

COMPOSICIONES DE POLIOLEFINA CON MEJORADAS PROPIEDADES

MECÁNICAS Y DE BARRERA

ANTECEDENTES

5

Las poliolefinas, tales como polietileno (PE) y polipropileno (PP), pueden usarse para la fabricación de un diverso rango de artículos, que incluyen películas, productos moldeos, espumas, y similares. Las poliolefinas pueden tener
10 características tales como alta procesabilidad, bajo costo de producción, flexibilidad, baja densidad y posibilidad de reciclado. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de las composiciones de poliolefina pueden exhibir diversas respuestas de acuerdo con una cantidad de factores, tales como
15 el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, el contenido y la distribución de uno o más comonómeros, los métodos de procesamiento y factores similares.

Los métodos de fabricación pueden utilizar las limitadas
20 interacciones inter e intramoleculares de las poliolefinas, de modo de capitalizar el alto grado de libertad en el polímero para formar diferentes microestructuras, y modificar el polímero de manera de proporcionar diversos usos en una cantidad de mercados técnicos. Sin embargo, los materiales de
25 poliolefina pueden poseer una cantidad de limitaciones que pueden restringir la aplicación, tales como la sensibilidad a la deformación y degradación en presencia de algunos agentes químicos, y bajas propiedades de barrera para diversos gases y una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC, conforme
30 a sus siglas en inglés). Las limitaciones de las propiedades pueden obstaculizar el uso de materiales de poliolefina en la

producción de artículos que requieren baja permeabilidad a gases y solventes, tales como envases para productos alimenticios, agentes químicos, agroquímicos, tanques se combustible, cañerías de agua y gas y geomembranas.

5

Si bien las poliolefinas se utilizan en aplicaciones industriales debido a las características favorables tales como alta procesabilidad, bajo costo de producción, flexibilidad, baja densidad y facilidad de reciclado, las composiciones de poliolefina pueden tener limitaciones físicas, tales como la sensibilidad al agrietamiento por estrés ambiental (ESC, conforme a sus siglas en inglés) y el acelerado crecimiento lento de grietas (SCG, conforme a sus siglas en inglés), que pueden producirse debajo del límite de cedencia del material cuando es sometido a la tensión mecánica prolongada. Los materiales de poliolefina además pueden exhibir sensibilidad a ciertos grupos de sustancias químicas, lo que puede conducir a la deformación y degradación. En consecuencia, las sensibilidades químicas y las limitaciones físicas pueden restringir el éxito en el reemplazo de otros materiales convencionales de la industria, tales como acero y vidrio, con materiales de poliolefina, ya que la durabilidad del material es insuficiente para evitar el daño químico y el derrame.

25 Convencionalmente, los métodos para alterar la naturaleza química de la composición polimérica pueden incluir la modificación de la técnica de síntesis del polímero o la inclusión de uno o más comonómeros. Sin embargo, la modificación de una poliolefina además puede lograr indeseables efectos secundarios. A modo de ilustración, el aumento del peso molecular de una poliolefina puede producir cambios en el SCG

y ESC, aunque también puede aumentar la viscosidad, lo que puede limitar la procesabilidad y moldeabilidad de la composición polimérica.

5 Otras estrategias pueden abarcar la inclusión de un comonómero y/o poliolefinas de combinación con otras clases de polímeros y aditivos, a fin de conferir diversos atributos físicos y químicos. Por ejemplo, las poliolefinas pueden ser copolimerizadas con alfa-olefinas que tienen un módulo elástico
10 menor, lo que produce un considerable incremento en la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR, conforme a sus siglas en inglés) y en la resistencia al impacto, pero afecta adversamente la rigidez del polímero.

15 Sin embargo, el uso de alfa-olefinas puede tener limitada eficacia, ya que, mientras que la incorporación de comonómeros de alfa-olefina debe producirse en la fracción de alto peso molecular a fin de afectar ESC y la resistencia al impacto, muchos sistemas catalizadores populares tienen una baja
20 probabilidad de insertar alfa-olefinas en la fracción de alto peso molecular, un factor importante en la formación de "moléculas de unión" entre las cadenas de una poliolefina circundante, que son responsables de transferir el estrés entre las regiones cristalinas, y en consecuencia, son responsables
25 de importantes propiedades mecánicas. El resultado final es la producción de una composición polimérica que tiene reducida rigidez estructural. Se observa además que, si bien los avances han desarrollado catalizadores que incrementan la probabilidad de desplazar la incorporación de un comonómero al más alto
30 rango de peso molecular, y que pueden usarse múltiples reactores para dirigirse a estas limitaciones, dichas

modificaciones son alternativas costosas, y no enteramente eficaces en el balance de la resistencia al impacto y ESC sin afectar negativamente la rigidez.

5 La modificación de polímeros por mezcla puede variar la naturaleza química de la composición, lo que resulta en cambios en las propiedades físicas generales del material. Los cambios en el material introducidos por la mezcla de polímeros pueden ser impredecibles; sin embargo, y de acuerdo con la naturaleza
10 de los polímeros y aditivos incorporados, los cambios resultantes pueden ser desiguales, y algunos atributos del material pueden ser mejorados, mientras que otros exhiben déficits notables. La incorporación de una segunda fase en el polímero de matriz, que por lo general tiene una naturaleza
15 química diferente, puede aumentar la resistencia al impacto y la resistencia a ESC, en algunos casos. Sin embargo, como la estrategia de copolimerización, las mezclas de polímeros son a menudo acompañadas por una marcada pérdida de la rigidez, ya que los materiales combinados pueden tener menor módulo
20 elástico que la poliolefina de matriz.

Por consiguiente, existe una necesidad continua de desarrollos en las composiciones de poliolefina de modo de tener incrementos en la resistencia al agrietamiento por estrés
25 ambiental, mientras que, a la vez, se equilibran las propiedades mecánicas del polímero. Además, existe una necesidad continua de desarrollar composiciones de poliolefina que tengan buenas propiedades de barrera a diversos gases y compuestos orgánicos volátiles.

Esta síntesis se proporciona a fin de presentar una selección de conceptos que se describen adicionalmente a continuación en la descripción detallada. Esta síntesis no
5 tiene la intención de identificar rasgos claves o esenciales del objeto del asunto reivindicado, ni tiene la intención de ser usada como una ayuda en la limitación del alcance del objeto del asunto reivindicado.

10 En un aspecto, las formas de realización de la presente divulgación se dirigen a composiciones poliméricas que pueden incluir una matriz de polímero que contiene una poliolefina, una o más partículas de polímero dispersadas en la matriz de polímero, donde una o más partículas de polímero incluyen un
15 polímero polar selectivamente entrecruzado con un agente de entrecruzamiento, y donde una o más partículas de polímero tienen un tamaño de partícula promedio de hasta 200 μm .

En otro aspecto, las formas de realización de la presente
20 divulgación se dirigen a procesos para la preparación de una composición polimérica, que pueden incluir la mezcla de una poliolefina, un polímero polar y un agente de entrecruzamiento; y el entrecruzamiento selectivo del polímero polar con el agente de entrecruzamiento en presencia de la poliolefina.

25

En otro aspecto, las formas de realización de la presente divulgación se dirigen a métodos que pueden incluir el incremento de la resistencia al agrietado por estrés de una poliolefina mediante la mezcla un polímero polar con una
30 poliolefina; y el entrecruzamiento selectivo del polímero polar en presencia de la poliolefina con un agente de

entrecruzamiento para formar partículas de polímeros polares entrecruzados dispersadas en la poliolefina.

Otros aspectos y ventajas de la divulgación serán evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIGS. 1 y 2 son micrografías electrónicas de barrido (SEM, conforme a sus siglas en inglés), antes y después de la ebullición, respectivamente, de una muestra comparativa de poliolefina que contiene un polímero polar no entrecruzado de acuerdo con formas de realización de la presente divulgación.

FIGS. 3-5 son SEM de composiciones poliméricas que contienen poliolefina y polímero polar entrecruzado de acuerdo con formas de realización de la presente divulgación.

FIG. 6 es una representación gráfica que representa el cambio en la resistencia al agrietado por estrés ambiental (ESCR) como una función del contenido de polivinil alcohol (PVOH) de acuerdo con formas de realización de la presente divulgación.

FIG. 7 es una representación gráfica que representa el índice de balance de propiedades (PBI, conforme a sus siglas en inglés) para una cantidad de composiciones poliméricas generadas de acuerdo con formas de realización de la presente divulgación.

FIG. 8 es una representación gráfica que representa los cambios en el PBI para composiciones poliméricas generadas de acuerdo con formas de realización de la presente divulgación.

FIG. 9 es una representación gráfica que representa los cambios relativos en PBI para muestras seleccionadas de composiciones poliméricas generadas de acuerdo con formas de realización de la presente divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las formas de realización de la presente divulgación se dirigen a composiciones poliméricas que contienen una mezcla de poliolefina y partículas de polímero polar. En una o más formas de realización, la composición polimérica puede incluir una fase de polímero de matriz que contiene poliolefina y una o más partículas de polímero polar dispersadas en la fase de matriz, donde el polímero polar está entrecruzado con un agente de entrecruzamiento que reacciona de manera selectiva con grupos funcionales presentes en el polímero polar constituyente. En algunas formas de realización, los entrecruces generados en las partículas de polímero polar por el agente de entrecruzamiento pueden crear cambios estructurales y/o morfológicos que producen una composición polimérica que exhibe significativamente mejoradas características físicas y químicas en comparación con una composición de referencia que contiene solamente la respectiva poliolefina. Por ejemplo, las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden exhibir ganancias en la resistencia al agrietado por estrés ambiental, y a la vez, mantener un balance de propiedades mecánicas, y pueden

además conferir mejoradas propiedades de barrera a gases y líquidos.

En una o más formas de realización, las poliolefinas
5 pueden ser combinadas con un polímero polar a fin de ajustar diversas propiedades físicas y químicas de la composición final. Específicamente, en una o más formas de realización, las propiedades físicas y químicas de las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden ser
10 modificadas mediante la combinación de la poliolefina con un polímero polar que tiene uno o más grupos funcionales que reaccionan selectivamente con agentes de entrecruzamiento, donde el entrecruzamiento se produce después o mientras que la poliolefina y el polímero polar se combinan entre sí, en
15 presencia de la poliolefina, pero sin reaccionar con ella. En algunas formas de realización, en la composición polimérica combinada, el polímero polar puede presentarse en la forma de partículas dimensionadas que tienen dimensiones, tales como inferiores a 200 μm , adecuadas para aplicaciones de uso final.
20 Por lo tanto, en la composición polimérica combinada, las partículas de polímero polar pueden dispersarse dentro de una fase de matriz de poliolefina. Opcionalmente, puede agregarse una poliolefina funcionalizada como un agente de compatibilización, además de otros aditivos. Los procesos para
25 la fabricación de composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden incluir diversos métodos de combinación, tal como una solubilización, emulsión, suspensión o extrusión.

30 En algunas formas de realización, el polímero polar dentro de la composición polimérica puede ser entrecruzado por un

agente de entrecruzamiento a fin de generar materiales
particulados que contienen uniones covalentes intrapartícula
entre las cadenas de polímero polar constituyente. De acuerdo
con la proximidad relativa de las partículas de polímero polar
5 adyacentes (y de la concentración), se reconoce que puede
presentarse además la formación de uniones covalentes
interpartícula. Las partículas de polímero polar entrecruzado
pueden crear cambios en las propiedades físicas y
fisicoquímicas, que abarcan incrementos en ESCR, incrementos
10 en la barrera al oxígeno y los compuestos orgánicos volátiles
(VOC), y mejoramiento en el balance de propiedades mecánicas
de rigidez/resistencia al impacto, en relación con las
propiedades de las poliolefinas puras (no modificadas o
combinadas). El balance en las propiedades puede ser expresado
15 a través de un índice de balance de propiedades, que considera
la combinación del módulo de flexión, la resistencia al impacto
y ESCR, descriptos en mayor detalle a continuación. El índice
de balance de propiedades puede ser normalizado contra una
poliolefina de referencia (sin el polímero polar, etc.), y
20 convenientemente, las composiciones poliméricas de la presente
divulgación pueden lograr un índice de balance de propiedades
normalizado que varía de alrededor de 1,5 a 10, o de 3 a 6, en
formas de realización más particulares.

En una o más formas de realización, las composiciones
25 poliméricas pueden usarse en la fabricación de artículos que
incluyen envases rígidos y flexibles para productos
alimenticios, productos químicos, agroquímicos, tanques de
combustible, cañerías de agua y gas, geomembranas, y similares.

30 Poliolefina.

La poliolefina de acuerdo con la presente divulgación puede formar una matriz de polímero que rodea otros componentes en la composición polimérica, tales como partículas de polímero polar y otros aditivos. En una o más formas de realización, las poliolefinas incluyen polímeros producidos a partir de monómeros insaturados (olefinas o "alquenos") con la fórmula química general de C_nH_{2n} . En algunas formas de realización, las poliolefinas pueden incluir homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y una o más alfa-olefinas C3-C20, homopolímeros de propileno, polímeros de propileno heterofásicos, copolímeros de propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno y C4-C20 alfa-olefinas, terpolímeros de olefinas y polímeros de orden superior, y combinaciones obtenidas de la mezcla de uno o más de estos polímeros y/o copolímeros.

En una o más formas de realización, las composiciones poliméricas pueden contener un porcentaje en peso de la composición total (% en peso) de poliolefina que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso, 60% en peso, 75% en peso y 85% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 60% en peso, 75% en peso, 80% en peso, 90% en peso, 95% en peso, 99,5% en peso, 99,75% en peso y 99,9% en peso, donde puede usarse cualquier límite inferior con cualquier límite superior.

Polímeros polares.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden incluir uno o más polímeros polares que se combinan con una poliolefina y, adicionalmente, pueden ser

entrecruzados por uno o más agentes de entrecruzamiento. De acuerdo con esta solicitud, se entiende que un "polímero polar" significa cualquier polímero que contiene hidroxilo, ácido carboxílico, carboxilato, éster, éter, acetato, amida, amina, epoxi, imida, imina, sulfona, fosfono, y sus derivados, como grupos funcionales, entre otros. El polímero polar puede ser selectivamente entrecruzado por un agente de entrecruzamiento apropiado, donde el entrecruzamiento selectivo puede producirse entre los grupos funcionales mediante la reacción con un agente de entrecruzamiento adecuado en presencia de poliolefinas, aditivos y otros materiales. Por lo tanto, el agente de entrecruzamiento se selecciona de manera de reaccionar con el polímero polar, pero sin exhibir reactividad hacia (o teniendo mínima reactividad hacia) la poliolefina (que incluye cualquier poliolefina funcionalizada presente como un agente de compatibilización, como se describe a continuación). En algunas formas de realización, los polímeros polares incluyen polivinil alcohol (PVOH), copolímero de etileno vinil alcohol (EVOH), copolímero de etileno vinil acetato (EVA) y sus mezclas.

Uno o más polímeros polares de acuerdo con la presente divulgación pueden ser producidos mediante la hidrólisis de un polivinil éster, de manera de producir grupos hidroxilo libre sobre el espinazo del polímero. A modo de ejemplo, los polímeros polares producidos a través de la hidrólisis pueden incluir polivinil alcohol generado a partir de la hidrólisis de polivinil acetato. El grado de hidrólisis para un polímero hidrolizado para producir un polímero polar puede encontrarse dentro del rango de 30% a 100%, en algunas formas de realización, y entre 70% y 99% en algunas formas de realización.

Los polímeros polares de acuerdo con la presente divulgación pueden tener un peso molecular promedio en peso en el rango de 5000 g/mol a 300.000 g/mol, en algunas formas de realización, y entre 10.000 g/mol y 180.000 g/mol, en algunas formas de realización.

En una o más formas de realización, el polímero polar de acuerdo con la presente divulgación puede formar una fase distinta dentro de la composición polimérica, que puede encontrarse en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio inferior a 200 μm . Las determinaciones de tamaño de partícula pueden efectuarse, en algunas formas de realización, usando técnicas SEM, luego de la combinación con una poliolefina. Las partículas de polímero polar de acuerdo con la presente divulgación pueden tener un tamaño de partícula promedio que tiene un límite inferior seleccionado de 0,01 μm , 0,5 μm , 1 μm y 5 μm , y un límite superior seleccionado de 10 μm , 20 μm , 30 μm , 50 μm y 200 μm , donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior.

En una o más formas de realización, las composiciones poliméricas pueden contener un porcentaje en peso de la composición total (% en peso) de polímero polar que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,1% en peso, 0,25% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso, 2% en peso, 5% en peso, 10% en peso, 15% en peso y 25% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 5% en peso, 10% en peso, 15% en peso, 25% en peso, 50% en peso, 60% en peso y 70% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior.

Poliolefina funcionalizada.

En algunas formas de realización, pueden agregarse agentes
5 de compatibilización tales como poliolefinas funcionalizadas,
a fin de modificar las interacciones entre la poliolefina y el
polímero polar. De acuerdo con esta solicitud, se entiende que
la "poliolefina funcionalizada" (o el agente de
compatibilización) significa cualquier poliolefina que ha
10 tenido su composición química alterada mediante el injerto o
la copolimerización, u otro proceso químico, usando reactivos
de funcionalización polares. Las poliolefinas funcionalizadas
de acuerdo con la presente divulgación incluyen poliolefinas
funcionalizadas con anhídrido maleico, ácido maleico, ácido
15 acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido
itacónico, metacrilato, acrilato, epoxi, silano, ácido
succínico, anhídrido succínico, ionómeros, y sus derivados, o
cualquier otro comonómero polar, y sus mezclas, producidas en
un reactor o mediante injerto.

20

En una o más formas de realización, las composiciones
poliméricas pueden contener un porcentaje en peso de la
composición total (% en peso) de poliolefina funcionalizada
que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,1% en
25 peso, 0,5% en peso, 1% en peso y 5% en peso, a un límite
superior seleccionado de uno de 5% en peso, 7,5% en peso, 10%
en peso y 15% en peso, donde cualquier límite inferior puede
usarse con cualquier límite superior.

30

Agente de entrecruzamiento.

En una o más formas de realización, un agente de entrecruzamiento puede usarse para entrecruzar una fase de polímero seleccionada, en una composición polimérica. De acuerdo con esta solicitud, se entiende que un "agente de entrecruzamiento" significa cualquier sustancia química bi- o multifuncional capaz de reaccionar selectivamente con los grupos polares de un polímero, de manera de formar entrecruces entre las cadenas de polímero constituyente, y dentro de ellas. De acuerdo con esta solicitud, los términos "selectivo/a" o "selectivamente", usados solos o en conjunto con "entrecruzamiento" o "entrecruzado", se usan para especificar que el agente de entrecruzamiento reacciona exclusivamente con el polímero polar, o que el agente de entrecruzamiento reacciona con el polímero polar a un grado sustancialmente mayor (98% o más, por ejemplo) que con respecto al polímero de poliolefina.

En una o más formas de realización, los agentes de entrecruzamiento de acuerdo con la presente divulgación pueden incluir cadenas de carbono lineales, ramificadas, saturadas e insaturadas, que contienen grupos funcionales que reaccionan con grupos funcionales de contraparte presentes en el espinazo y los términos de un polímero polar incorporado en una composición polimérica. En algunas formas de realización, los agentes de entrecruzamiento pueden agregarse a una combinación de polímero premezclada que contiene una poliolefina y partículas de polímero polar, a fin de entrecruzar el polímero polar en presencia de la poliolefina. Luego de la adición a la combinación de polímero premezclada, un agente de entrecruzamiento puede reaccionar con el polímero polar dentro de las partículas, de modo de crear entrecruces intrapartícula entre las cadenas del polímero polar. Los agentes de

entrecruzamiento de acuerdo con la presente divulgación pueden incluir, por ejemplo, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido succínico, anhídrido succínico, aldehído succínico, ácido adípico, anhídrido adípico, anhídrido ftálico y sus ácidos, glutaraldehído, sus derivados y sus mezclas.

En una o más formas de realización, los agentes de entrecruzamiento pueden agregarse a una combinación usada para formar una composición polimérica en un porcentaje en peso (% en peso) de la combinación que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,001% en peso, 0,01% en peso, 0,05% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso y 2% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 1,5% en peso, 2% en peso, 5% en peso y 10% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior.

Aditivos.

En una o más formas de realización, la composiciones poliméricas de la presente divulgación pueden contener una cantidad de otros aditivos funcionales que modifican diversas propiedades de la composición, tales como antioxidantes, pigmentos, rellenos, refuerzos, agentes promotores de la adhesión, biocidas, agentes blanqueadores, agentes nucleantes, antiestáticos, agentes antibloqueantes, auxiliares de procesamiento, retardantes de llama, plastificantes, estabilizadores de la luz y similares.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden incluir rellenos y aditivos que modifican diversas propiedades físicas y químicas cuando se agregan a la

composición polimérica durante la combinación. En una o más formas de realización, pueden agregarse rellenos y nanorrellenos a una composición polimérica a fin de incrementar las propiedades de barrera del material, al aumentar la vía sinuosa de la matriz de polímero para el pasaje de moléculas de producto de penetración. De acuerdo con esta solicitud, "nanorrelleno" se define como cualquier sustancia inorgánica con por lo menos una dimensión de escala nanométrica. La composición polimérica de acuerdo con la presente divulgación puede cargarse con un relleno y/o nanorrelleno que pueden incluir silsesquioxano oligómero poliédrico (POSS, conforme a sus siglas en inglés), arcillas, nanoarcillas, partículas de sílice, nanosílice, nanocarbonato de calcio, partículas y nanopartículas de óxido metálico, partículas y nanopartículas de sales inorgánicas, y sus mezclas.

Los rellenos y/o nanorellenos de acuerdo con la presente divulgación pueden incorporarse en una composición polimérica en un porcentaje en peso (% en peso) que varía de 0,001% en peso a 5% en peso, en algunas formas de realización, y de 0,1% en peso a 2% en peso, en algunas formas de realización.

En una o más formas de realización, las composiciones poliméricas pueden contener un porcentaje en peso de la composición total (% en peso) de uno o más aditivos, que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,001% en peso, 0,01% en peso, 0,05% en peso, 0,5% en peso y 1% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 1,5% en peso, 2% en peso, 5% en peso, y 7% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden formularse como un "lote madre", en el cual la composición polimérica contiene concentraciones de polímero polar que son altas, en relación con la concentración de polímero polar en una combinación de polímero final para la fabricación o el uso. Por ejemplo, puede formularse una carga de lote madre para el almacenamiento o el transporte, y cuando se desea, puede ser combinado con poliolefina adicional u otros materiales, a fin de producir una composición polimérica final que tiene una concentración de componentes constituyentes que proporciona propiedades físicas y químicas adaptadas a un uso final seleccionado.

Uno o más de los valores de % en peso mencionados con anterioridad con respecto a cada uno de los componentes se refieren, de hecho, a cantidades que pueden usarse para formar dicho lote madre. En una o más formas de realización, una composición polimérica de lote madre puede contener un porcentaje en peso de la composición total (% en peso) de polímero polar entrecruzado que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 10% en peso, 20% en peso 25% en peso, 30% en peso, 40% en peso y 50% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 50% en peso, 60% en peso y 70% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior. De manera similar, un lote madre puede incluir una poliolefina en una cantidad que varía de un límite inferior seleccionado de 30% en peso, 40% en peso y 50% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 50% en peso, 60% en peso, 70% en peso, 75% en peso, 80% en peso y 90% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior. Además se contempla que la poliolefina

funcionalizada puede presentarse en una cantidad que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,1% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso y 5% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 5% en peso, 7,5% en peso, 10% en peso y 15% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior. Pueden incluirse además rellenos u otros aditivos, como se describe con anterioridad.

Tal como se observa, en la composición de lote madre, la composición polimérica contiene concentraciones de polímero polar que son altas en relación con la concentración de polímero polar en una combinación de polímero final para la fabricación o el uso. Por lo tanto, antes del uso para formar un artículo fabricado, la composición de lote madre puede combinarse con una cantidad adicional de poliolefina para llegar a una concentración de polímero polar en la composición final que es menor que la concentración del lote madre. Adicionalmente, cuando se desea formar un artículo fabricado sin el uso de una composición de lote madre, pueden usarse las menores cantidades de polímero polar entrecruzado y más altas cantidades de poliolefina (de los rangos mencionados con anterioridad).

Por ejemplo, una composición polimérica que debe usarse directamente en la fabricación de un artículo fabricado, sin poliolefina adicional agregada, puede contener un porcentaje en peso de la composición total (% en peso) de polímero polar entrecruzado que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,1% en peso, 0,25% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso, 2% en peso y 5% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 5% en peso, 6% en peso, 8% en peso, 10% en peso, 15% en

peso, 25% en peso y 50% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior. De manera similar, dicha composición puede incluir una poliolefina en una cantidad que varía de un límite inferior seleccionado de 50% en peso, 75% en peso, 85% en peso y 90% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 85% en peso, 90% en peso, 95% en peso, 98% en peso, 99% en peso, 99,5% en peso, 99,75% en peso y 99,9% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior. Se contempla además que la poliolefina funcionalizada pueda presentarse en una cantidad que varía de un límite inferior seleccionado de uno de 0,1% en peso, 0,5% en peso, 1% en peso, 2% en peso y 5% en peso, a un límite superior seleccionado de uno de 5% en peso, 7,5% en peso, 10% en peso, donde cualquier límite inferior puede usarse con cualquier límite superior. Pueden incluirse además rellenos u otros aditivos, como se describe anteriormente.

Métodos de preparación de la composición polimérica

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden prepararse por una cantidad de posibles técnicas de formulación y combinación de polímeros, que se describirán en las siguientes secciones.

Solubilización.

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden prepararse a partir de los componentes constituyentes usando una cantidad de técnicas. En una o más formas de realización, un polímero de matriz (y poliolefina funcionalizada, en algunos casos) se solubiliza en un solvente

orgánico adecuado, tal como decalina, 1,2-diclorobenceno, 1,1,1,3,3,3-hexafluor isopropanol, y similares. La mezcla de solvente entonces puede calentarse hasta una temperatura, tal como entre 23°C y 130°C, con agitación. En paralelo, un
5 polímero polar se solubiliza en un solvente orgánico y una temperatura adecuados. A continuación, tanto la solución de polímero de matriz como la solución de polímero polar se mezclan con agitación, y se agrega un agente de entrecruzamiento para entrecruzar de manera selectiva el
10 polímero polar, de modo de formar partículas dispersadas de polímero polar entrecruzado en una matriz de poliolefina.

Extrusión.

En una o más formas de realización, las composiciones
15 poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden prepararse usando la extrusión continua o discontinua. Los métodos pueden utilizar extrusoras de rosca simple, doble o múltiple, que pueden usarse a temperaturas que varían de 100°C a 270°C, en algunas formas de realización, y de 140°C a 230°C,
20 en algunas formas de realización. En algunas formas de realización, las materias primas se agregan a una extrusora, en forma simultánea o sucesiva, en el alimentador principal o secundario, en forma de polvo, gránulos, escamas o dispersión en líquidos como soluciones, emulsiones y suspensiones de uno
25 o más componentes.

Los componentes pueden ser previamente dispersados en procesos anteriores, por ejemplo, usando mezcladoras intensivas. Dentro de un equipamiento de extrusión, los
30 componentes son calentados por intercambio de calor y/o fricción mecánica, se funden las fases, y la dispersión se

produce mediante la deformación del polímero. En algunas formas de realización, uno o más agentes de compatibilización (tales como una poliolefina funcionalizada) entre polímeros de diferentes naturalezas pueden usarse de manera de facilitar y/o refinar la distribución de las fases del polímero y permitir la formación de la morfología de la combinación convencional y/o de la red semicompenetrante en la interfaz entre las fases. El agente de entrecruzamiento puede agregarse en la misma etapa de extrusión, o en una extrusión consecutiva, de acuerdo con la selectividad y la reactividad del sistema.

En una o más formas de realización, los métodos de preparación de las composiciones poliméricas pueden involucrar una sola extrusión o múltiples extrusiones, siguiendo las secuencias de las etapas de preparación de la combinación. La combinación y extrusión además involucran el selectivo entrecruzamiento del polímero polar en la fase dispersada de la composición polimérica por el agente de entrecruzamiento.

Las técnicas de extrusión de acuerdo con la presente divulgación además pueden involucrar la preparación de un concentrado de polímero polar (un lote madre), combinado con un agente de entrecruzamiento, en algunas formas de realización, que luego se combina con otros componentes para producir una composición polimérica de la presente divulgación. En algunas formas de realización, la morfología de un polímero polar entrecruzado puede ser estabilizada por entrecruzamiento cuando se dispersa en una matriz de polímero que contiene poliolefinas, y no depende de subsiguientes procesos para la definición de la morfología.

Las composiciones poliméricas preparadas por extrusión pueden presentarse en la forma de gránulos que son aplicables a diferentes procesos de moldeo, que incluyen procesos seleccionados del moldeo por extrusión, moldeo por inyección, 5 termoformación, extrusión de película moldeada, extrusión de película soplada, espumación, moldeo por extrusión-soplado, ISBM (Moldeo por Soplado de Estiramiento de Inyección), rotomoldeo, pultrusión, y similares, a fin de producir artículos fabricados.

10

EJEMPLOS.

En los siguientes ejemplos, se analizan una cantidad de muestras de polímeros a fin de demostrar los cambios en las 15 propiedades físicas y químicas asociadas con las composiciones poliméricas preparadas de acuerdo con la presente divulgación.

Técnicas de caracterización.

20 Las muestras preparadas se caracterizaron usando una cantidad de técnicas de caracterización de polímeros estandarizadas y a base de laboratorio, descriptas a continuación.

25 Permeabilidad a compuestos orgánicos volátiles (VOC).

Las muestras se prensaron en caliente de acuerdo con ASTM D-4703 en películas de 250 micrones de espesor. Se evaluó la permeabilidad a los VOC generados por una mezcla de tolueno e 30 isooctano en una relación de 1:1 en volumen, por el método de pervaporación usando equipamiento internamente desarrollado.

El sistema de pervaporación incluye una celda que tiene un área de permeabilidad de 45 cm² en la cual se colocó una película de muestra, de modo de separar la celda en dos compartimientos, uno mantenido bajo presión positiva con la alimentación de VOC,
5 y el segundo, bajo vacío. El vapor penetrado se enfrió y se recogió en matraces de Dewar, y se determinó gravimétricamente. Las pruebas de pervaporación se llevaron a cabo a una temperatura de 40°C. Se calcularon los valores de barrera relativos sobre la base de los resultados de permeabilidad para
10 la respectiva referencia de poliolefina no modificada.

En una o más formas de realización, las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden exhibir hasta 60% de incremento en la barrera a los VOC, en
15 comparación con una poliolefina de referencia.

Permeabilidad al oxígeno.

Las muestras se prensaron en caliente en películas de
20 acuerdo con ASTM D-4703, y se determinó el índice de permeabilidad al oxígeno en estado estacionario, de acuerdo con ASTM F-1927 usando equipamiento de prueba del índice de transmisión de oxígeno OX-TRAN® Model MH2/21 de Mocon, Inc., equipado con un sensor colorimétrico. Los valores de barrera
25 relativos se calcularon sobre la base de los resultados de permeabilidad para la respectiva referencia de poliolefina no modificada.

En una o más formas de realización, las composiciones
30 poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden exhibir hasta 60% de incremento en la resistencia de la barrera

al oxígeno, en comparación con una poliolefina de referencia de acuerdo con ASTM F-1927.

Resistencia al agrietado por estrés ambiental (ESCR).

5

Para las pruebas de resistencia al agrietado por estrés ambiental, las formulaciones de muestra se prensaron en caliente en placas de 3 mm de espesor, de acuerdo con ASTM D-4703, a 200°C y bajo presión. Las muestras se mellaron, se
10 doblaron para lograr la deformación, se colocaron en un contenedor de muestras metálico con forma de U de acuerdo con ASTM D-1693, y se colocaron en una solución acuosa que contenía nonilfenol etoxilato (IGEPAL™ CO-630 de Solvay) a un porcentaje en volumen (% vol) de 10% en vol. La falla se determinó como
15 la aparición de cualquier grieta visible a simple vista.

Módulo de flexión.

La rigidez del material proporcionada por el módulo
20 secante a 1% de deformación se determinó en la prueba de resistencia a la flexión de acuerdo con ASTM D-790. Las muestras se prensaron en caliente previamente de acuerdo con ASTM D-4703.

25 Prueba de resistencia al impacto IZOD.

Las muestras se prensaron en caliente de acuerdo con ASTM D-4703 para llevar a cabo la resistencia al impacto IZOD estandarizada por ASTM D-256.

30

Microscopia electrónica de barrido (SEM).

El tamaño de partícula puede determinarse mediante el cálculo de los datos estadísticos pertinentes respecto del tamaño de partícula. En algunas formas de realización, la imagen SEM puede usarse para calcular el tamaño de partícula y desarrollar rangos de tamaño usando el análisis estadístico conocido para polímeros y combinaciones. Las muestras se examinaron usando SEM luego del prensado en calor de las muestras de acuerdo con ASTM D-4703, y del lustre, por crioultramicrotomía. Cuando fue indicado, algunas muestras se sometieron al proceso de extracción de la fase polar (PVOH) mediante el contacto de la muestra con agua hirviendo durante 2 horas. Las muestras se secaron y se sometieron a la metalización con oro. Se obtuvieron las imágenes por FESEM (Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, conforme a sus siglas en inglés, Modelo Inspect F50, de FEI), o por SEM de mesada (Model TM-1000, de Hitachi). El tamaño de cada dominio de polímero polar, o partícula, cuando fue selectivamente entrecruzado por el agente de entrecruzamiento, se mide a partir de estas imágenes usando el programa informático LAS (versión 4.7, de Leica). La calibración se lleva a cabo usando la barra de escala de cada imagen, y los valores medidos son analizados estadísticamente por el programa. El valor promedio y la desviación típica son proporcionados por la medición de, por lo menos, 300 partículas o dominios.

Definición del índice de balance de propiedades.

Los cambios en las propiedades físicas y químicas de las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente

divulgación se caracterizan usando un índice de propiedades que puede usarse para cuantificar los cambios en una respectiva composición polimérica sobre la base de un balance de propiedades mecánicas y de resistencia al agrietamiento por
5 estrés ambiental (ESCR). Los mejoramientos en el módulo de un material, la resistencia al impacto y la ESCR pueden traducirse en el mejor desempeño en diversas aplicaciones. Sin embargo, los mejoramientos en una sola propiedad pueden ser compensadas por las pérdidas en otras propiedades. A fin de cuantificar el
10 desempeño general del material, el producto de las propiedades individuales es monitoreado en los ejemplos que siguen. El "Índice de balance de propiedades" (PBI) se define como se muestra en la Ec. 1, para cuantificar los cambios de propiedades, donde "FM" es el módulo secante de flexión a 1%
15 de deformación, "IR" es la resistencia IZOD al impacto a 23°C, y "ESCR" es la resistencia al agrietado por estrés ambiental.

$$PBI = \frac{FM \times IR \times ESCR}{10^7} \quad (1)$$

20 Definición del índice de balance de propiedades normalizado.

A fin de comparar la magnitud de los cambios de propiedades para diferentes sistemas de polímeros, los valores
25 de PBI se normalizaron de acuerdo con la Ec. 2, donde N_{PBI} es el índice de balance de propiedades normalizado, $PBI_{muestra}$ es el índice de balance de propiedades obtenido para las muestras de esta tecnología de combinación de reacción selectiva, y $PBI_{referencia}$ es el índice de balance de propiedades obtenido para
30 las muestras de referencia, es decir, una composición polimérica que comprende la poliolefina usada en la muestra.

$$N_{PBI} = \frac{PBI_{\text{muestra}}}{PBI_{\text{referencia}}} \tag{2}$$

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la presente divulgación pueden exhibir un N_{PBI} que se encuentra dentro del rango de 1,5 a 10, en algunas formas de realización, y dentro del rango de 3 a 6, en algunas formas de realización.

Composiciones poliméricas de muestra.

Los materiales usados en las formulaciones ejemplares se exponen en la Tabla 1, donde las poliolefinas estudiadas incluyen polietileno de alta densidad (HDPE, conforme a sus siglas en inglés) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, conforme a sus siglas en inglés); los agentes de compatibilización incluyen HDPE funcionalizado con anhídrido maleico (HDPE-MAH) y polietileno de baja densidad funcionalizado con anhídrido maleico (LDPE-MAH); los polímeros polares estudiados incluyen polivinil alcohol (PVOH); y los agentes de entrecruzamiento incluyen anhídrido maleico.

Tabla 1 - Materiales usados en los ejemplos.				
Materiales	IF (g/10min 190 °C, 21.6 kg ASTM-D1238)	Distribución de peso molecular	Densidad (g/cm³) D1505/D792	Observaciones
HDPE 1	0,30	Monomodal	0,95	--
HDPE 2	0,21	Bimodal	0,95	--

HDPE 3	0,34	Bimodal	0,96	--
LLDPE	1,0	Monomodal	0,92	--
HDPE-MAH	4,0	--	0,95	--
LDPE-MAH	8,0	--	0,93	--
Polivinil alcohol (PVOH)	--	--	1,3	Grado de hidrólisis: 99%
Agente de entrecruzamiento	--	--	--	Anhídrido maleico

La Tabla 2 presenta las formulaciones analizadas en los siguientes ejemplos, que incluyen el método de preparación de las composiciones poliméricas, donde el método de preparación se designa “S”, para solubilización, y “E” se refiere a la combinación por extrusión. Las muestras de “referencia” describen composiciones poliméricas que contienen solo poliolefina, sin la adición de polímero polar, agentes de compatibilización y agentes de entrecruzamiento. Las muestras “comparativas” se refieren a las combinaciones simples, que contienen poliolefina, polímero polar y agente de compatibilización, sin la adición del agente de entrecruzamiento. Las formulaciones denotadas “Muestra” son composiciones que contienen mezclas de poliolefina y polímero polar que han sido selectivamente entrecruzadas por un agente de entrecruzamiento. Los valores N_{PBI} , que demuestran el incremento en las propiedades físicas sobre los respectivos polímeros de referencia, se presentan además en la Tabla 2.

Tabla 2 - Formulaciones de muestra						
Muestras	S/E	Resin a base	PVOH (% en peso)	Agente de compatibilizaci ón (% en peso)	Agente de entrecruzamien to (% en peso)	N_{PBI}
Referencia 1-S	S	HDPE 1	0	0	0	1

Referencia 1-E	E	HDPE 1	0	0	0	1
Referencia 2-E	E	LLDPE	0	0	0	1
Referencia 3-E	E	HDPE 2	0	0	0	1
Referencia 4-E	E	HDPE 3	0	0	0	1
Comparativo A-S	S	HDPE 1	5	10	0	–
Comparativo B-E	E	HDPE 1	7	10	0	0,2 8
Comparativo C-E	E	HDPE 1	7	1	0	0,6 2
Muestra 1- A-S	S	HDPE 1	5	10	2	–
Muestra 1- B-E	E	HDPE 1	7	10	3	1,5
Muestra 1- C-S	S	LLDPE	7	10	3	–
Muestra 1- D-E	E	LLDPE	7	10	3	–
Muestra 2- A-E	E	HDPE 1	7	1	3	5,7
Muestra 3- A-E	E	HDPE 1	7	1	0,5	5,7
Muestra 3- B-E	E	HDPE 1	7	1	1	–
Muestra 3- C-E	E	HDPE 1	7	1	1,5	5,7
Muestra 4- B-E	E	HDPE 1	3	1	0,5	3,4
Muestra 4- C-E	E	HDPE 1	5	1	0,5	4,8
Muestra 5- A-E	E	HDPE 2	7	1	0,5	6,5

Muestra 6-	E	HDPE	7	1	0,5	3,4
A-E		3				

Preparación de muestra.

Solubilización.

5

A fin de preparar muestras mediante la solubilización, los polímeros, agente de entrecruzamiento y otros aditivos se combinaron en un solvente orgánico adecuado tal como 1,2-diclorobeneceno o N-metil-2-pirrolidona, seguido de la

10 evaporación de solvente.

Extrusión.

A fin de preparar muestras por extrusión, los polímeros,

15 agentes de entrecruzamiento y aditivos fueron combinados y extruidos en una extrusora de rosca doble compenetrante de corrotación, con un perfil de temperatura que varió de 150 a 230°C, seguido de la miniesferización y el prensado en caliente de películas o placas.

20

Ejemplo 1.

Las muestras se formularon como se describe en la Tabla 2, y se evaluaron usando diversos métodos. Para los propósitos

25 de comparación de los resultados de barrera, los polímeros puros (no modificados y no combinados) se representan como 0% de mejoramiento de barrera, sin ganancias. Las composiciones de referencia y los resultados se muestran en la Tabla 3. Las formulaciones comparativas que contienen una combinación de

30 poliolefina y polímero polar (sin entrecruzamiento) se muestran

en la Tabla 4. Las composiciones poliméricas de muestra también se preparan a partir de una combinación de poliolefina, polímero polar y agente de entrecruzamiento, como se expone en la Tabla 5.

Tabla 3 - Composiciones de referencia y resultados de los análisis.					
Muestras	ASTM- 1927	Método interno	ASTM D- 1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	Barrera para O2 (%)	Barrera para VOC (%)	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Referencia 1-S	-	0	-	-	-
Referencia 1-E	-	0	180	1273	313
Referencia 2-E	0	-	-	-	-
Referencia 3-E	-	-	150	1100	168
Referencia 4-E	-	-	14	1629	159

5

Tabla 4 - Composiciones comparativas y resultados de los análisis.					
Muestras	ASTM- 1927	Método interno	ASTM D- 1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	Barrera para O2 (%)	Barrera para VOC (%)	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Comparativo A-S	-	13	-	-	-
Comparativo B-E	-	2	110	1076	170
Comparativo C-E	-	1	95.7	1282	356

Tabla 5 - Composiciones de muestra y resultados de los análisis.					
Muestras	ASTM-1927	Método interno	ASTM D-1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	Barrera para O2 (%)	Barrera para VOC (%)	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Muestra 1-A-S	-	50	-	-	-
Muestra 1-B-E	-	34	600	1058	168
Muestra 1-C-S	49	-	-	-	-
Muestra 1-D-E	27	-	-	-	-

Por comparación de las Tablas 3 y 4, puede observarse que la simple combinación con PVOH genera ganancias de barrera muy reducidas (Comparativos B-E y A-S), aun cuando se prepara en
 5 solución. Se observa además que la presencia de un agente de compatibilización parece disminuir drásticamente la rigidez de la resina (Comparativo B-E, en comparación con la Referencia 1-E). Con la reducción del contenido de agente de compatibilización (Comparativo C-E), las propiedades mecánicas
 10 permanecen estables con respecto a la Referencia 1-E. Respecto de la ESCR de la muestras, la simple combinación de HDPE con PVOH (Comparativo C-E) genera significativa pérdida en esta propiedad, en comparación con la Referencia 1-E, que es luego mejorada con el uso de un agente de entrecruzamiento (Muestra
 15 3-A-E, de la Tabla 5, por ejemplo).

Con particular referencia a la Tabla 5, se efectuó además una comparación entre muestras preparadas por solubilización (Referencia 1-S, Comparativo A-S, y Muestra 1-A-S) y extrusión
 20 de los componentes en presencia de agente de entrecruzamiento (Referencia 1-E, Comparativo C-E, Y Muestra 3-A-E, por ejemplo). Las muestras preparadas por solubilización y

extrusión parecieron exhibir mejoradas propiedades de barrera, y se observó generalmente que los mayores mejoramientos se asociaron con formulaciones preparadas por solubilización. La Muestra 1-B-E además exhibió una ganancia significativa en la ESCR (600 horas), aun en comparación con la respectiva Referencia 1-E (180 horas).

Ejemplo 2.

En el siguiente ejemplo, la Tabla 6 demuestra una comparación entre muestras con diferentes concentraciones de agente de compatibilización. Por ejemplo, el Comparativo B-E y la Muestra 1-B-E que contiene 10% en peso de agente de compatibilización exhiben independientemente modestos cambios en las propiedades físicas, sobre la Referencia 1-E, pero una clara reducción en la resistencia al impacto, en comparación con otras formulaciones que contienen reducidas cantidades de agente de compatibilización (Comparativo C-E y Muestra 2-A-E, por ejemplo).

Tabla 6 - Composiciones de muestra y resultados de los análisis					
Muestras	ASTM-1927	Método interno	ASTM D-1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	% Barrera para O2	% Barrera para VOC	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C
Referencia 1-E	-	0	180	1273	313
Comparativo C-E	-	1	95.7	1282	356
Comparativo B-E	-	2	110	1076	170
Muestra 1-B-E	-	34	600	1058	168

Muestra 2-A-E	-	-	>1000	1051	356
Muestra 3-A-E	-	-	>1000	1237	303

La Tabla 7 demuestra el efecto de la concentración de agente de entrecruzamiento sobre las propiedades del material. Puede observarse que, con la reducción del contenido de agente de entrecruzamiento, el módulo de la resina incrementa, de modo de retornar, con frecuencia, al mismo nivel de la composición de referencia. Los resultados de las Tablas 6 y 7 muestran que las propiedades de los materiales, y de hecho, el PBI, pueden adaptarse variando la concentración de agente de compatibilización y agente de entrecruzamiento, y en algunas formas de realización, las combinaciones de polímeros de acuerdo con la presente divulgación pueden exhibir un aumento en la ESCR, y a la vez, mantener una rigidez y resistencia al impacto en relación con la respectiva composición de referencia.

15

Tabla 7 - Composiciones de muestra y resultados de los análisis.			
Muestras	ASTM D-1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Muestra 2-A-E	>1000	1051	356
Muestra 3-A-E	>1000	1237	303
Muestra 3-B-E	>1000	1258	304
Muestra 3-C-E	>1000	1272	315

Ejemplo 3.

Se evaluaron muestras seleccionadas, además, por SEM, a fin de analizar la estabilidad de las formulaciones de polímero. Las imágenes SEM para el Comparativo C-E se muestran

20

antes (FIG. 1) y después (FIG. 2) de la exposición a agua hirviendo durante 2 horas, y como se demuestra, el polímero polar PVOH es eliminado de la matriz a través de la exposición a agua hirviendo durante 2 horas. Para muestras que contienen un agente de entrecruzamiento, la FIG. 3 representa la Muestra 1-B-E (con 3% de agente de entrecruzamiento), la FIG. 4 representa la Muestra 3-A-E (con 0,5% de agente de entrecruzamiento), y la FIG. 5 representa la Muestra 3-C-E (con 1,5% de agente de entrecruzamiento), todas, luego de la exposición a agua hirviendo durante 2 horas. Como es demostrado en todas las muestras entrecruzadas, las partículas de polímero polar se tornan no extraíbles luego del entrecruzamiento, como es evidenciado por la menor solubilidad del polímero polar luego de la ebullición.

Ejemplo 4.

En el siguiente ejemplo, se analizó el efecto de la concentración de polímero polar PVOH y agente de entrecruzamiento, en comparación con las formulaciones de Referencia y Comparativa. Los resultados de la prueba analítica se exponen en la Tabla 8.

Tabla 8 - Resultados comparativos variando el contenido de PVOH.			
Muestras	ASTM D-1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Referencia	180	1273	313
1-E			

Comparativ o C-E	95.7	1282	356
Muestra 4- B-E	800	1204	247
Muestra 4- C-E	>1000	1231	280
Muestra 3- A-E	>1000	1337	303

Con particular referencia a la FIG. 6, se demuestra el cambio en la ESCR como una función del contenido de PVOH. Se exponen los resultados comparativos entre polietileno puro y combinaciones con diferentes contenidos de PVOH, con o sin agente de entrecruzamiento, donde los valores porcentuales dentro de las barras indican el contenido de polímero polar PVOH. Como es demostrado, la ESCR para las composiciones poliméricas incrementa con el creciente contenido de PVOH entrecruzado, donde la adición de 3% de PVOH entrecruzado (Muestra 4-B-E) produce un notable incremento en la ESCR sobre la composición de referencia. Para otros contenidos de PVOH, las composiciones poliméricas exhiben un incremento continuo en la ESCR, mientras que retienen los niveles de rigidez (medida por el módulo de flexión) y los niveles de resistencia al impacto, como se indica en la Tabla 8. En contraste, para otras soluciones tecnológicas para mejorar la ESCR hasta los niveles demostrados en la Tabla 8, como el aumento del peso molar de los polímeros o la adición de comonomeros, las composiciones finales muestran una correspondiente disminución en el balance de resistencia al impacto y rigidez.

Con particular referencia a la FIG. 8, se muestra el PBI para cada una de las poliolefinas de referencia HDPE 1, HDPE 2 y HDPE 3. Con respecto a la FIG. 8, se muestra el PBI para

diversas muestras, sobre la base de la Referencia 1-E (HDPE 1 poliolefina) y que contiene concentraciones seleccionadas de polímero polar entrecruzado. Como se demuestra en la FIG. 8, el PBI incrementa en las muestras formuladas con un polímero polar entrecruzado, de modo de indicar un incremento en la ESCR para las muestras, en combinación con sostenidas propiedades mecánicas.

Con particular referencia a la FIG. 9, se presenta un gráfico que muestra una comparación de diferentes tipos de poliolefina, los polímeros de referencia HDPE 1, 2 y 3, con composiciones poliméricas de muestra modificadas con 7% de PVOH, 0,5% de agente de entrecruzamiento y 1% de agente de compatibilización. La FIG. 9 demuestra un N_{PBI} para todos los sistemas de poliolefina estudiados sobre los respectivos polímeros de referencia.

Ejemplo 5.

En este ejemplo, se evalúa la modalidad de la distribución de peso molecular del polietileno. La muestra monomodal Referencia 1-E y la contraparte Muestra 3-A-E que contiene un polímero polar entrecruzado se exponen en comparación con muestras bimodales Referencia 3-E y Referencia 4-E, y las respectivas composiciones Muestra 5-A-E y Muestra 6-A-E que contienen un polímero polar entrecruzado, en la Tabla 9.

Tabla 9 - Resultados comparativos variando el polietileno de alta densidad (monomodal y bimodal).			
Muestras	ASTM D-1693	ASTM D-790	ASTM D-256

	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Referencia 1-E	180	1273	313
Muestra 3- A-E	>1000	1337	303
Referencia 3-E	150	1100	168
Muestra 5- A-E	>1000	1112	163
Referencia 4-E	14	1629	150
Muestra 6- A-E	66	1568	119

Como se demuestra en la Tabla 9, el incremento en la ESCR es relativamente insensible de la modalidad de la distribución de peso molecular, y las composiciones de muestra mantienen propiedades mecánicas similares a aquella de la respectiva composición de referencia. Esto es posible debido al selectivo entrecruzamiento de la fase dispersada, de manera de mantener la matriz de polietileno intacta.

Ejemplo 6.

En el siguiente ejemplo, se evalúa el impacto de la densidad del polímero de referencia sobre las propiedades mecánicas de las composiciones poliméricas. La Referencia 3-E es una poliolefina con una densidad de 0,95 g/cm³, y la Referencia 4-E es una poliolefina con una densidad inicial de 0,96 g/cm³.

Se observa que la modificación selectiva del PVOH por el agente de entrecruzamiento mantiene las propiedades mecánicas de las composiciones poliméricas cercanas a su referencia, con la ventaja de ganancias expresivas en la ESCR para la resina de HDPE 2 en la Referencia 3-E. A pesar de los bajos valores con las composiciones poliméricas a base de HDPE 3, el incremento relativo fue superior a 4X el tiempo de las pruebas de ESCR, que para su resina pura. Los resultados se presentan en la Tabla 10.

10

Tabla 10 - Resultados comparativos variando la densidad del polímero de referencia.			
Muestras	ASTM D-1693	ASTM D-790	ASTM D-256
	ESCR (h)	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia al impacto IZOD a 23°C (J/m)
Referencia 3-E	150	1100	168
Muestra 5-A-E	>1000	1112	163
Referencia 4-E	14	1629	159
Muestra 6-A-E	66	1568	119

Si bien se describen una cantidad de composiciones a base de poliolefina en los ejemplos previos, el enfoque anterior puede aplicarse a otras poliolefinas de variada densidad y peso molecular a fin de producir composiciones poliméricas que exhiben mejorada resistencia al agrietado por estrés ambiental y propiedades mecánicas balanceadas.

15

Aunque la descripción precedente se ha realizado en esta solicitud con referencia a medios, materiales y formas de realización particulares, no se tiene la intención de limitación a los particulares divulgados en esta solicitud; en
5 cambio, se extiende a todas las estructuras, los métodos y usos funcionalmente equivalentes, que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En las reivindicaciones, las oraciones de tipo medio más función tienen la intención de cubrir las estructuras descriptas en
10 esta solicitud, que realicen la función citada, y no solo equivalentes estructurales, sino, además, estructuras equivalentes. Por lo tanto, si bien un clavo y un tornillo pueden no ser equivalentes estructurales, en términos de que un clavo emplea una superficie cilíndrica para asegurar partes
15 de madera entre sí, mientras que un tornillo emplea una superficie helicoidal, en el entorno de ajuste de partes de madera, un clavo y un tornillo pueden ser estructuras equivalentes. El solicitante tiene la intención expresa de no invocar el Título 35 del Código Nacional de los Estados Unidos
20 (U. S. C.) § 112(f) para cualquier limitación de cualquiera de las reivindicaciones de esta solicitud, excepto aquellas en las cuales la reivindicación utilice expresamente las palabras 'medio para' juntas, con una función asociada

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende:

una matriz de polímero que comprende una poliolefina;

5 una o más partículas de polímero dispersadas en la matriz de polímero, donde una o más partículas de polímero comprenden un polímero polar selectivamente entrecruzado con un agente de entrecruzamiento, y donde una o más partículas de polímero tienen un tamaño de partícula promedio de hasta 200 μm .

10

2. La composición polimérica de la reivindicación 1, donde una o más partículas de polímero tienen un tamaño de partícula promedio de hasta 50 μm .

15 3. La composición polimérica de las reivindicaciones 1 o 2, donde una poliolefina se presenta en un rango de 99,9% en peso a 30% en peso.

20 4. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde una poliolefina se presenta en un rango de 99% en peso a 90% en peso.

25 5. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde una poliolefina comprende uno o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y una o más C3-C20 alfa-olefinas, homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno o C4-C20 alfa-olefinas, polímeros de propileno heterofásicos,
30 terpolímeros de olefina y sus combinaciones.

6. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero polar comprende por lo menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ácido carboxílico, carboxilato, éster, éter, acetato, amida, amina, epoxi, imida, imina, sulfona, fosfono y sus derivados.

7. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero polar tiene un peso molecular promedio en peso de 5000 a 300.000 g/mol.

8. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero polar es seleccionado del grupo que consiste en polivinil alcohol, copolímero de etileno vinil alcohol, copolímero etileno vinil acetato y sus mezclas.

9. La composición polimérica de la reivindicación 7, donde el polímero polar es polivinil alcohol que tiene un grado de hidrólisis en el rango de 30% a 100%.

10. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente de entrecruzamiento es seleccionado del grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido succínico, anhídrido succínico, aldehído succínico, ácido adípico, anhídrido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, glutaraldehído, sus derivados y sus mezclas.

11. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente comprende un relleno o un nanorrelleno.

5 12. La composición polimérica de la reivindicación 10, donde el relleno o el nanorrelleno se presenta en el rango de 0,001% en peso a 5% en peso.

10 13. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la matriz de polímero adicionalmente comprende una poliolefina funcionalizada.

14. La composición polimérica de la reivindicación 12, donde la poliolefina funcionalizada se presenta en el rango de 0,1% en peso a 15% en peso, sobre la base de la masa total de la composición polimérica.

15 15. La composición polimérica de la reivindicación 12, donde la poliolefina funcionalizada es una poliolefina funcionalizada con uno o más seleccionados de un grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, metacrilato, acrilato, epoxi, silano, ácido succínico, anhídrido succínico, ionómeros y sus derivados.

25

16. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición polimérica presenta un índice de balance de propiedades normalizado (N_{PBI}) dentro del rango de 1,5 a 10, donde el N_{PBI} se calcula de acuerdo con la fórmula:

30

$$N_{PBI} = \frac{PBI_{\text{muestra}}}{PBI_{\text{referencia}}} ,$$

donde PBI_{Muestra} es el índice de balance de propiedades para una muestra de la composición polimérica, y $PBI_{\text{Referencia}}$ es el índice de balance de propiedades de una composición polimérica de referencia que consiste en la poliolefina; y donde PBI se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$PBI = \frac{FM \times IR \times ESCR}{10^7} ,$$

donde FM es la rigidez de la muestra determinada por el módulo secante de elasticidad a 1% de deformación de acuerdo con ASTM D-790, IR es la resistencia al impacto IZOD de acuerdo con ASTM D-256, y ESCR es la resistencia al agrietado por estrés ambiental de acuerdo con ASTM D-1693.

17. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición polimérica presenta hasta 60% de incremento en la barrera al oxígeno, en comparación con una poliolefina de referencia de acuerdo con ASTM-1927.

18. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición polimérica presenta hasta 60% de incremento en la barrera a compuestos orgánicos volátiles (VOC) en comparación con una poliolefina de referencia.

19. Una composición polimérica que comprende:

una matriz de polímero que comprende una poliolefina;

una o más partículas de polímero dispersadas en la matriz de polímero, donde una o más partículas de polímero comprenden un polímero polar reaccionado con un agente de entrecruzamiento

para formar un polímero polar entrecruzado, donde el agente de entrecruzamiento reacciona selectivamente con uno o más grupos funcionales presentes en el polímero polar, y donde el polímero polar es entrecruzado en presencia de la matriz de polímero.

5

20. Un artículo fabricado que comprende la composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

21. Un proceso para la preparación de una composición
10 polimérica, donde el proceso comprende:

la mezcla de una poliolefina, un polímero polar y un agente de entrecruzamiento; y

el entrecruzamiento selectivo del polímero polar con el agente de entrecruzamiento en presencia de la poliolefina.

15

22. El proceso de la reivindicación 21, donde la mezcla comprende la mezcla de la poliolefina y uno o más polímeros polares para formar una primera mezcla, y subsiguientemente, la adición del agente de entrecruzamiento a la primera mezcla.

20

23. El proceso de las reivindicaciones 21 o 22, donde la mezcla se realiza por solubilización o extrusión.

24. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-
25 23, donde la poliolefina comprende uno o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y una o más C3-C20 alfa-olefinas, homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y uno o más comonómeros seleccionados de etileno o C4-C20 alfa-
30 olefinas, polímeros de propileno heterofásicos, terpolímeros de olefina, y sus combinaciones.

25. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-24, donde una o más partículas de polímero polar comprenden por lo menos un grupo funcional seleccionado del grupo que
5 consiste en hidroxilo, ácido carboxílico, carboxilato, éster, éter, acetato, amida, amina, epoxi, imida, imina, sulfona, fosfono y sus derivados.

26. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-10 25, donde una o más partículas de polímero polar comprenden un polímero polar que tiene un peso molecular promedio en peso de 5000 g/mol a 300.000 g/mol.

27. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-15 26, donde una o más partículas de polímero polar comprenden un polímero polar seleccionado del grupo que consiste en polivinil alcohol, copolímero de etileno vinil alcohol, copolímero de etileno vinil acetato y sus mezclas.

20 28. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-27, donde el agente de entrecruzamiento es uno o más seleccionados de un grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido succínico, anhídrido succínico, aldehído succínico, ácido
25 adípico, anhídrido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, glutaraldehído, sus derivados y sus mezclas.

29. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-28, donde el agente de entrecruzamiento se agrega en una
30 concentración que varía de 0,001% en peso a 10% en peso.

30. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-29, que adicionalmente comprende la mezcla de una poliolefina funcionalizada con una poliolefina, el polímero polar y el agente de entrecruzamiento, donde la poliolefina funcionalizada es una poliolefina funcionalizada con uno o más seleccionados de un grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, metacrilato, acrilato, epoxi, silano, ácido succínico, anhídrido succínico y ionómeros.

10

31. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21-30, que adicionalmente comprende la mezcla de un relleno o un nanorrelleno con una poliolefina, el polímero polar y el agente de entrecruzamiento.

15

32. Una composición de combinación polimérica preparada de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 21 a 31.

20

33. Un lote madre que comprende la composición de la reivindicación 32.

34. Un artículo fabricado que comprende la composición de la reivindicación 32.

25

35. El artículo fabricado de la reivindicación 20 o 34, donde el artículo es un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, una película, una espuma, un artículo moldeado por soplado, un artículo rotomoldeado, un artículo extruido, o un artículo pultrusionado.

30

36. Un método para el incremento de la resistencia al agrietado por estrés de una poliolefina, que comprende:

la mezcla de un polímero polar con una poliolefina; y

el entrecruzamiento selectivo del polímero polar en
5 presencia de la poliolefina con un agente de entrecruzamiento
para formar partículas de polímeros polares entrecruzados
dispersadas en la poliolefina.

RESUMEN

Composiciones poliméricas pueden incluir una matriz de polímero que contiene una poliolefina, una o más partículas de polímero dispersadas en la matriz de polímero, donde una o más partículas de polímero incluyen un polímero polar selectivamente entrecruzado con un agente de entrecruzamiento, y donde una o más partículas de polímero tienen un tamaño de partícula promedio de hasta 200 μm . Procesos para la preparación de una composición polimérica pueden incluir la mezcla de una poliolefina, un polímero polar y un agente de entrecruzamiento; y el entrecruzamiento selectivo del polímero polar con el agente de entrecruzamiento en presencia de la poliolefina. Métodos pueden incluir el incremento de la resistencia al agrietado por estrés de una poliolefina mediante la mezcla de un polímero polar con una poliolefina; y el entrecruzamiento selectivo del polímero polar en presencia de la poliolefina con un agente de entrecruzamiento para formar partículas de polímeros polares entrecruzados dispersadas en la poliolefina.

FIG. 1

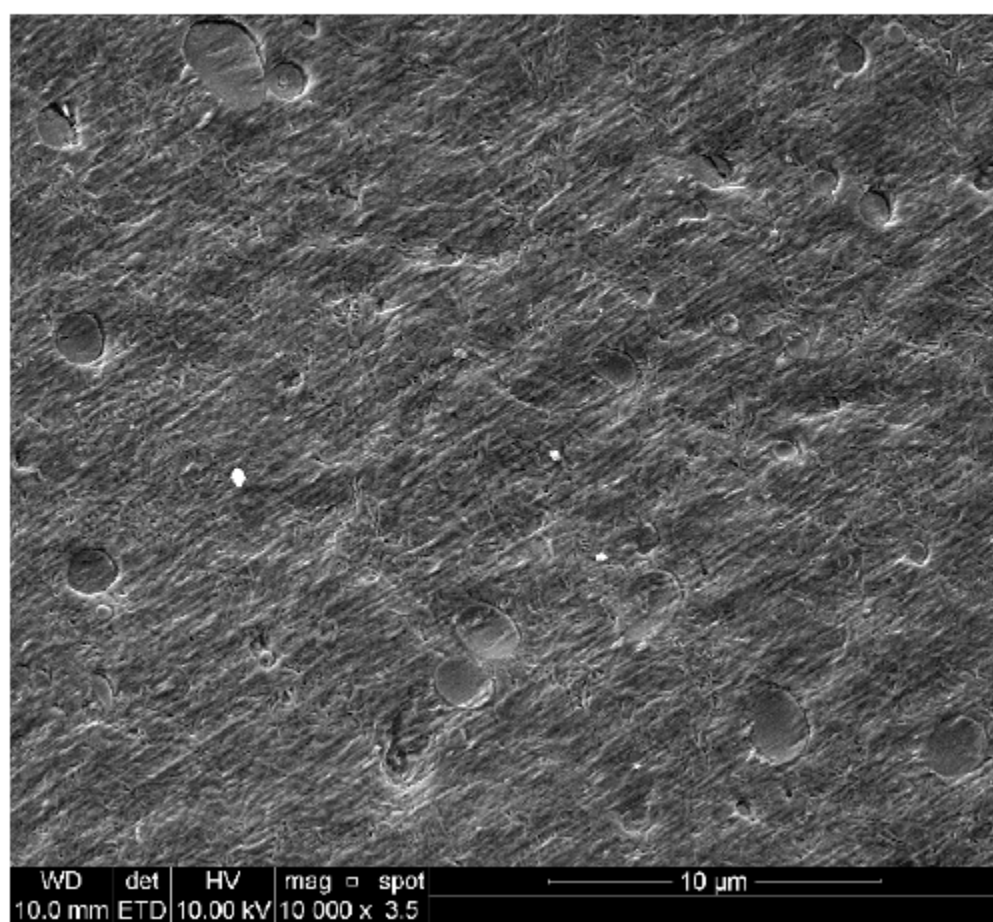


FIG. 2

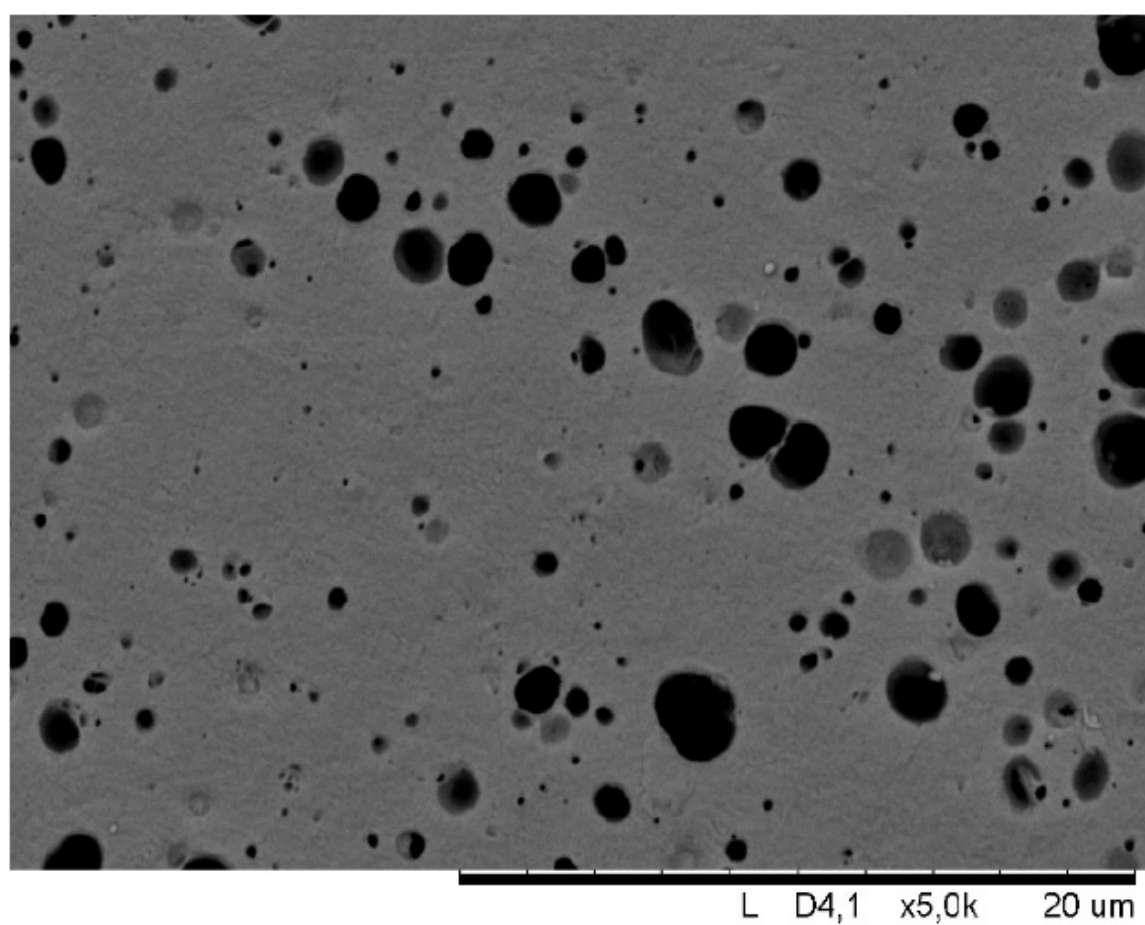


FIG. 3

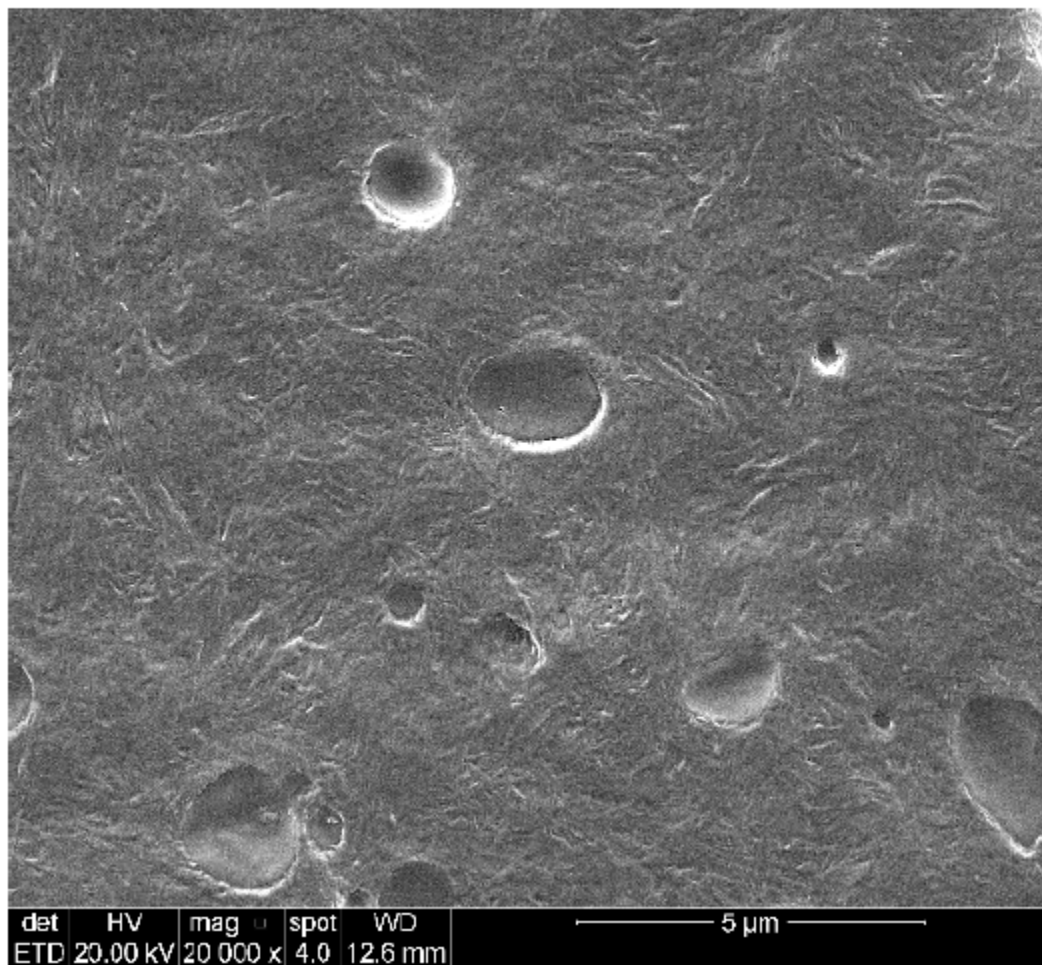


FIG. 4

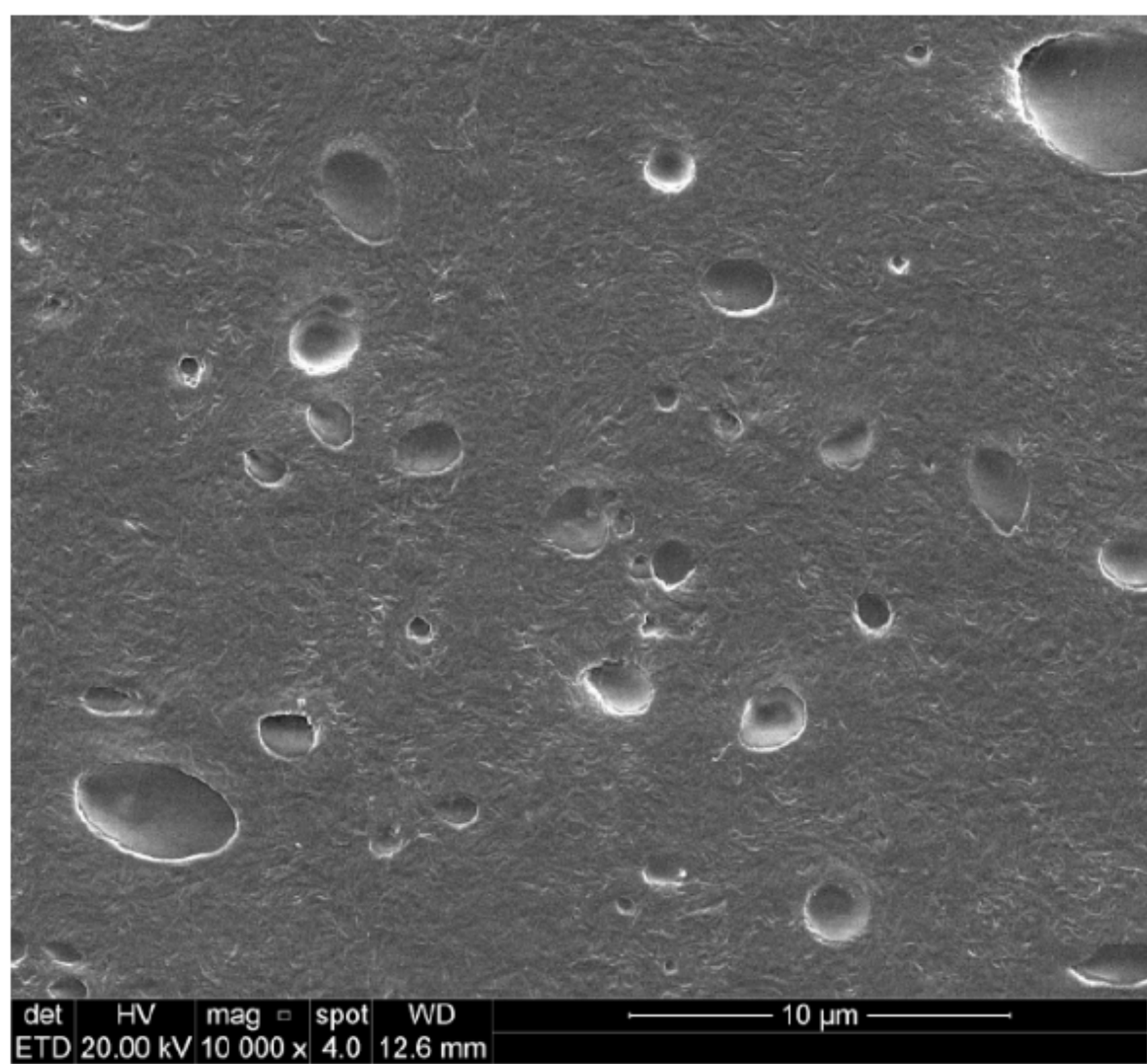


FIG. 5

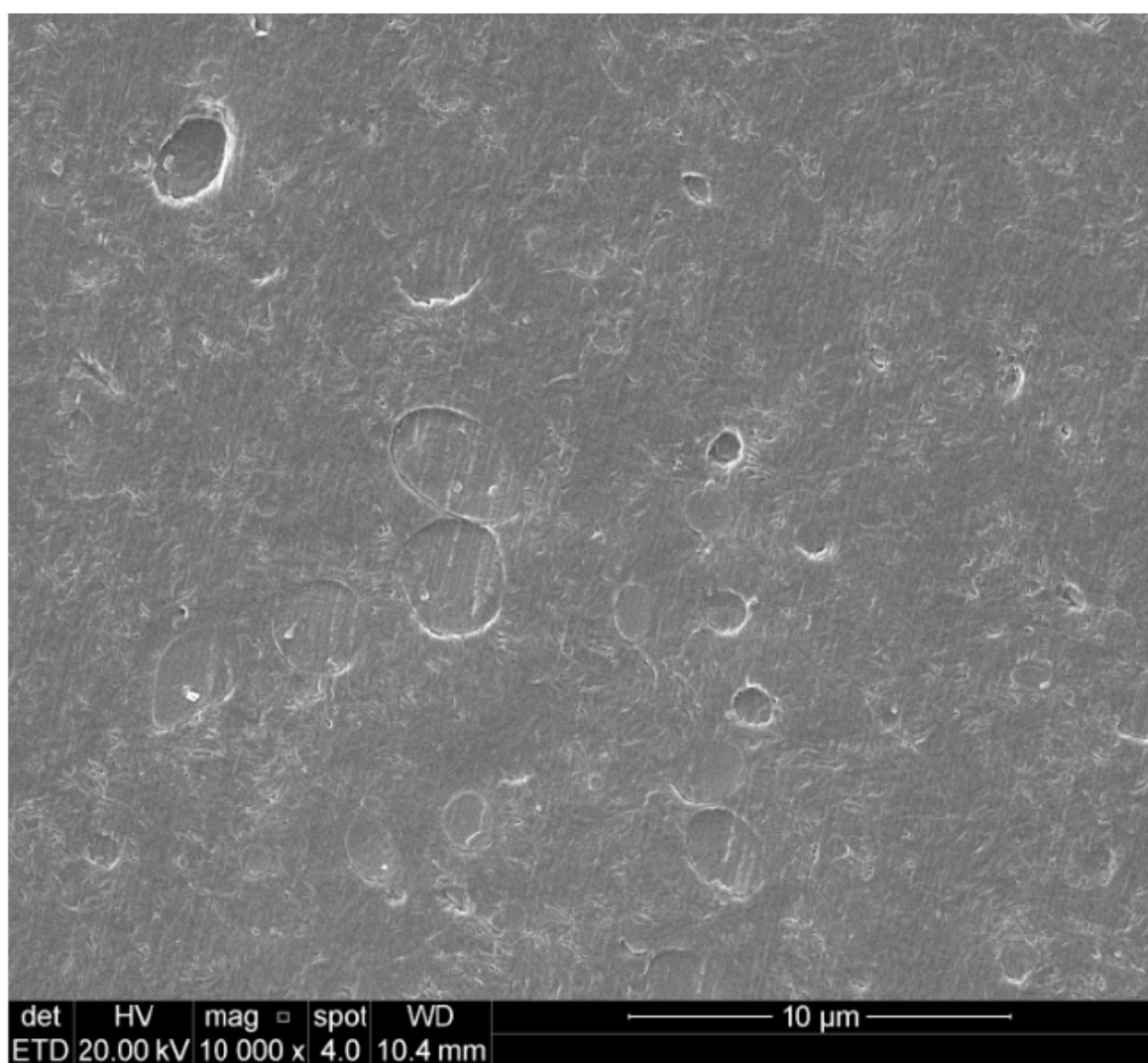


FIG. 6

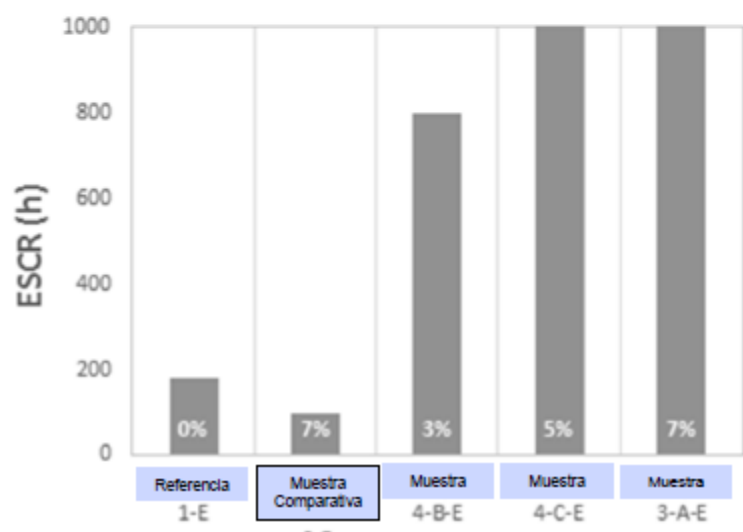


FIG. 7

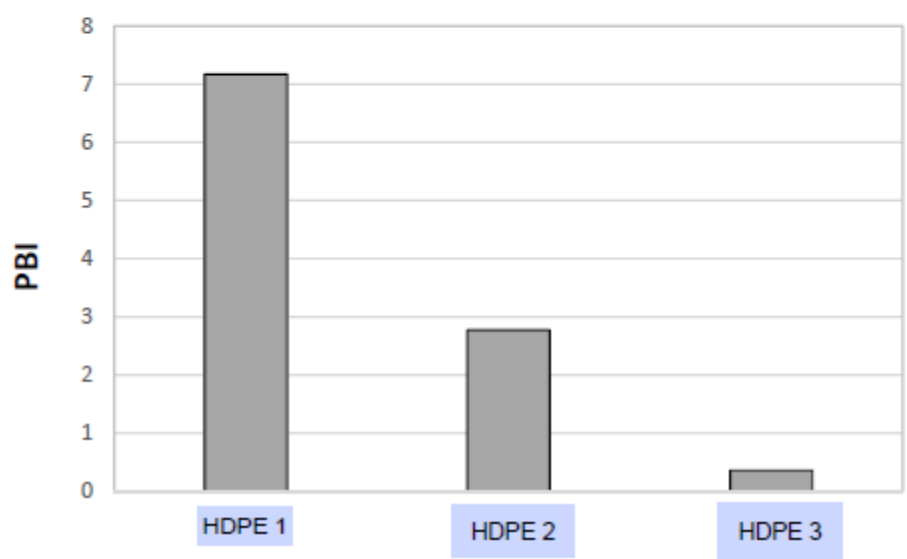


FIG. 8

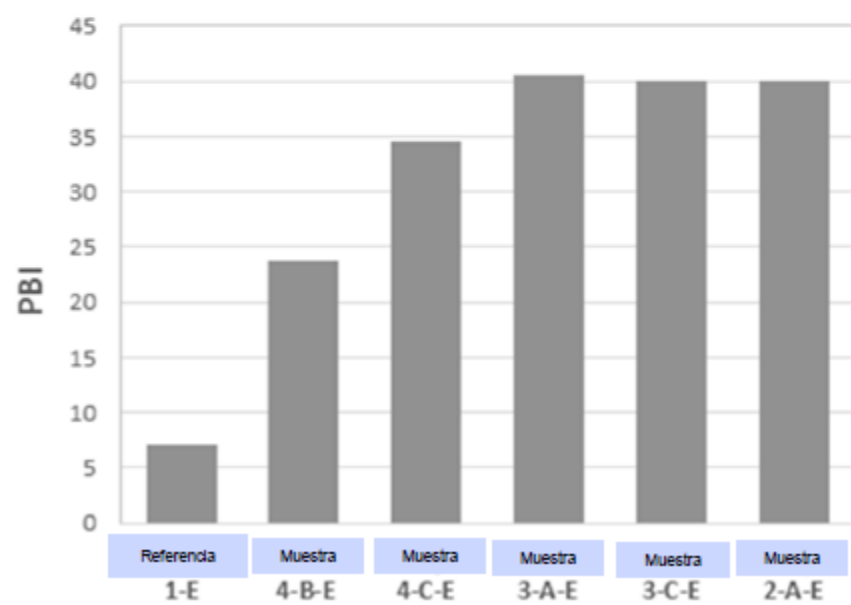


FIG. 9

