ PE 2705	56°	0.93	645	5.2	14	12	330	32	57
ENABLE PE 2705 + 10% en peso Mezcla física: LDPE + PP (40-4)	57°	0.93	450	5.4	13	12	330	29	54
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso Mezcla reactiva: LDPE + PP (34-4)	55°	0.94	643	5.5	13	12	320	29	52
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso Mezcla física: LDPE + PS (40-5)	57°	0.93	671	5.4	13	11	320	28	51
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso Mezcla reactiva: LDPE + PS (34-5)	56°	0.93	644	5.5	13	12	310	28	50

(b) Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

La Figura 10 compara la gráfica de van Gurp-Palmen de ENABLE™ PE 2705 con la de ENABLE™ PE 2705 que contiene 10% en peso de cada una de las diversas mezclas físicas y reactivas de LDPE + PP y LDPE + PS. En general, ENABLE™ PE 2705 que contiene 10% en peso de cada mezcla física exhibe un ángulo de fase similar a ENABLE™ PE 2705 en el intervalo de G* mostrado. Sin embargo, ENABLE™ PE 2705 que contiene 10% en peso de la mezcla

reactiva altamente ramificada: LDPE + PP reduce ligeramente el ángulo de fase de ENABLE™ PE 2705, mejorando así la elasticidad de masa fundida de ENABLE™ PE 2705. La mezcla reactiva: LDPE + PS no tiene efectos sobre el ángulo de fase de ENABLE™ PE 2705. En la Tabla 4, el ángulo de fase en G* = 10 kPa se usa para clasificar estos materiales poliméricos. Además, la mezcla reactiva: LDPE + PP, después de mezclarse con ENABLE™ PE 2705, mejora ligeramente el grado de adelgazamiento por cizalla de ENABLE™ PE 2705, mientras que las composiciones de mezcla física y la mezcla reactiva: LDPE + PS muestran poco o ningún otro efecto. Como se mencionó anteriormente, se quiere evitar esos modificadores que contienen geles si la aplicación de la mezcla es película soplada. Por supuesto, este problema del gel es menos crítico en aplicaciones que involucran artículos con secciones más gruesas, por ejemplo, las producidas por termomoldeado u otros procedimientos de moldeo de plástico.

Las propiedades de tensión-esfuerzo del polímero puro ENABLE™ PE 2705 y las mezclas de ENABLE™ PE 2705 con 10% en peso de las diversas mezclas físicas y reactivas de LDPE + PP y LDPE + PS también se muestran en la Tabla 4. Excepto por algunos cambios en las propiedades de tracción más avanzadas, ENABLE™ PE 2705 tienen comportamientos de tracción similares a los de ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de las diversas mezclas físicas y reactivas. La figura 11 muestra un ejemplo en el que la curva de tensión-esfuerzo de ENABLE™ PE 2705 se compara con la de ENABLE™ PE 2705 que contiene 10% en peso de la mezcla reactiva: LDPE + PP.

Además de mLLDPEs, el LCB-PE, como ENABLE™ PE 2705, se puede mezclar con la mezcla reactiva altamente ramificada: LDPE + PP que contiene dos tipos diferentes de LCB polimérico para mejorar aún más la elasticidad de masa fundida y la capacidad de tratamiento del LCB-PE.

Ejemplo 4

Los gránulos de LDPE (44 g), DCP (0.1 g) y DVTU (0, 0.05, 0.1 o 0.2 g) se pesaron con precisión de acuerdo con la formulación descrita en la Tabla 5 y se colocaron dentro de una botella de plástico. Estos ingredientes se mezclaron en seco agitando la botella vigorosamente durante 5 minutos. Luego se calentó un mezclador BRABENDER™ (50 g de capacidad) a 175°C. La mezcla seca se introdujo a una velocidad rápida (completada en menos de 0,5 min) en el mezclador BRABENDER™ precalentado. Se usó una velocidad del rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a la temperatura deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que se incorporaron todos los componentes de la mezcla. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador, se cortó en trozos pequeños y se dejó enfriar. Estas pequeñas piezas de polímeros se colocaron luego en un horno de vacío a una temperatura de 100°C a 110°C durante 12 horas para eliminar cualquier producto de descomposición residual.

En la Tabla 5, si se usó DCP para modificar LDPE, siempre fue 0.1 g basado en 44 g de LDPE. Para DVTU, fue 0, 0.05, 0.1 o 0.2 g basado en 44 g de LDPE. Debido a que el LDPE inicial ya contiene ramificaciones y la química de los radicales libres, por ejemplo, que usa DCP o DCP/DVTU en esta invención, no produce escisión de cadena en PE, se cree que el polímero resultante tiene una composición de rama sobre rama. Por lo tanto, la gelificación típicamente ocurre en el polímero altamente ramificado si se usa una concentración más alta de DVTU. Sin embargo, LD 617.LN es menos propenso a gelificar que LD 100BW en determinadas condiciones de preparación/modificación. Por lo general, el grado de ramificación del polímero está bien descrito por g'(vis): cuanto mayor es el grado de ramificación, menor es el g'(vis). Sin embargo, una precaución es que, debido a que la SEC filtrará el gel, los valores de g'(vis) de Br-LD 100BW-3, Br-LD 100BW-4 y Br-LD 617.LN-4 son superiores a los de otras composiciones ramificadas sin gel, tales como Br-LD 100BW-1, Br-LD 100BW-2, Br-LD 617.LN-1, Br-LD 617.LN-2 y Br-LD 617.LN -3. En otras palabras, debe usarse menos de 0,1 g de DVTU en las condiciones experimentales mencionadas anteriormente para preparar composiciones ramificadas sin gel de LD 100BW. Por otro lado, deben usarse menos de 0.2 g de DVTU en las condiciones experimentales antes mencionadas para preparar composiciones ramificadas sin gel de LD 617.LN.

Tabla 5. Caracterización y propiedades de los materiales de LDPE

Producto de polímero ramificado	LDPE	DCP, g	DVTU[(a)], g	M_w, kg/mol	M_w/M_n	G'(vis)	Gel, %	MI, 2.16 kg	MI, 21.6 kg	δ [(b)]	T_c, °C	T_m, °C	H_f, J/g
LD 100BW	--	--	--	183	6.07	0.43	~ 0	2	99	53°	94	110	115
Br-LD 100BW-1	44 g LD 100BW	0.1	0	508	9.88	0.291	~ 0	**	11	42°	93	111	119
Br-LD 100BW-2	44 g LD 100BW	0.1	0.05	508	10.4	0.285	~0	**	3.6	39°	93	110	120
Br-LD 100BW-3	44 g LD 100BW	0.1	0.1	153	7.08	0.5	~ 36	**	1.1	23°	92	110	118
Br-LD 100BW-4	44 g LD 100BW	0.1	0.2	78	7.73	0.517	~ 38	**	**	12°	92	110	123
LD 617.LN	--	--	--	136	10.13	0.422	~ 0	25	***	57°	96	110	115
Br-LD 617.LN-1	44 g LD 617.LN	0.1	0	294	9.66	0.33	~ 0	6.4	245	51°	95	111	120
Br-LD 617.LN-2	44 g LD 617.LN	0.1	0.05	395	13.0	0.273	~ 0	3.2	160	49°	95	111	107
Br-LD 617.LN-3	44 g LD 617.LN	0.1	0.1	311	16.3	0.308	~ 0	**	22	38°	95	110	119
Br-LD 617.LN-4	44 g LD 617.LN	0.1	0.2	176	9.92	0.395	~ 24	**	13	33°	94	111	119

[(a)]3,9-Divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano

[(b)] Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

** Difícil de sacar del barril

*** Salida muy rápida de la muestra del barril

Sin separar la estructura del gel si está presente en el polímero, el MI a 2,16 o 21,6 kg del LDPE modificado disminuye con el aumento de la cantidad de DVTU utilizada para modificar el LDPE. Esto es consistente con los datos reológicos expresados en el diagrama de van Gurp-Palmen de que el ángulo de fase (δ) disminuye al aumentar la cantidad de DVTU a un G* dado (Figura 12 para LD 100BW y Figura 13 para LD 617.LN). Un ángulo de fase más bajo a un G* dado significa una mayor elasticidad de masa fundida.

Los datos de DSC de los polímeros y las composiciones ramificadas también se muestran en la Tabla 5. La introducción de más ramificaciones al LDPE produce efectos insignificantes en las propiedades térmicas, tales como Tc, Tm y Hf, del polímero.

La Tabla 6 muestra los datos de adelgazamiento por cizalla y las propiedades de tensión-esfuerzo. El aumento de la cantidad de DVTU en LDPE no solo mejora la elasticidad de la masa fundida, sino que también mejora el adelgazamiento por cizallamiento del LDPE. Las composiciones ramificadas basadas en LD 100BW exhiben diferentes comportamientos de tracción en comparación con las basadas en LD 617.LN. Para las composiciones ramificadas basadas en LD 100BW, Eo y ey no varían considerablemente con el aumento de la ramificación o la gelificación. Sin embargo, σy, eb, σb y U parecen aumentar primero y luego disminuir al aumentar la ramificación o la gelificación. Para las composiciones ramificadas basadas en LD 617.LN, Eo, ey y σy no varían considerablemente al aumentar la ramificación. Sin embargo, eb, σb y U de las composiciones ramificadas parecen mejorar significativamente en comparación con el polímero precursor LD 617.LN. Por lo tanto, las propiedades de tensión-esfuerzo de las composiciones ramificadas pueden controlarse tanto por el tipo de LDPE como por la relación de LDPE/peróxido/monómero difuncional utilizado para preparar los materiales de la invención.

Tabla 6. Adelgazamiento por cizallamiento y propiedades de tracción de diversos materiales de LDPE

Polímero	δ[(b)]	Grado de adelgazamiento por cizalla	E_0, MPa	e_y, %	σy, MPa	e_b,%	σ_b, MPa	U, MPa
LD 100BW	53°	0.93	409	6.8	9.3	220	13	23
Br-LD 100BW-1	42°	0.98	421	7.1	9.6	230	16	26
Br-LD 100BW-2	39°	0.98	418	6.7	9.2	240	16	27
Br-LD 100BW-3	23°	0.99	445	6.1	8.8	190	11	14
Br-LD 100BW-4	12°	1.00	416	6.1	8.7	130	12	13
LD 617.LN	57°	0.68	478	6.4	8.8	61	7.8	5.0
Br-LD 617.LN-1	51°	0.91	393	7.1	8.9	190	10	16
Br-LD 617.LN-2	49°	0.93	369	7.8	8.6	200	11	17
Br-LD 617.LN-3	38°	0.98	391	6.1	8.8	190	11	17
Br-LD 617.LN-4	33°	0.99	426	7.7	9.0	150	11	14

[(a)]3,9-Divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano

[(b)] Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

Ejemplo 5

Un mezclador BRABENDER™ (50 g de capacidad) se calentó a 200°C. Se introdujo una mezcla de EXCEED™ PE 2018 y uno de los modificadores sin gel descritos en la Tabla 5 en el mezclador BRABENDER™ precalentado junto con 500 ppm de IRGANOX 1076, 1000 ppm de IRGAFOS 168 y 800 ppm de DYNAMAR FX 5920A. Se usó una velocidad de rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a una temperatura estable deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que se incorporaron todos los componentes de la mezcla. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador y se dejó enfriar. La Tabla 7 muestra las propiedades de mezcla en comparación con el polímero puro EXCEED™ PE 2018.

Tabla 7. Propiedades de EXCEED™ PE 2018 Mezclado con 10% en peso de diversos modificadores de la Tabla 6

Polímero	δ[(b)]	Grado de adelgazamiento por cizalla	E_0, MPa	e_y, %	σy, MPa	E_{100}, MPa	e_b,%	σ_b, MPa	U, MPa
EXCEED™ PE 2018	81°	0.57	348	22	11	11	320	33	54
EXCEED™ PE 2018 + 10% en peso de LD 100BW	79°	0.61	355	21	11	11	310	31	51
EXCEED™ PE2018 + 10% en peso de Br-LD 100BW-1	72°	0.78	374	24	11	11	310	30	49
EXCEED™ PE2018 + 10% en peso de Br-LD 100BW-2	71°	0.79	436	20	11	11	300	28	46
EXCEED™ PE2018 + 10% en peso de LD 617.LN	79°	0.61	402	21	10	11	290	27	43
EXCEED™ PE2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-1	74°	0.72	426	21	11	11	330	32	54
EXCEED™ PE2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-2	73°	0.76	392	18	11	11	320	32	54
EXCEED™ PE2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-3	73°	0.77	355	22	10	11	320	31	51

[(b)]Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

El diez % en peso de diversas composiciones altamente ramificadas redujo el ángulo de fase de EXCEED™ PE 2018. Un ángulo de fase más bajo a un G* dado significa una mayor elasticidad de masa fundida. Además, el 10% en peso de estos polímeros altamente ramificados en EXCEED™ PE 2018 mejora el grado de adelgazamiento por cizallamiento del anfitrión EXCEED™ PE 2018.

Las propiedades de tensión-esfuerzo se muestran III Tabla 7. Los polímeros ramificados de la invención no afectan negativamente las propiedades de tracción de EXCEED™ PE 2018. La Figura 14 muestra un ejemplo en el que la curva de tensión-esfuerzo de EXCEED™ PE 2018 se comparó con la de EXCEED™ PE 2018 que contiene 10% en peso de Br-LD 100BW-1. Excepto por algunos cambios en las propiedades de tracción finales, EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 2018 que contienen 10% en peso de Br-LD 100BW-1 tienen comportamientos de tracción muy similares.

Ejemplo 6

Un mezclador BRABENDER™ (50 g de capacidad) se calentó a 200°C. La mezcla de ENABLE™ PE 2705 y uno de los modificadores descritos en la Tabla 5 se introdujo en el mezclador BRABENDER™ precalentado junto con 500 ppm de IRGANOX 1076, 1000 ppm de IRGAFOS 168 y 800 ppm de DINAMAR FX 5920A. Se usó una velocidad del rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a la temperatura deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que se incorporaron todos los componentes de la mezcla. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador y se dejó enfriar. La Tabla 8 muestra las propiedades del polímero puro ENABLE™ PE 2705 y las mezclas de ENABLE™ PE 2705 con 10% en peso de las diversas composiciones ramificadas LD 100BW y LD 617.LN.

Tabla 8. Propiedades de ENABLE™ PE 2705 mezclado con 10% en peso de diversos modificadores de la tabla 6

Polímero	δ[(b)]	Grado de adelgazamiento por cizalla	E_0, MPa	e_y, %	σy, MPa	E_{100}, MPa	e_b,%	σ_b, MPa	U, MJ/m^3
ENABLE™ PE 2705	56°	0.93	645	5.2	14	12	330	32	57
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso de LD 100BW	56°	0.94	648	5.4	13	12	320	29	53

Polímero	δ[(b)]	Grado de adelgazamiento por cizalla	E_0, MPa	e_y, %	σy, MPa	E_{100}, MPa	e_b,%	σ_b, MPa	U, MJ/m^3
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso de BR-LD 100BW-1	54°	0.94	631	5.2	13	12	320	30	54
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso de Br-LD 100BW-2	55°	0.94	646	5.1	13	12	310	29	50
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso de Br-LD 100BW-3	54°	0.94	619	5.7	13	12	310	30	53
ENABLE™ PE 2705 + 10% en peso de Br-LD 100BW-4	53°	0.95	612	5.1	13	12	300	29	49
ENABLE™ PE 2018 + 10% en peso de LD 617.LN	57°	0.93	595	5.4	12	12	320	30	53
ENABLE™ PE 2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-1	56°	0.94	612	5.1	13	12	320	29	52
ENABLE™ PE 2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-2	56°	0.94	636	5.0	13	12	320	29	52
ENABLE™ PE 2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-3	53°	0.95	640	5.3	13	12	320	30	54
ENABLE™ PE 2018 + 10% en peso de Br-LD 617.LN-4	55°	0.94	787	5.2	14	12	300	27	48

[(b)]Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

La Figura 15 compara el gráfico de Van Gurp-Palmen de ENABLE™ PE 2705 con los de ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de cada uno de los LD 100BW ramificados descritos en la Tabla 5. En general, las diversas composiciones de Br-LD 100BW disminuyen el ángulo de fase de ENABLE™ PE 2705, mejorando así la elasticidad de masa fundida o la resistencia de masa fundida de ENABLE™ PE 2705. En la Tabla 8, el ángulo de fase a G* = 10 kPa se usa para clasificar estos materiales poliméricos. Además, estas composiciones de Br-LD 100BW, después de mezclarlas con ENABLE™ PE 2705, producen algunas mejoras leves en el grado de adelgazamiento por cizallamiento, Tabla 8. Por supuesto, se quiere evitar esos modificadores que contienen geles si la aplicación de la mezcla es película soplada. Sin embargo, este problema de gel es menos crítico en aplicaciones que involucran artículos con secciones más gruesas, por ejemplo, las producidas por termomoldeado u otros procedimientos de moldeo de plástico.

La Figura 16 compara el gráfico de van Gurp-Palmen de ENABLE™ PE 2705 con los de ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de cada una de las composiciones ramificadas de LD 617.LN que se muestran en la Tabla 5. En general, las diversas composiciones de Br-LD 617.LN disminuyen el ángulo de fase de ENABLE™ PE 2705, mejorando así la elasticidad de masa fundida o la resistencia de masa fundida de ENABLE™ PE 2705. Además, estas diversas composiciones de Br-LD 617.LN, después de mezclarlas con ENABLE™ PE 2705, producen algunas mejoras leves en el grado de adelgazamiento por cizallamiento, Tabla 8. Nuevamente, se quiere evitar esos modificadores que contienen geles cuando la película soplada es la aplicación de la mezcla. Sin embargo, este problema de gel es menos crítico en aplicaciones que involucran artículos con secciones más gruesas, por ejemplo, las producidas por termomoldeado u otros procedimientos de moldeo de plástico.

Las propiedades de tensión-esfuerzo del polímero puro ENABLE™ PE 2705 y las mezclas de ENABLE™ PE 2705 con 10% en peso de las diversas composiciones ramificadas LD 100BW y LD 617.LN también se muestran en la Tabla

8. Los polímeros ramificados inventivos no impactan negativamente en las propiedades de tracción de ENABLE™ PE 2705. La Figura 17 muestra un ejemplo en el que se comparó la curva de tensión-esfuerzo de ENABLE™ PE 2705 con la de ENABLE™ PE 2705 que contiene 10% en peso de Br-LD 100BW-1. Excepto por algunos cambios en las propiedades de tracción finales, ENABLE™ PE 2705 tiene comportamientos de tracción similares a ENABLE™ PE 2705 que contienen 10% en peso de Br-LD 100BW-1.

Ejemplo 7

Un mezclador BRABENDER™ (50 g de capacidad) se calentó a 200°C. La mezcla de EXCEED™ PE 2018, la mezcla reactiva de LDPE + PP (Tabla 2) y una de las composiciones de Br-LD 100BW o Br-LD 617.LN (Tabla 5) se introdujo en el mezclador BRABENDER™ precalentado junto con 500 ppm de IRGANOX 1076, 1000 ppm de IRGAFOS 168 y 800 ppm de DYNAMAR FX 5920A. Se usó una velocidad del rotor de 50 rpm durante todo el ciclo y el sistema se mantuvo a la temperatura deseada y estable. La mezcla continuó durante 10 minutos una vez que se incorporaron todos los componentes de la mezcla. Finalmente, la mezcla se descargó del mezclador y se dejó enfriar

La Tabla 9 muestra las propiedades de la mezcla en comparación con el polímero puro EXCEED™ PE 2018, donde la mezcla reactiva de LDPE + PP (34-4 de la Tabla 3) se denota como BGC (copolímero de injerto ramificado de LDPE y PP).

Tabla 9. Propiedades de EXCEED™ PE 2018 mezclado con 10% en peso de la mezcla de dos modificadores

Polímero	$\delta^{(b)}$	Grado de adelgazamiento por cizalla	E_0, MPa	e_y, %	σy, MPa	E_{100}, MPa	e_b,%	σ_b, MPa	U, MJ/m^3
EXCEED™ PE 2018	81°	0.57	348	22	11	11	320	33	54
EXCEED™ PE 2018 + 5% en peso de BGC + 5% en peso de Br-LD 617.LN-3	79°	0.65	353	23	10	11	310	29	47
EXCEED™ PE 2018 + 5% en peso de BGC + 5% en peso de Br-LD 617.LN-1	78°	0.68	271	25	10	11	290	27	42
EXCEED™ PE 2018 + 5% en peso de BGC + 5% en peso de Br-LD 100BW-1	77°	0.69	301	23	10	11	310	31	51

(b)Ángulo de fase a un módulo complejo de 10 kPa

El diez % en peso de la mezcla de dos composiciones ramificadas parece reducir el ángulo de fase de EXCEED™ PE 2018. Un ángulo de fase más bajo a un G* dado generalmente significa una mayor elasticidad de masa fundida o resistencia de masa fundida. Además, el 10% en peso de estos polímeros altamente ramificados en EXCEED™ PE 2018 puede mejorar el grado de adelgazamiento por cizallamiento del anfitrión EXCEED™ PE 2018. Dado que el BGC se basa en la mezcla reactiva de LD 617.LN + PP, es sorprendente observar que la combinación de este BGC con la composición ramificada de un LDPE diferente, LD 100BW, mejora el rendimiento de EXCEED™ PE 2018 más que la combinación de este BGC con la composición ramificada del mismo LDPE, LD 617.LN.

Las propiedades de tensión-esfuerzo también se muestran en la Tabla 9. Los polímeros ramificados no afectan negativamente las propiedades de tracción de EXCEED™ PE 2018. La Figura 18 muestra un ejemplo en el que la curva de tensión-esfuerzo de EXCEED™ PE 2018 se comparó con la de EXCEED™ PE 2018 que contiene 10% en peso de la mezcla de BGC y Br-LD 100BW-1. Excepto por algunos cambios en las propiedades de tracción finales, EXCEED™ PE 2018 y EXCEED™ PE 10 2018 que contienen 10% en peso de la mezcla de BGC y Br-LD 100BW-1 tienen comportamientos de tracción similares.

REIVINDICACIONES

1. Una poliolefina altamente ramificada, que comprende:

unidades derivadas de olefinas; en donde la poliolefina altamente ramificada tiene:

a) un índice de ramificación, g'(vis), de menos de 0.9;

b) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados a un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C;

c) un contenido de gel inferior o igual al 10%;

d) un punto de fusión inferior a 135°C; y

en donde la poliolefina altamente ramificada se obtiene poniendo en contacto una o más poliolefinas, denominadas primera poliolefina, con un generador de radicales libres y un polímero modificador y el polímero modificador es diferente de la primera poliolefina.

2. La poliolefina altamente ramificada de la reivindicación 1, en donde la una o más poliolefinas se seleccionan del grupo que consiste en: un polietileno de alta densidad, un polietileno de densidad media, un polietileno lineal de baja densidad, un polietileno de baja densidad, un polietileno de muy baja densidad, un polietileno de peso molecular ultra alto y un polietileno de peso molecular ultra-bajo.

3. La poliolefina altamente ramificada de la reivindicación 2, en la que la una o más poliolefinas se seleccionan del grupo que consiste en: un polipropileno, un plastómero, un caucho de etileno/propileno, un caucho de etileno propileno dieno, un copolímero aleatorio o un copolímero de impacto.

4. La poliolefina altamente ramificada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la una o más poliolefinas son polímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y que tienen una densidad de al menos 0.910 g/cm^3.

5. La poliolefina altamente ramificada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero modificador es uno o más de poli(óxido de fenileno), poliestireno, caucho de estireno-etileno-buteno-1-estireno, caucho de estireno-isopreno-estireno, caucho de estireno-etileno-propileno-estireno y caucho de estireno-butadieno-estireno.

6. La poliolefina altamente ramificada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además: al menos una unidad derivada de monómero multifuncional seleccionada del grupo que consiste en uno o más compuestos de vinilo, compuestos alílicos, compuestos de acrilato y combinaciones de los mismos.

7. La poliolefina altamente ramificada de la reivindicación 6, en la que la unidad derivada de monómero multifuncional se selecciona del grupo que consiste en: 3,9-divinil-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, 2,5-norbornadieno, divinilfenilfosfina, divinilsulfona, sulfóxido de divinilo, 1-3-diviniltetrametildisiloxano, 1,2-polibutadieno, divinilbenceno, trimesato de trialilo, trimelitato de trialilo, tereftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, ftalato de dialilo, trialilocianurato, trialilamina, trialilo 1,3,5-bencenotricarboxilato, trialilfosfina, trialilofosfato, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, trimetilolpropano trimetacrilato, trimetilolpropano triacrilato, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de etileneglicol, diacrilato de trietilenglicol, triacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritilo, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, y combinaciones de los mismos.

8. La poliolefina altamente ramificada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la una o más poliolefinas comprenden 0.1% en peso a 4.0% en peso de las unidades derivadas de monómero multifuncional, en base al peso total de la poliolefina ramificada.

9. Un procedimiento para preparar la poliolefina altamente ramificada de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende:

(i) poner en contacto

(a) una poliolefina;

(b) de 0% en peso a 4% en peso de un monómero multifuncional, basado en el peso total de polímeros y monómeros multifuncionales;

(c) al menos 0.1% en peso de un generador de radicales libres, basado en el peso total de los polímeros y monómeros multifuncionales;

(d) un polímero modificador que es diferente de la poliolefina;

el % en peso total para los polímeros, incluyendo la poliolefina y el polímero modificador, y los monómeros multifuncionales son 100% en peso;

(ii) obtener una poliolefina altamente ramificada;

en donde la poliolefina altamente ramificada tiene:

(a) un índice de ramificación, g'(vis), de menos de 0.9;

(b) un ángulo de fase, δ, de menos de 55 grados a un módulo complejo de 10 kPa, medido a 190°C;

(c) un contenido de gel inferior o igual al 10%; y

(d) un punto de fusión de menos de 135°C.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde el generador de radicales libres comprende uno o más de peróxido de benzoilo, peróxido de metil-etil-cetona, peroxibenzoato de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, tert-butilperoxiacetato, monoperoxicarbonato de tert-butilo (2-etilhexilo), 4,4-di-(tert-butilperoxi)valerato de n-butilo, 1,1-bis (tert-butilperoxi) ciclohexano, 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(tert-butilperoxi)butano, peróxido de tert-butilcumilo, bis-(tert-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de di-tert-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoxi)hexano, peróxido de ciclohexanona, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, tereftalato de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3, di-peróxido de (tert-amilo), peróxido de bis(alfa-metilbencilo), peróxido de benzoilo, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano, bis(tert-butilperoxi)diisopropilbenceno, peróxido de di-tert-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxidos, peróxido de dilaurilo, peróxido de dicumilo, derivados del mismo o combinaciones de los mismos.

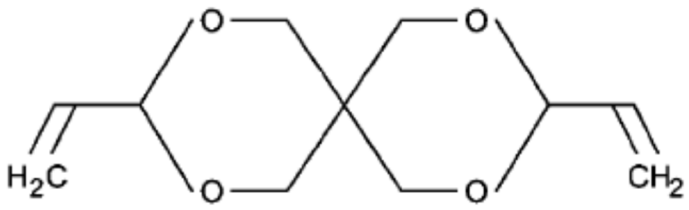

O
O
O
O
H2C
CH2

FIG. 1

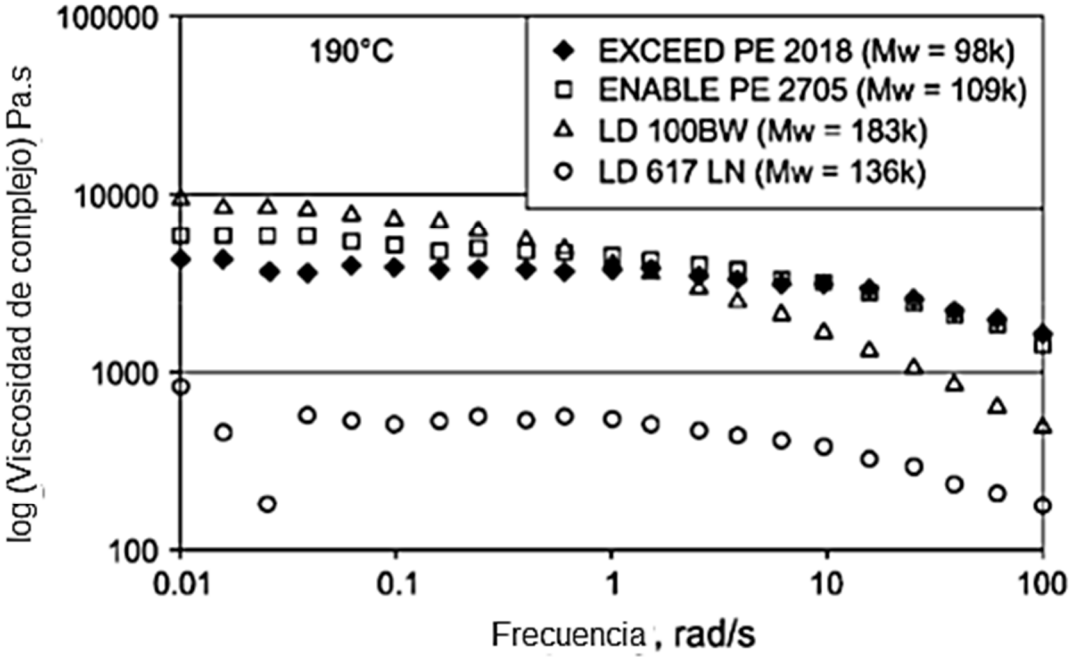

190°C
EXCEED PE 2018 (Mw = 98k)
ENABLE PE 2705 (Mw = 109k)
LD 100BW (Mw = 183k)
LD 617 LN (Mw = 136k)
log (Viscosidad de complejo) Pa.s
100000
10000
1000
100
0.01
0.1
1
10
100
Frecuencia , rad/s

FIG. 2

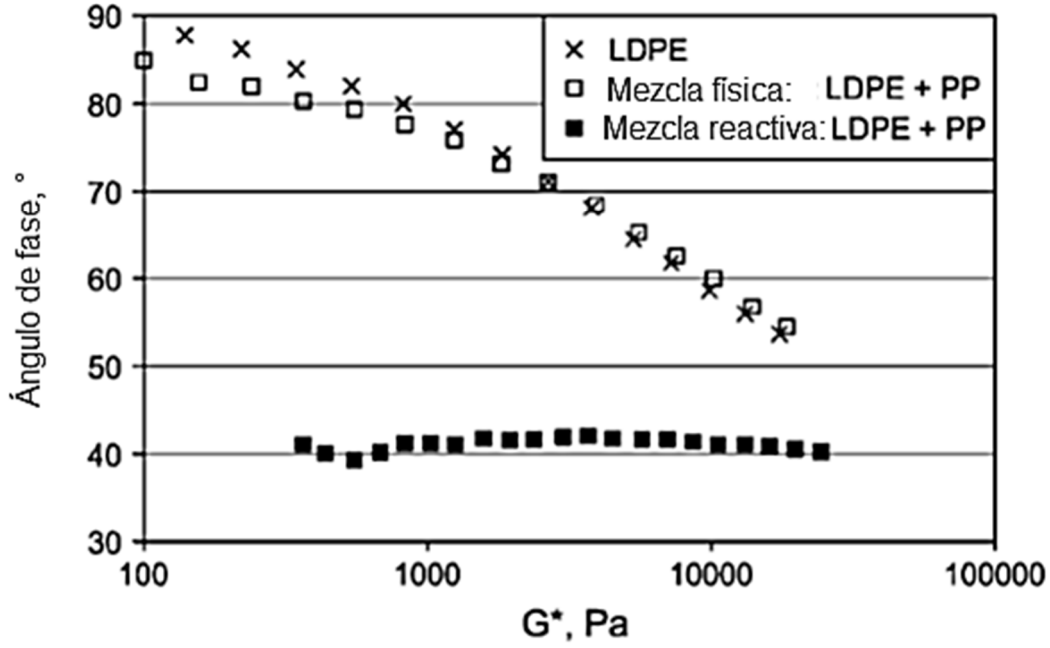

90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase, °
100
1000
10000
100000
G*, Pa
LDPE
Mezcla física: LDPE + PP
Mezcla reactiva: LDPE + PP

FIG. 3

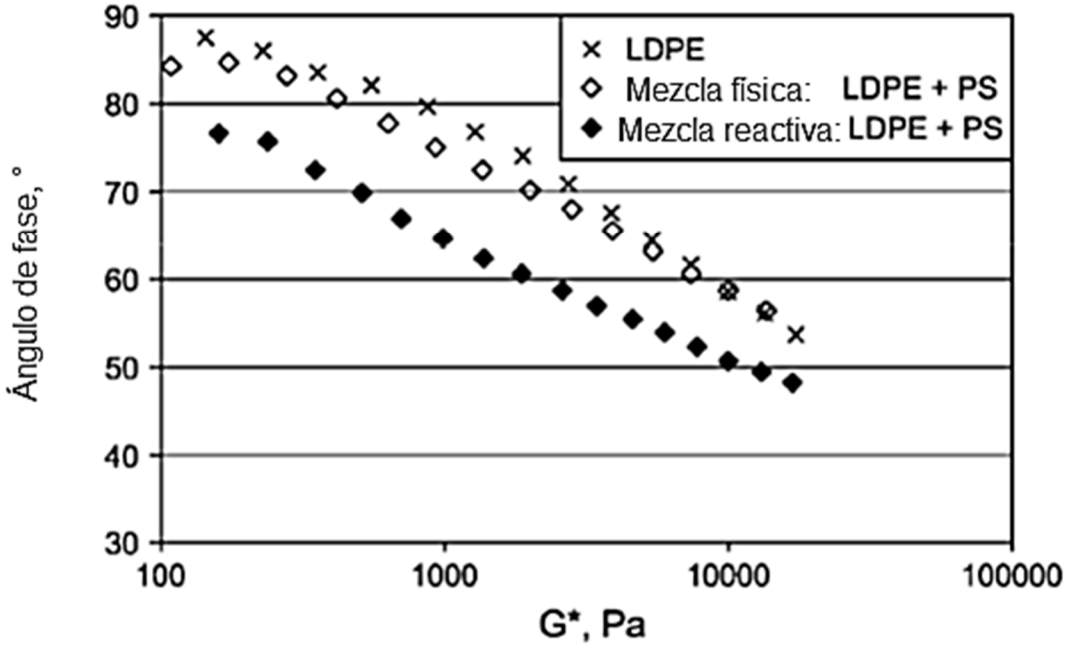

90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase, °
100
1000
10000
100000
G*, Pa
LDPE
Mezcla física: LDPE + PS
Mezcla reactiva: LDPE + PS

FIG. 4

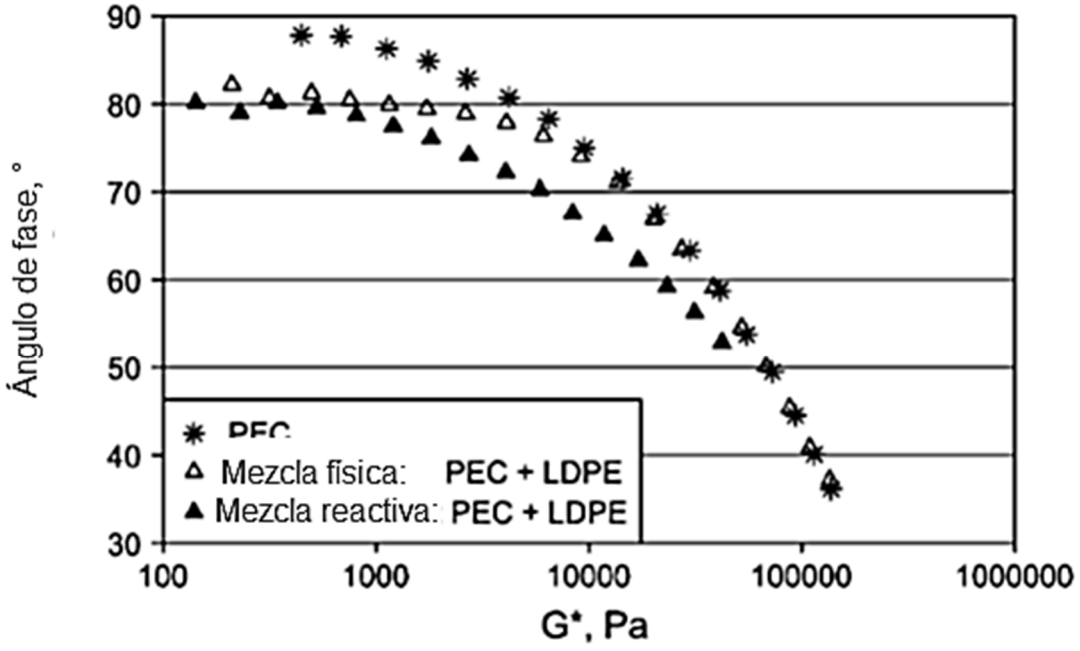

90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase, °
PEC
Mezcla física: PEC + LDPE
Mezcla reactiva: PEC + LDPE
100
1000
10000
100000
1000000
G*, Pa

FIG. 5

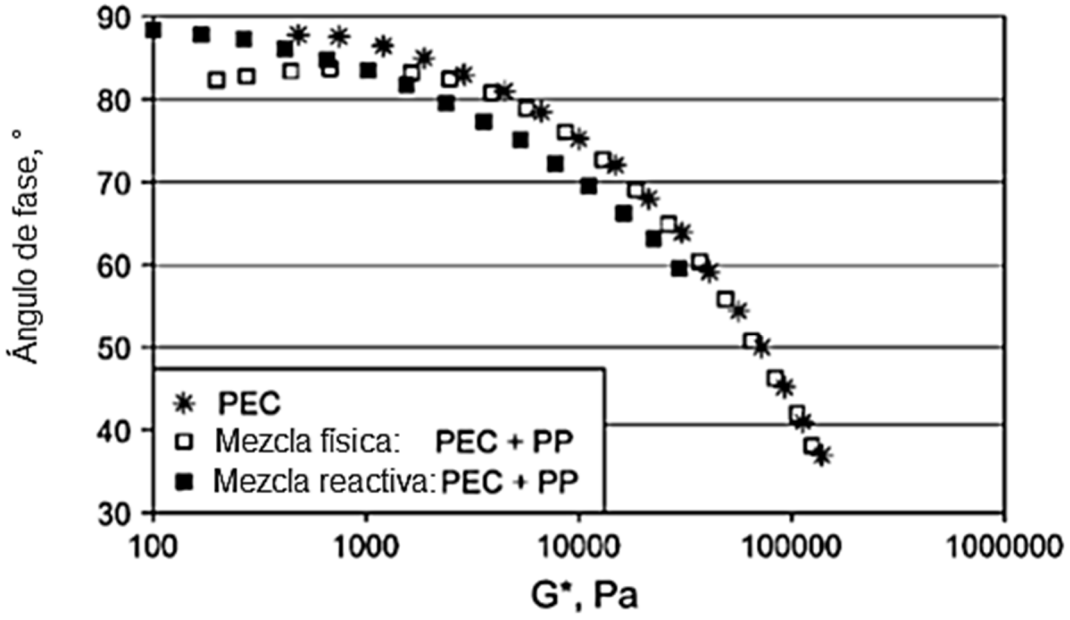

90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase, °
PEC
Mezcla física: PEC + PP
Mezcla reactiva: PEC + PP
100
1000
10000
100000
1000000
G*, Pa

FIG. 6

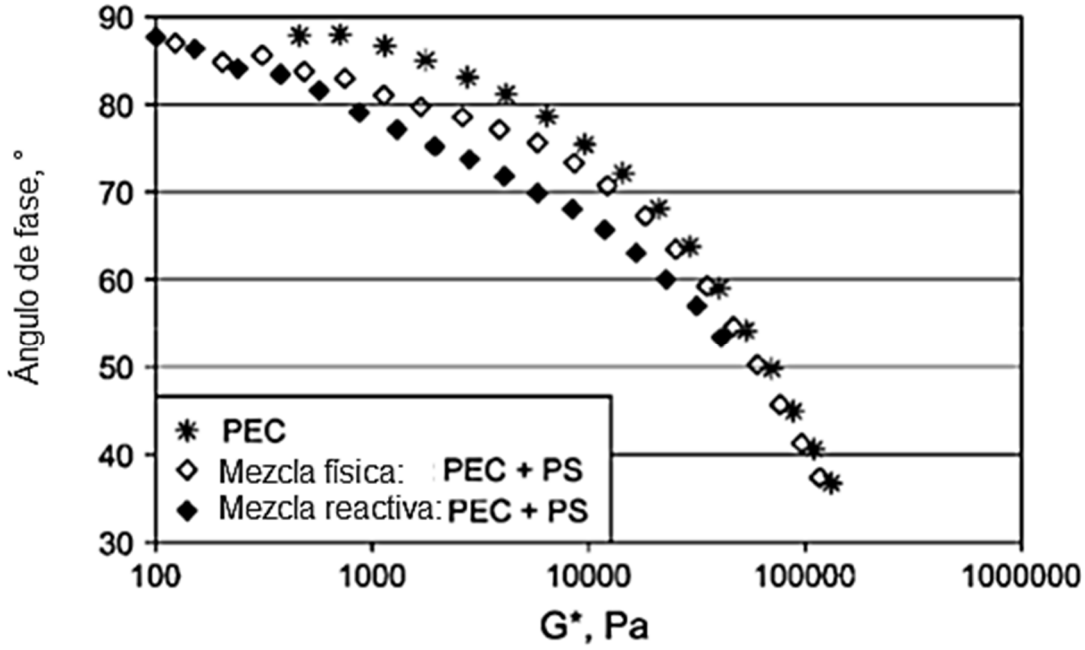

90
80
70
60
50
40
30
Ángulo de fase, °
PEC
Mezcla física: PEC + PS
Mezcla reactiva: PEC + PS
100
1000
10000
100000
1000000
G*, Pa

FIG. 7

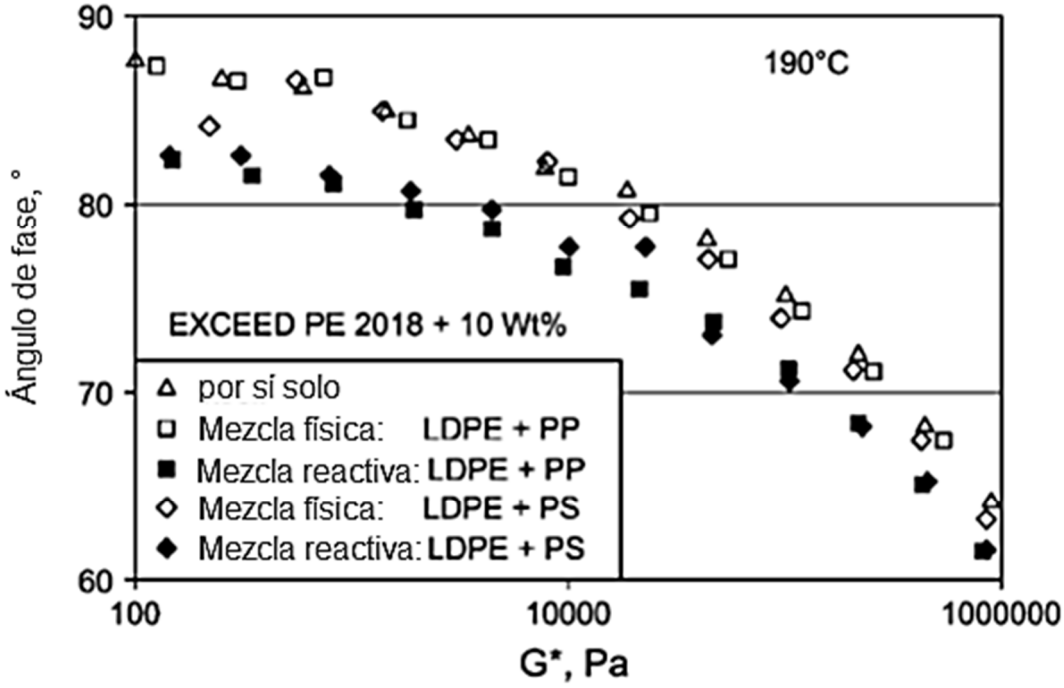

90
80
70
60
Ángulo de fase, °
190°C
EXCEED PE 2018 + 10 Wt%
por sí solo
Mezcla física: LDPE + PP
Mezcla reactiva: LDPE + PP
Mezcla física: LDPE + PS
Mezcla reactiva: LDPE + PS
100
10000
1000000
G*, Pa

FIG. 8

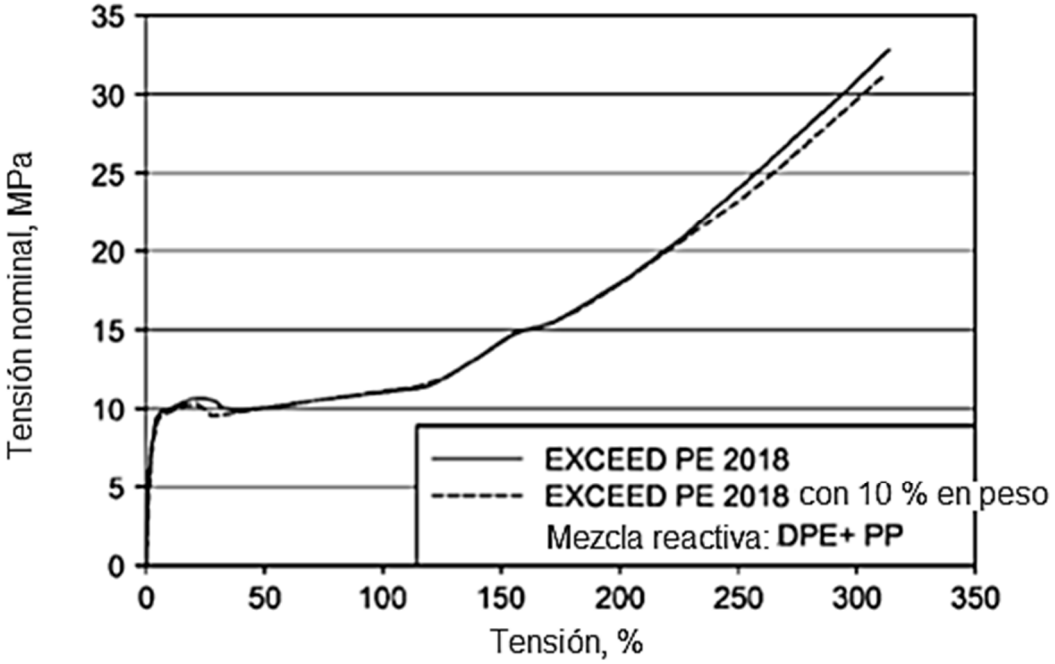

Tensión nominal, MPa
35
30
25
20
15
10
5
0
0
50
100
150
200
250
300
350
Tensión, %
EXCEED PE 2018
EXCEED PE 2018 con 10 % en peso
Mezcla reactiva: DPE+ PP

FIG. 9

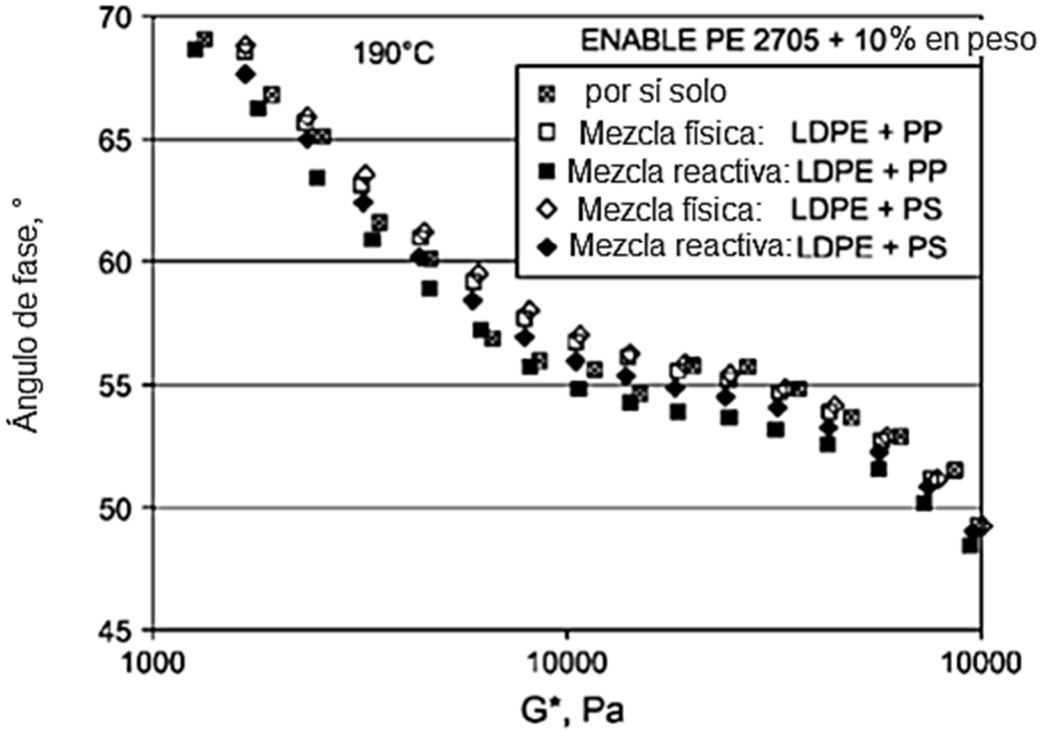

Ángulo de fase, °
70
65
60
55
50
45
1000
10000
10000
G*, Pa
190°C
ENABLE PE 2705 + 10% en peso
por sí solo
Mezcla física: LDPE + PP
Mezcla reactiva: LDPE + PP
Mezcla física: LDPE + PS
Mezcla reactiva: LDPE + PS

FIG. 10

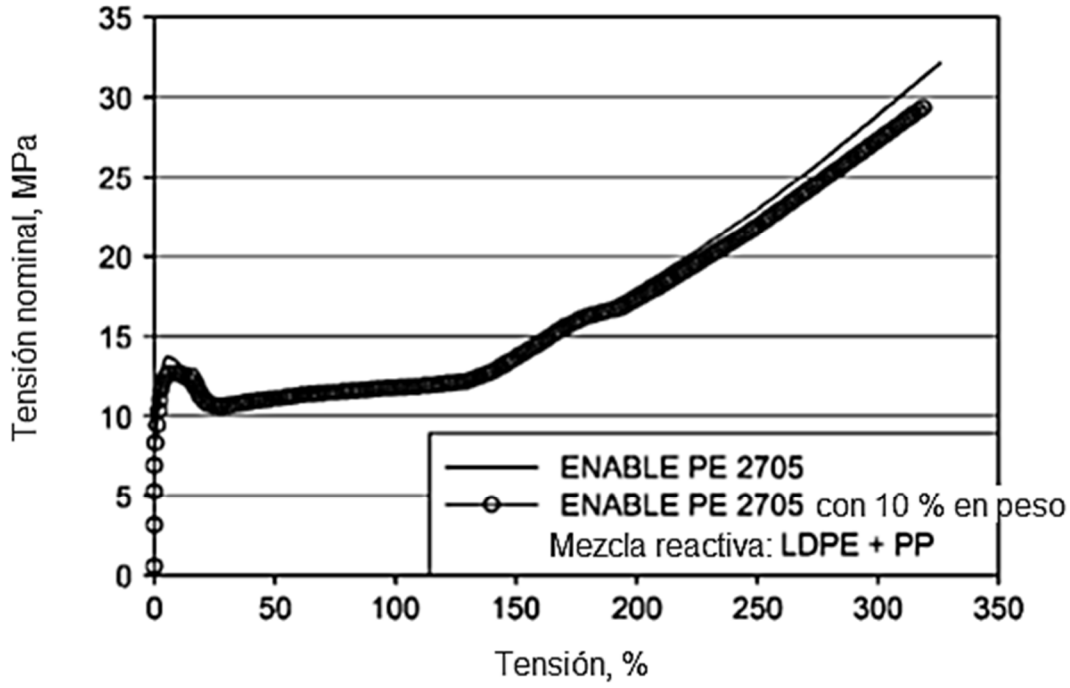

Tensión nominal, MPa
35
30
25
20
15
10
5
0
0
50
100
150
200
250
300
350
Tensión, %
ENABLE PE 2705
ENABLE PE 2705 con 10 % en peso
Mezcla reactiva: LDPE + PP

FIG. 11

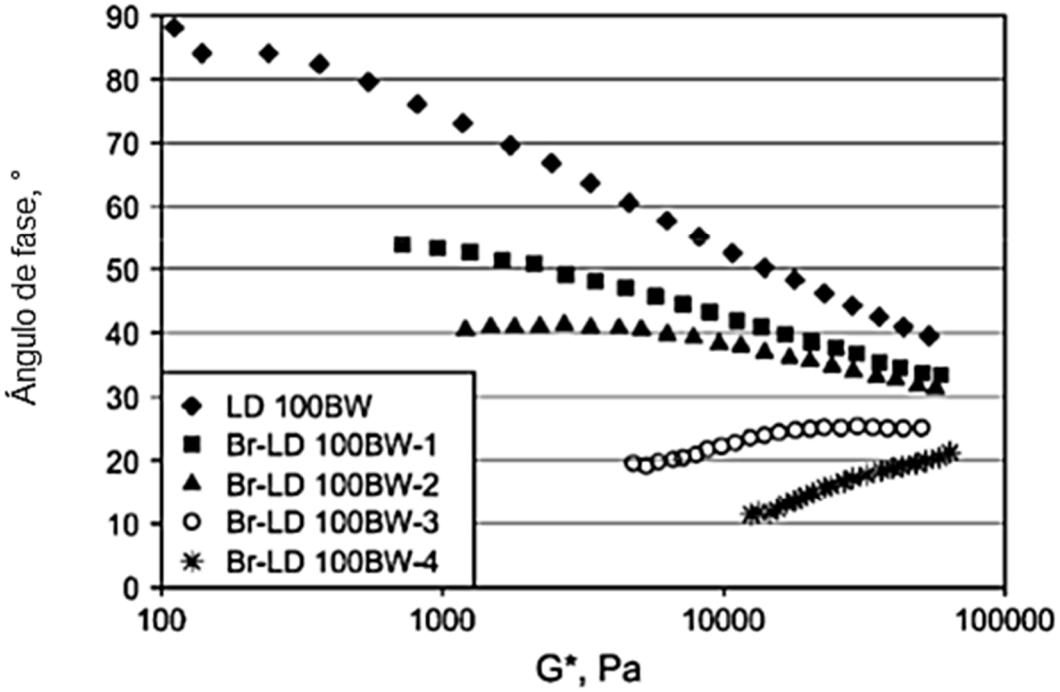

Ángulo de fase, °
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
100
1000
10000
100000
G*, Pa
LD 100BW
Br-LD 100BW-1
Br-LD 100BW-2
Br-LD 100BW-3
Br-LD 100BW-4

FIG. 12

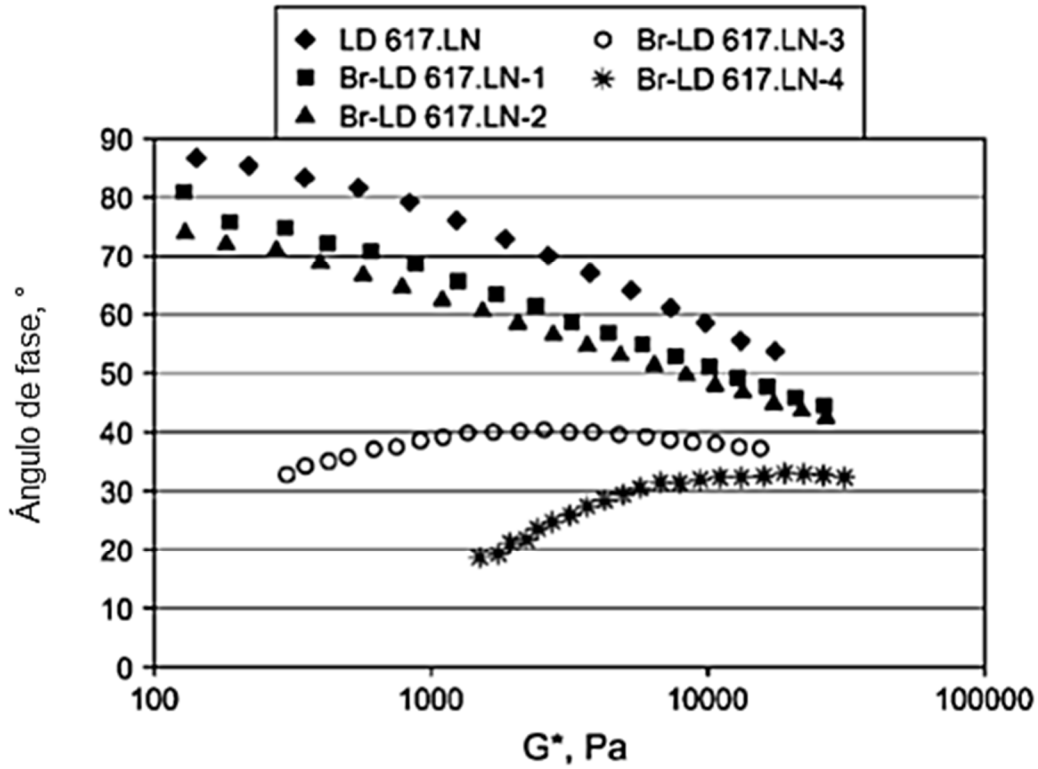

LD 617.LN
Br-LD 617.LN-1
Br-LD 617.LN-2
Br-LD 617.LN-3
Br-LD 617.LN-4
Ángulo de fase, °
G*, Pa
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1000
10000
100000

FIG. 13

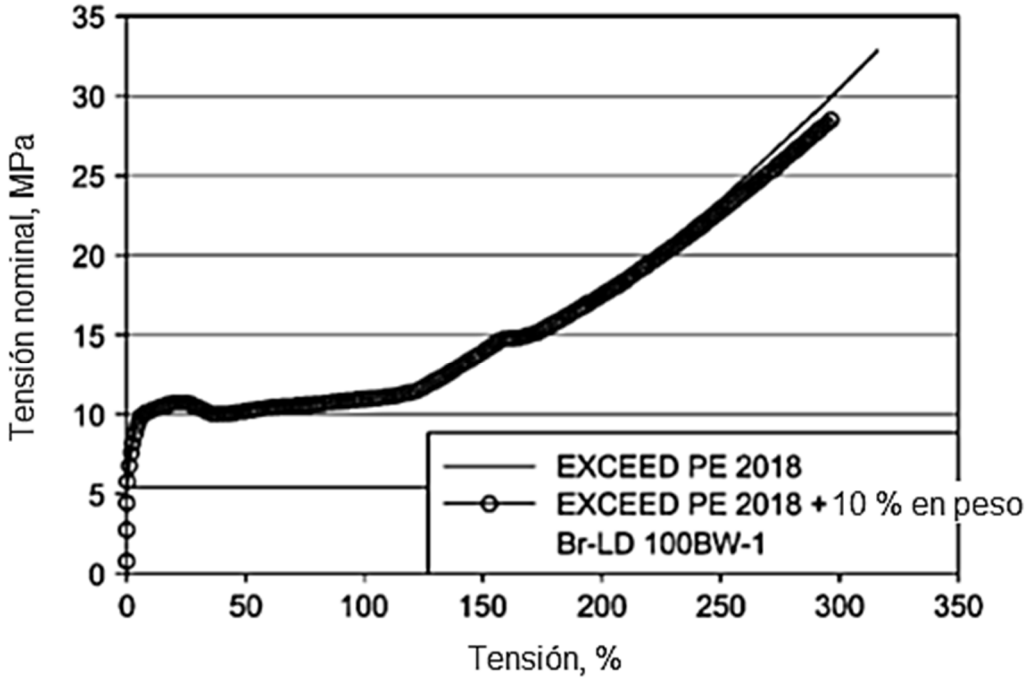

EXCEED PE 2018
EXCEED PE 2018 + 10 % en peso Br-LD 100BW-1
Tensión nominal, MPa
Tensión, %
0
5
10
15
20
25
30
35
0
50
100
150
200
250
300
350

FIG. 14

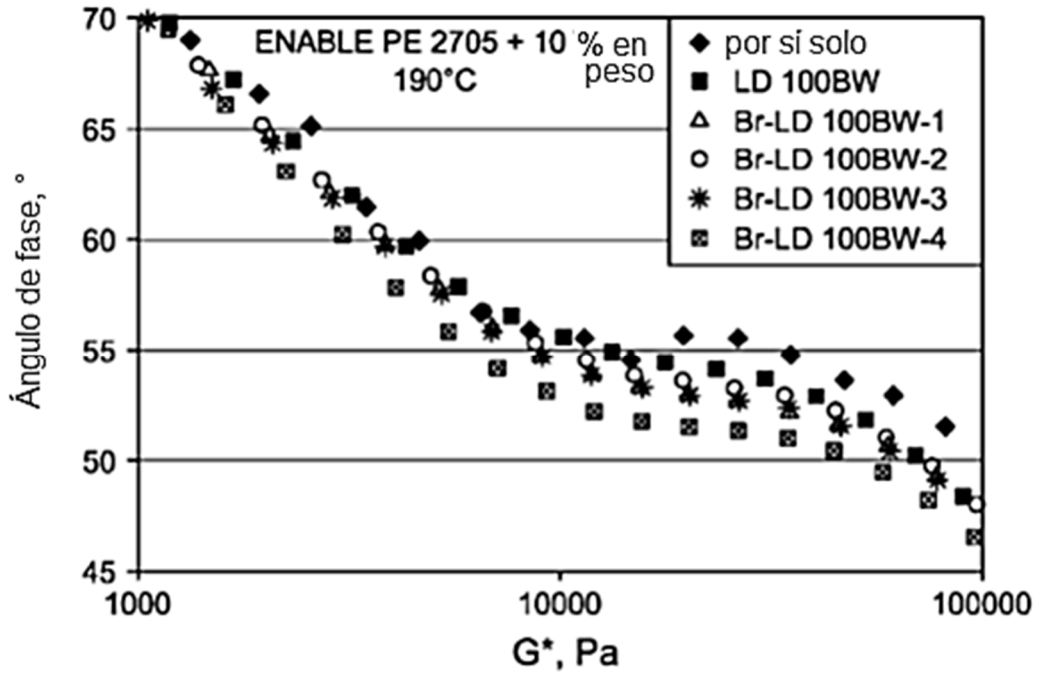

ENABLE PE 2705 + 10 % en peso
190°C
por sí solo
LD 100BW
Br-LD 100BW-1
Br-LD 100BW-2
Br-LD 100BW-3
Br-LD 100BW-4
Ángulo de fase, °
G*, Pa
70
65
60
55
50
45
1000
10000
100000

FIG. 15

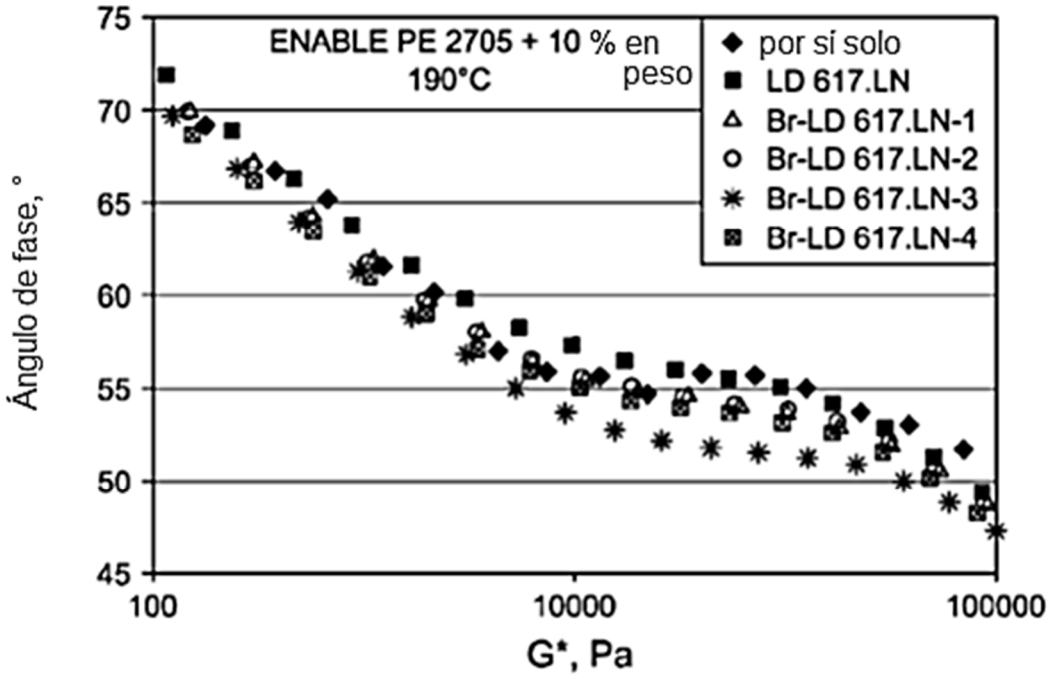

ENABLE PE 2705 + 10 % en peso
190°C
por sí solo
LD 617.LN
Br-LD 617.LN-1
Br-LD 617.LN-2
Br-LD 617.LN-3
Br-LD 617.LN-4
Ángulo de fase, °
G*, Pa
75
70
65
60
55
50
45
100
10000
100000

FIG. 16

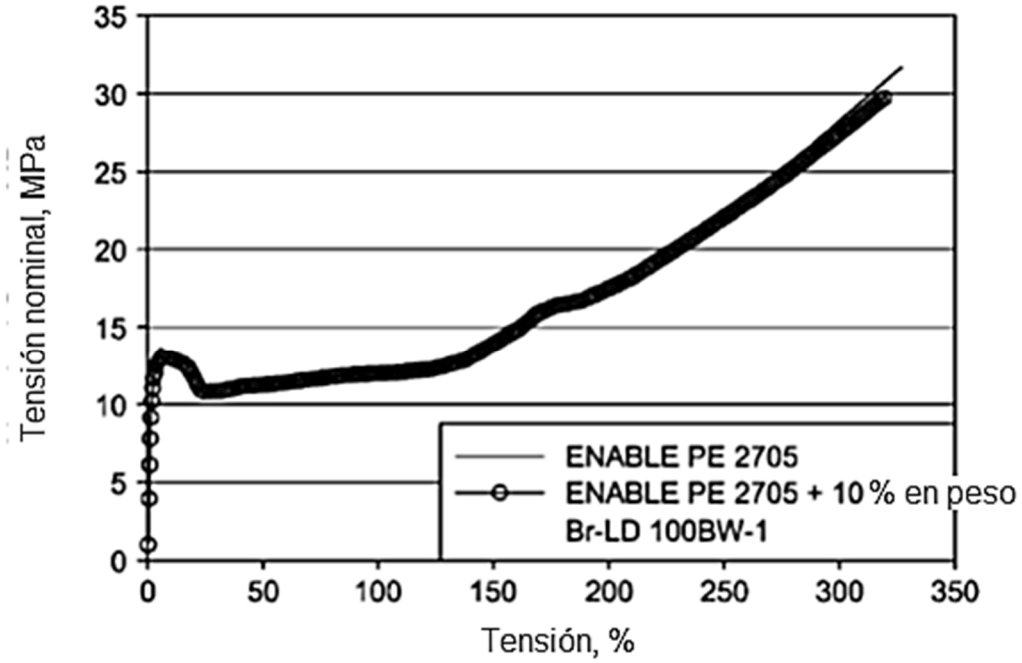

Tensión nominal, MPa
35
30
25
20
15
10
5
0
0
50
100
150
200
250
300
350
Tensión, %
ENABLE PE 2705
ENABLE PE 2705 + 10 % en peso
Br-LD 100BW-1

FIG. 17

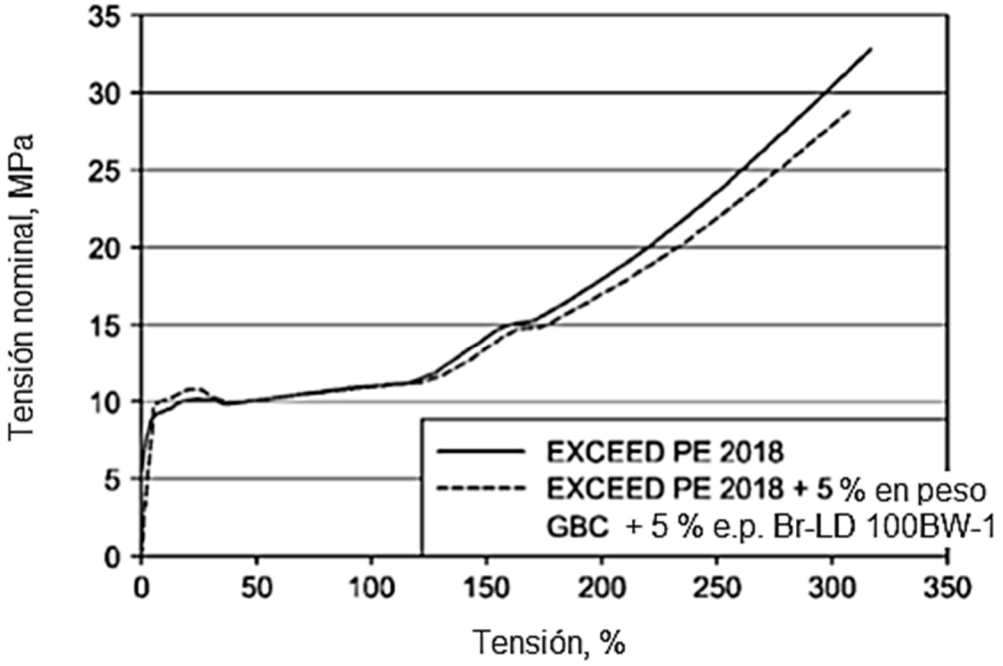

Tensión nominal, MPa
35
30
25
20
15
10
5
0
0
50
100
150
200
250
300
350
Tensión, %
EXCEED PE 2018
EXCEED PE 2018 + 5 % en peso
GBC + 5 % e.p. Br-LD 100BW-1

FIG. 18