

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 224**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 255/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2007** **E 11004110 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012** **EP 2363420**

54 Título: **Interpolímeros de olefina funcionalizados, composiciones y artículos preparados con ellos y métodos para producir los mismos**

30 Prioridad:

15.06.2006 US 813854 P

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

08.04.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;
YALVAC, SELIM;
ROZENBLAT, BENJAMIN R.;
RICKEY, CYNTHIA L. y
WELLS, STEVEN A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 224 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

Interpolímeros de olefina funcionalizados, composiciones y artículos preparados con ellos y métodos para producir los mismos

La invención objeto se refiere a un procedimiento para preparar un interpolímero de etileno funcionalizado.

5 **Antecedentes de la invención**

Se necesitan formulaciones de adhesivo sensible a la presión (PSA) y adhesivo de masa fundida caliente (HMA) de baja viscosidad libre de disolvente, que mantenga la fuerza adhesiva a altas temperaturas de uso (por ejemplo, 40°C (104°F) y por encima).

10 La patente de EE.UU. 5.705.565 describe polímeros de etileno sustancialmente lineales de relativamente alto peso molecular, por ejemplo, polietilenos preparados por catálisis de geometría restringida, que se injertan con uno o más compuestos orgánicos insaturados que contienen tanto insaturación etilénica como un grupo carbonilo, por ejemplo, anhídrido maleico. Estos polímeros de etileno sustancialmente lineales modificados por injerto imparten propiedades deseables de compatibilidad e impacto a varias mezclas poliméricas termoplásticas, y tienen propiedades adhesivas.

15 La patente de EE.UU. 4.927.888 (véase también la patente de EE.UU. 4.966.810 y la patente de EE.UU. 4.762.890) describe reacciones de injerto de anhídrido maleico en polímeros, a bajas presiones, alimentando el polímero a través de un extrusor de tornillo múltiple, e inyectando el anhídrido maleico y un iniciador de radicales libres dentro del extrusor. El anhídrido maleico y el iniciador se pueden premezclar en una disolución de disolvente. Entre 0,75 y 2,0 por ciento en peso del copolímero injertado comprende anhídrido maleico. El copolímero injertado se puede mezclar adicionalmente con un polímero olefínico para dar termoplásticos adhesivos apropiados para su uso como películas coextruidas multicapa para envasado de alimentos.

20 La publicación internacional No. WO 98/38245 describe una composición de polietileno que comprende de 5 a 70 por ciento en peso de un interpolímero homogéneo de etileno/ α -olefina, de 30 a 95 por ciento en peso de por lo menos una carga, y de 0,1 por ciento en peso a menos de 10 por ciento en peso de por lo menos un polietileno funcionalizado. Se usan en los ejemplos experimentales polietilenos injertados con anhídrido maleico de relativamente altos pesos moleculares.

25 La publicación internacional No. WO 2005/100501 describe un artículo que comprende: 1) un componente funcionalizado, 2) adhesivo, y 3) un polímero de olefina, que comprende una o más olefinas de C3 a C40, opcionalmente una o más diolefinas, y menos de 5 moles de etileno, y que tiene una resistencia al desprendimiento (Dot T-Peel) de un newton o más, un índice de ramificación (g') de 0,95 o menos, medido al Mz del polímero, y un Mw de 100.000 o menos. El componente funcional se selecciona del grupo que consiste en polímeros funcionalizados, oligómeros funcionalizados y agentes betanucleantes (véase el resumen).

30 La publicación internacional No. WO 97/22471 (véase también el documento EP0873242B1) describe un procedimiento para preparar un estratificado que comprende un primer substrato (I) y un segundo substrato (II), que comprende un polímero de etileno o propileno, y que está unido al primer substrato por medio de un adhesivo polimérico. El procedimiento comprende las etapas de: A) aplicar al primer substrato (I) una imprimación que comprende un disolvente orgánico y un polímero de etileno o propileno, que tiene injertado, un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido, éster, amida, imida o una de sus sales metálicas, y B) moldear por inyección un polímero de etileno o propileno y aditivos opcionales sobre el substrato (I) imprimado.

35 La publicación internacional No. WO 2004/035680 describe composiciones de polímero muy cargadas que comprenden homopolímeros y copolímeros de etileno de bajo peso molecular y/o alfa olefina, o mezclas de ellos, cargados con altas concentraciones de cargas o aditivos. Los ejemplos de tales cargas o aditivos incluyen retardantes del fuego, talco, agentes de fabricación cerámicos, concentrados de color, agentes de reticulación, y agentes de expansión.

40 La patente de EE.UU. 5.066.542 describe injerto de ácido succínico o anhídrido succínico en HDPE, que están mezclados con LLDPE, por ejemplo, copolímeros de etileno/1-octeno, para formar mezclas que tienen propiedades adhesivas útiles a elevadas temperaturas. Los grupos ácido succínico o anhídrido succínico se proporcionan injertando, respectivamente, ácido maleico o anhídrido maleico en el HDPE.

45 La patente de EE.UU. 4.039.560 describe un método para producir un polímero de etileno céreo modificado, que comprende: (a) polimerizar etileno en un disolvente hidrocarbonado inerte a 120°C-250°C, y presión que varía desde la presión de vapor del disolvente a la temperatura de polimerización hasta 100 kg/cm², y usar un catalizador compuesto de un compuesto de halógeno de titanio y/o vanadio para formar un polímero de etileno céreo que tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 500 a 30.000; (b) hacer reaccionar un ácido policarboxílico insaturado con el polímero céreo de etileno resultante en presencia de un peróxido a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero céreo de etileno y hasta 250°C, y si se desea, (c) poner en contacto el polímero de etileno, antes o después de la reacción con el ácido policarboxílico insaturado, con oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Los

polietilenos de relativamente alta densidad se funcionalizan en los ejemplos experimentales.

La patente de EE.UU. 5.045.401 describe mezclas de resina termoplástica multicomponente, que tienen una semivida de cristalización no isotérmica de menos de treinta segundos. Son especialmente preferidas mezclas de resina de tres componentes que comprenden un HDPE injertado con anhídrido maleico de relativamente alto peso molecular, un copolímero de LLDPE sin modificar que tiene una densidad entre 0,905 y 0,93 g/cm³, y un copolímero de LLDPE sin modificar que tiene una densidad entre 0,89 y 0,92 g/cm³. Estas mezclas de resina termoplástica se pueden usar como capa adhesiva en estructuras multicapa.

La publicación internacional No. WO 03/087178 describe un artículo de fabricación que comprende un copolímero de etileno y monómero de vinilo aromático que tiene un peso molecular de menos de 15.000. Preferentemente, el copolímero se caracteriza por una cadena principal que tiene un primer y segundo grupo final terminal, el primer grupo final terminal es un grupo metilo, el segundo grupo final terminal es un grupo vinilo, y en la que la relación del grupo metilo terminal al grupo vinilo terminal es de 0,8:1 a 1:0,8. El artículo de fabricación incluye, pero no está limitado a, ceras y lubricantes.

La patente de EE.UU. 6.414.102 describe copolímeros (I) de poliolefina y copolímeros (II) injertados, que se preparan a partir de los copolímeros (I). Los copolímeros (I) son copolímeros lineales que contienen unidades de comonómero de divinilbenceno seleccionadas del grupo que consiste en unidades de 1,4-divinilbenceno, mezclas de unidades de 1,4- y 1,3-divinilbenceno, y mezclas de unidades de 1,4-, 1,3- y 1,2-divinilbenceno. Esta patente describe reacciones de injerto con estireno, p-metilestireno y metacrilato de metilo.

La patente de EE.UU. 6.299.985 describe composiciones adhesivas basadas en polietileno que contienen tan poco como 5 por ciento en peso, y hasta 35 por ciento en peso, de un polietileno de metaloceno injertado con ácido. Se describe que las composiciones tienen una resistencia al pelado superior a las composiciones comparables que no contienen metaloceno de polietileno EVA o EMA injertado con ácido. Se pueden usar como adhesivo las composiciones que contienen un componente de polietileno de metaloceno injertado con ácido, basadas en un polietileno de metaloceno de relativamente alto peso molecular que tiene una relación de índices de fusión de menos de 6,53, y una Mw/Mn mayor que la relación de índices de fusión menos 4,63.

La publicación internacional No. WO2007/008765 describe composiciones que contienen por lo menos una poliolefina injertada con silano, y en particular, composiciones que contiene por lo menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP, y adhesivos que las contienen. En una realización, el por lo menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución de peso molecular de 1 a 3,5. La invención se refiere también a la preparación de los polímeros injertados con silano, haciendo reaccionar por ejemplo, un polímero de etileno/ α -olefina con por lo menos un compuesto de silano y por lo menos un iniciador.

La publicación internacional No. WO 2006/069205 describe una composición adhesiva que comprende un copolímero de propileno y por lo menos un comonómero, seleccionado del grupo que consiste en etileno y α -olefinas de C4-20. El copolímero tiene las siguientes propiedades: (i) un contenido de unidades derivadas de propileno de más de 50 por ciento en moles, (ii) una viscosidad Brookfield a 190°C de 50 a 100.000 cP, (iii) una MDW de 1,5 a 15, y (iv) un contenido de metal del catalizador residual menor que 50 ppm. El copolímero de propileno se puede funcionalizar con uno o más compuestos, incluyendo anhídrido maleico.

La publicación internacional No. WO 02/36651 describe copolímeros de etileno y propileno con un contenido de etileno entre 8 y 32 por ciento en moles, y que se han injertado con anhídrido maleico y un peróxido. El nivel de funcionalidad es mayor que el que se cita con el polipropileno. Los polipropilenos de relativamente alto peso molecular se funcionalizan en los ejemplos experimentales.

Preparation and Characterization of Funtionalized Polyethylene Waxes, Zhang et al., Suliao Gongye (2003), 31(2), 13-15 (Abstract), describe la funcionalización de ceras de polietileno injertando anhídrido maleico o anhídrido maleico-estireno sobre ceras de polietileno.

La patente europea EP 0 850 138B1 describe un estratificado que comprende: a) un primer substrato que comprende un primer copolímero de olefina sustancialmente lineal; b) un promotor de adhesión, que comprende un segundo copolímero de olefina sustancialmente lineal "funcionalizado con un grupo polar"; c) una resina adhesiva mezclada con el promotor de adhesión, o un adhesivo que se superpone al promotor de adhesión o mezclado con él; y d) un segundo substrato adhesivamente unido al primer substrato. Los polímeros basados en etileno funcionalizado de relativamente alto peso molecular se usan en los ejemplos experimentales.

La publicación internacional No. WO 2004/031292 describe una composición termoplástica que comprende: (i) de 1 a 99 por ciento en peso de la composición total de por lo menos un copolímero termoplástico, por ejemplo, copolímero de bloques de estireno, y (ii) de 1 a 99 por ciento en peso de la composición total de por lo menos un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado, por ejemplo, etileno/1-octeno, que tiene una densidad menor o igual a 0,899 g/cm³, y una viscosidad brookfield mayor que 500 cP a 177°C (350°F).

La patente de EE.UU. 6.335.410 (véase también las patentes de EE.UU. 6.054.544 y 6.723.810) describe una composición de polímero de etileno de peso molecular ultrabajo homogéneo no vertible, y un procedimiento para su preparación. Tales composiciones poliméricas tienen mayores laminillas y un mayor grado de organización cristalina, que los materiales correspondientes de mayor peso molecular a una densidad equivalente.

- 5 La publicación internacional No. WO 2005/111145 describe composiciones de propileno que comprenden un polímero de propileno, un polímero de etileno sustancialmente lineal, polímero lineal de etileno o sus combinaciones, un polímero de bajo peso molecular, y opcionalmente una carga. Las composiciones tienen procesabilidad mejorada, con un buen balance de rigidez y dureza, y muestran mejorada resistencia al rayado en artículos moldeados por inyección. El polímero de propileno puede ser modificado por injerto.
- 10 El documento EP-A-183.493 describe un copolímero etilénico al azar modificado derivado de 100 partes en peso de una base de copolímero al azar etilénico compuesto de 25 a 75% en moles de etileno y de 75 a 25% en moles de la alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y se injerta en él, (a) de 0,2 a 50 partes en peso de un ácido carboxílico insaturado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono o un anhídrido o uno de sus ésteres, (b) de 0,2 a 200 partes en peso de un hidrocarburo del tipo estireno que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, o (c) de 0,2 a 300 partes
- 15 en peso de un compuesto de silano insaturado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, teniendo dicho copolímero al azar etilénico modificado una viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135°C, de 0,01 a 1,5 dl/g y una distribución de peso molecular, medida por cromatografía de permeación de gel de no más de 4.

- Se describen poliolefinas y/o poliolefinas funcionalizadas adicionales en las publicaciones de EE.UU. Nos. 2005/0043455 y 2003/0114322; patentes de EE.UU. Nos. 5.824.718 (véase también las patentes relacionadas 20 5.741.825; 6.048.935; 4.806.594; 5.994.474; 6.043.401; 5.498.809; 5.266.627; 6.395.791 (véase también 6.583.222; y 6.585.188); 6.172.015; solicitud internacional Nos. WO03/040201 y WOñ90/01503; y patente europea 0944670B1.

- Aún se necesitan poliolefinas funcionalizadas de baja densidad y baja viscosidad que se puedan usar en formulaciones adhesivas de baja viscosidad libres de disolvente. Hay una necesidad adicional de adhesivos mejorados para las siguientes aplicaciones: sellado de cajas y cartones, automoción, artes gráficas, no tejidos, montaje de paneles, cintas de alto rendimiento, adhesivos de contacto de masa fundida en caliente, revestimientos de cartón, tintas, productos de cuidado personal y cosmético, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta de alfombra, y aplicaciones de carpintería.
- 25

- Actualmente, algunos de los adhesivos sensibles a la presión (PSA) de alto rendimiento basados en copolímeros de bloques de estireno (SBCs) de alto peso molecular (MW) solo se pueden producir usando disolventes. No se pueden aplicar en masa fundida en caliente, debido a su alta viscosidad (alto peso molecular). La tendencia es usar adhesivos libres de disolvente tanto por motivos medioambientales como de coste. Además, las masas fundidas en caliente reactivas, basadas en la química del uretano son caras y tienen problemas de seguridad, dado que utilizan la química del isocianato. De este modo, se necesitan composiciones libres de disolvente que sean seguras y rentables de producir, y que se puedan usar como adhesivos y en otras aplicaciones (por ejemplo, aplicaciones que requieren composiciones con mejorada pintabilidad, dureza, compatibilización, resistencia al impacto y/o flexibilidad)
- 30
- 35

Por lo menos algunas de estas cuestiones y otras se han satisfecho con la siguiente invención.

Sumario de la invención

- La invención proporciona un procedimiento para preparar un interpolímero de etileno funcionalizado, comprendiendo dicho procedimiento, hacer reaccionar un interpolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular de alrededor de 1 a 5, por lo menos una temperatura de fusión de 50°C a 90°C y un índice de fusión mayor que 300 g/10 min, con por lo menos un compuesto que contiene carbonilo y por lo menos un iniciador, y en el que la relación en peso del "por lo menos un compuesto que contiene carbonilo" al "por lo menos un iniciador" es de 10:1 a 500:1.
- 40

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 representa dos perfiles de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) para un polietileno injertado con anhídrido maleico.
- 45

Descripción detallada de la invención

- La invención proporciona interpolímeros funcionalizados, como se describe aquí, y proporciona composiciones que comprenden los mismos. Los interpolímeros, como se describe aquí, se pueden funcionalizar para introducir funcionalidad para una compatibilidad mejorada con otros sistemas poliméricos, para introducir funcionalidad para la reactividad adicional con otros polímeros y otros agentes, y/o para introducir funcionalidad para mejorar las propiedades de adhesión y/o actividad interfacial.
- 50

La introducción de ciertas funcionalidades puede cambiar las características interfaciales de los polímeros base, y esto típicamente conducirá a una actividad interfacial mejorada, que se manifiesta a veces en propiedades mejoradas, tales como pintabilidad, endurecimiento, compatibilización, adhesión y adhesión en capas de adhesión.

Además, los interpolímeros funcionalizados de la invención se pueden mezclar con uno o más polímeros para desarrollar resinas con una o más mejoras en las siguientes propiedades: viscosidad, resistencia térmica, resistencia al impacto, dureza, flexibilidad, resistencia a la tracción, deformación permanente por compresión, relajación de tensiones, resistencia a la fluencia, resistencia al rasgado, resistencia al bloqueo, temperatura de solidificación, resistencia a la abrasión, fuerza de retracción, retención de aceite, retención de pigmentos y capacidad de carga. Los interpolímeros funcionalizados de la invención se pueden mezclar en sistemas de termoendurecibles tales como epoxis, poliésteres insaturados y similares, previamente al curado, o durante el curado, para mejorar el rendimiento del termoendurecido curado en propiedades tales como, por ejemplo, resistencia al impacto, dureza y flexibilidad.

El por lo menos un interpolímero de etileno funcionalizado se prepara haciendo reaccionar el interpolímero de etileno con por lo menos un compuesto que contiene carbonilo y por lo menos un iniciador, y en el que la relación en peso del "por lo menos un compuesto que contiene carbonilo" al "por lo menos un iniciador" es de 10:1 a 500:1, preferentemente de 20:1 a 400:1, y más preferentemente de 30:1 a 300:1. En una realización adicional, la reacción tiene lugar en un extrusor. En otra realización adicional más, el por lo menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular de 1 a 3. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En una realización adicional, el por lo menos un compuesto que contiene carbonilo está presente en una cantidad de por lo menos 0,25 por ciento en peso, preferentemente por lo menos 0,5 por ciento en peso, e incluso más preferentemente por lo menos 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En otro aspecto, el iniciador está presente en una cantidad de 250 ppm a 2.500 ppm, preferentemente de 500 ppm a 2.200 ppm, y más preferentemente de 1.000 ppm a 2.000 ppm, basado en el peso total de la composición reactiva. En otra realización más, el por lo menos un compuesto que contiene carbonilo se injerta en el interpolímero de etileno, y la cantidad del por lo menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta, es mayor que 0,25 por ciento en peso, preferentemente mayor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En una realización adicional, la cantidad del por lo menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es mayor que 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.

En otra realización más, el por lo menos un compuesto que contiene carbonilo está presente en una cantidad de por lo menos 0,25 por ciento en peso, preferentemente por lo menos 0,50 por ciento en peso, más preferentemente por lo menos 1,0 por ciento en peso, y incluso más preferentemente por lo menos 1,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva; y el iniciador está presente en una cantidad de 250 ppm a 2.500 ppm, preferentemente de 500 ppm a 2.200 ppm, y más preferentemente de 1.000 ppm a 2.000 ppm, basado en el peso total de la composición reactiva. En otra realización más, el por lo menos un compuesto que contiene carbonilo se injerta en el interpolímero de etileno, y en el que la cantidad del por lo menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es mayor que 0,25 por ciento en peso, preferentemente mayor que 0,50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En una realización adicional, la cantidad del por lo menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es mayor que 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.

En otra realización, una composición de la invención comprende adicionalmente por lo menos un adhesivo. En otra realización, la composición comprende adicionalmente por lo menos una cera. En otra realización más, la composición comprende adicionalmente por lo menos un aceite. En otra realización, el por lo menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, preferentemente de 20 a 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y en la que la composición adicionalmente comprende de 0 a 40 por ciento en peso, preferentemente de 5 a 35 por ciento en peso, de por lo menos un adhesivo, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso, preferentemente de 0 a 35 por ciento en peso de por lo menos un aceite, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el por lo menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, preferentemente de 20 a 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y en la que la composición comprende adicionalmente de 0 a 40 por ciento en peso, preferentemente de 5 a 35 por ciento en peso, de por lo menos un adhesivo, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso, preferentemente de 5 a 25 por ciento en peso de por lo menos una cera, basado en el peso total de la composición.

La invención proporciona un procedimiento para preparar un interpolímero de etileno funcionalizado, comprendiendo dicho procedimiento, hacer reaccionar un interpolímero de etileno, que tiene una distribución de peso molecular de alrededor de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferentemente de alrededor de 1 a 4, y más preferentemente de alrededor de 1 a 3, con por lo menos un compuesto que contiene carbonilo y por lo menos un iniciador, y en el que la relación en peso del "por lo menos un compuesto que contiene carbonilo" al "por lo menos un iniciador" es de 10:1 a 500:1, preferentemente de 20:1 a 400:1, y más preferentemente de 30:1 a 300:1. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular de alrededor de 1 a 3,5 o de 1,1 a 3,5. En otra realización adicional más de este procedimiento, el interpolímero de etileno tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP, preferentemente menor que 40.000 cP, y más preferentemente menor que 30.000 cP a 177°C (350°F). En otra realización, el interpolímero de etileno contiene una relación (Rv) de grupos vinilo terminales a la suma de toda la insaturación de 0,001 a 0,5, preferentemente de 0,01 a 0,4, y más preferentemente de 0,10 a 0,3, como se

determina por ^1H RMN. En otra realización, el por lo menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos.

Un procedimiento de la invención puede comprender una o más realizaciones como se describe aquí.

Interpolímeros de etileno

5 En una realización, las poliolefinas usadas en la preparación de los interpolímeros funcionalizados son interpolímeros de etileno y por lo menos un comonomero apropiado. En una realización preferida, el interpolímero de etileno se funcionaliza con por lo menos un compuesto insaturado que contiene por lo menos un heteroátomo. En otra realización más, el por lo menos un compuesto insaturado, que contiene por lo menos un heteroátomo, es un compuesto que contiene carbonilo, y más preferentemente anhídrido maleico. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

10 Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen una distribución de peso molecular (Mw/Mn) menor o igual que 5, y preferentemente menor o igual que 4. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) mayor o igual que 1,1, y preferentemente menor o igual que 1,3, y más preferentemente menor que o igual que 1,5. Más preferentemente los interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferentemente de 1 a 4, y más preferentemente de 1 a 3,5 o de alrededor de 1 a 3. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

15 En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) menor o igual que 3,5, preferentemente menor o igual que 3,0, y más preferentemente menor o igual que 2,5. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) mayor o igual que 1,1, preferentemente menor o igual que 1,5, y más preferentemente menor o igual que 2,0. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

20 Los comonomeros preferidos incluyen, pero no están limitados a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, decadienos (por ejemplo, 1-9-decadieno), estireno, estireno halosustituido, estireno alquilsustituido, tetrafluoroetilenos, vinilciclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno), y sus mezclas. Típica y preferentemente, el etileno se copolimeriza con una α -olefina de C3-C20, y más preferentemente una α -olefina de C3-C10. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferentemente propileno y 1-octeno.

25 En una realización, el interpolímero de etileno no contiene un comonomero aromático polimerizado en él. En una realización adicional, el interpolímero de etileno no contiene un comonomero vinilaromático polimerizado en él. En otra realización adicional más, el interpolímero de etileno no contiene estireno, p-metilestireno o divinilestireno polimerizado en él. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

30 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tienen una viscosidad en masa fundida de 2.000 cP a 50.000 cP. La viscosidad en masa fundida se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferentemente la viscosidad en masa fundida es de 4.000 cP a 30.000 cP, y más preferentemente de 6.000 a 20.000 cP. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

35 En otra realización, el interpolímero de etileno usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tiene una viscosidad en masa fundida menor o igual que 25.000 cP, preferentemente menor o igual que 20.000 cP, y más preferentemente menor o igual que 15.000 cP. En otra realización, el interpolímero de etileno usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tiene una viscosidad en masa fundida mayor o igual que 2.000 cP, preferentemente mayor o igual que 3.000 cP, y más preferentemente mayor o igual que 4.000 cP. La viscosidad en masa fundida se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

40 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tienen un índice de fusión (I_2) de 300 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferentemente hasta 2.000 g/10 min, y más preferentemente de 400 g/10 min a 1.500 g/10 min, como se determina usando la ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga). El índice de fusión se puede calcular de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410): I_2 (190°C/2,16 kg) = $3,6126 [10^{(\log(\eta)-6,6928)/-1,1363}] - 9,3185$, en la que η = viscosidad en masa fundida, en cP, a 177°C (350°F). Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

45 Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tienen un índice de fusión (I_2) mayor que 300 g/10 min, más preferentemente mayor que 400 g/10 min, como se determina usando la ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga). En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tiene un índice (I_2) de fusión menor que 3.500 g/10 min, preferentemente

menor que 3.000 g/10 min, y más preferentemente menor que 2.500 g/10 min, como se determina usando la ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga). El índice de fusión se puede calcular de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410): I_2 (190°C/2,16 kg) = $3,6126 [10^{(\log(\eta)-6,6928)/-1,1363}] - 9,3185$, en la que η = viscosidad en masa fundida, en cP, a 177°C (350°F). Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

- 5 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen un peso molecular promedio numérico de 4.000 a 30.000, preferentemente de 5.000 a 25.000, más preferentemente de 5.000 a 15.000, e incluso más preferentemente de 6.000 a 14.000. Todos los pesos moleculares, como se describe aquí, tienen la unidad "g/mol". Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 10 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferentemente de 10.000 a 50.000, y más preferentemente de 12.000 a 30.000. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 15 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen un peso molecular promedio en peso menor que 40.000, preferentemente menor que 30.000 y más preferentemente menor que 25.000 g/mol. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 20 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen un peso molecular promedio en peso mayor que 8.000, preferentemente mayor que 9.000 y más preferentemente mayor que 10.000 g/mol. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 25 En otra realización los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen un porcentaje de cristalinidad menor o igual que 50 por ciento, preferentemente menor o igual que 40 por ciento, y más preferente menor o igual que 25 por ciento, como se mide por DSC. En otra realización, los interpolímeros de etileno tienen un porcentaje de cristalinidad mayor o igual que 2 por ciento, preferentemente mayor o igual que 5 por ciento, como se mide por DSC. Preferentemente estos interpolímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 50 por ciento. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 30 En otra realización los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen una incorporación de comonómero en el polímero final mayor que 2 por ciento en moles, preferentemente mayor que 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables (monómero más comonómero(s)). La cantidad de incorporación de comonómero puede ser mayor que 6 por ciento en moles, y puede ser incluso mayor que 10 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 35 En otra realización, los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferentemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferentemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 40 En otra realización, el interpolímero de etileno usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tiene una densidad menor que 0,900 g/cm³, preferentemente menor que 0,890 g/cm³, y más preferentemente menor que 0,880 g/cm³. En otra realización, el interpolímero de etileno usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tiene una densidad mayor que 0,850 g/cm³, preferentemente mayor que 0,855 g/cm³, y más preferentemente mayor que 0,860 g/cm³. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.
- 45 Los ejemplos de interpolímeros de etileno apropiados para la invención incluyen los interpolímeros AFFINITY™ y ENGAGE™, disponibles de The Dow Chemical Company. Otros ejemplos de interpolímeros de etileno/ α -olefina apropiados para la invención incluyen los interpolímeros de etileno de bajo peso molecular descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810. Otros interpolímeros apropiados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloques de etileno- α -olefina y otros copolímeros e interpolímeros de bloques basados en etileno conocidos en la técnica.
- 50 Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados pueden ser interpolímeros "homogéneos" u "homogéneamente ramificados" preparados usando los catalizadores de geometría restringida, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236; 5.278.272; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; 6.034.021; 5.321.106 (EP 0 468 651); 6.118.013 (EP 0 514 828); y WO 93/19104 (patentes de EE.UU. Nos. 5.374.696; 5.532.394; 5.723.398); y WO 95/00526 (patentes de EE.UU. Nos. 5.470.993; 5.556.928; 5.624.878). Otra clase apropiada de catalizadores usados para preparar tales interpolímeros son los catalizadores de metalloceno, descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.044.438; 5.057.475; 5.096.867; y 5.324.800. Los

catalizadores de geometría restringida y los catalizadores de metalloceno se denominan ambos a veces "catalizadores de un solo sitio".

5 En una realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado o un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En otra realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En una realización adicional, el interpolímero de etileno es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado con una relación I_1/I_2 de 7 a 10, y preferentemente de 8 a 10. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

10 En otra realización el interpolímero de etileno se prepara usando un catalizador de un solo sitio. En una realización adicional, el interpolímero de etileno se prepara usando un catalizador de geometría restringida. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, el interpolímero de etileno contiene más de 55 por ciento en moles de etileno, y preferentemente más de 60 por ciento en moles de etileno, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. Preferentemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

15 Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados se pueden polimerizar en dos reactores, siendo polimerizado un primer polímero en un primer reactor, y siendo polimerizado un segundo polímero (de más alto o más bajo peso molecular, y/o diferente densidad, y/o que es heterogéneo) en un segundo reactor, que está conectado en serie o en paralelo al reactor en el que se produce el primer polímero. Tal polimerización dual se usa para preparar mezclas poliméricas en reactor que tienen propiedades deseables. Un ejemplo de esto se describe en el documento WO 94/00500. Adicionalmente, se pueden usar catalizadores duales en polimerizaciones en uno o más reactores como se discute en el documento WO2005/028584A1.

20 Un interpolímero de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones apropiadas como se describe aquí.

Un interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones apropiadas como se describe aquí.

25 **Mezclas de poliolefina funcionalizada**

En otra realización de la invención, una mezcla de dos o más poliolefinas se somete a reacciones de funcionalización como se describe aquí.

30 El agente de funcionalización se puede hacer reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefina mezclando los polímeros individuales con el agente e iniciador en la primera etapa de un reactor extrusor. La reacción de injerto se debe realizar en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal de polímero, y minimicen las reacciones secundarias.

En una realización, la mezcla de resina contiene un interpolímero de etileno y un interpolímero de propileno. Los interpolímeros de etileno e interpolímeros de propileno apropiados incluyen, pero no están limitados a, aquellos descritos aquí.

35 **Funcionalización**

Los interpolímeros de etileno descritos aquí se pueden modificar por injerto típico, hidrogenación, inserción de nitreno, epoxidación, u otras reacciones de funcionalización, bien conocidas por los expertos en la técnica. Las funcionalizaciones preferidas son reacciones de injerto que usan un mecanismo de radicales libres.

40 Varias especies radicalmente injertables se pueden unir al polímero, individualmente o en forma de injertos relativamente cortos. Estas especies incluyen moléculas insaturadas, que contiene cada una por lo menos un heteroátomo. Estas especies incluyen, pero no están limitadas a, anhídrido maleico, maleato de dibutilo, maleato de dicitclohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálilco, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido alquensuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotonico, y los respectivos ésteres, imidas, sales u aductos de Diels-Alder de estos compuestos.

45 Otras especies radicalmente injertables se pueden unir al polímero, individualmente o en forma de injertos de cortos a largos. Estas especies incluyen, pero no están limitadas a, ácido metacrílico; ácido acrílico; aductos de Diels-Alder de ácido acrílico; metacrilatos que incluyen metilo, etilo, butilo, isobutilo, etilhexilo, laurilo, estearilo, hidroxietilo, y dimetilaminoetilo; acrilatos que incluyen metilo, etilo, butilo, isobutilo, etilhexilo, laurilo, estearilo e hidroxietilo; metacrilato de glicidilo y cloruro de vinilo.

50 Se pueden usar mezclas de especies radicalmente injertables que comprenden por lo menos una de las especies anteriores, con estireno/anhídrido maleico y estireno/acrilonitrilo como ejemplos ilustrativos.

Un método de injerto térmico es un método para la reacción, sin embargo se pueden usar otros métodos de injerto, tales como fotoiniciación, incluyendo diferentes formas de radiación, haz de electrones, o generación de radicales redox.

5 Los interpolímeros funcionalizados descritos aquí se pueden modificar también por varios procedimientos de alargamiento de la cadena o de reticulación, que incluyen, pero no están limitados a sistemas de curado basados en peróxido, azufre, radiación o azida. Una descripción completa de las distintas tecnologías de reticulación se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.869.591 y 5.977.271.

10 Para las resinas curadas, los agentes de curado apropiados pueden incluir peróxidos, fenoles, azidas, productos de reacción aldehído-amina, ureas substituidas, guanidinas substituidas; xantatos substituidos; ditiocarbamatos substituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, imidazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima, azufre; y sus combinaciones. El azufre elemental se puede usar como agente de reticulación para polímeros que contienen dieno.

15 En algunos sistemas la reticulación se puede promover con un catalizador de reticulación, y se puede usar en esta invención cualquier catalizador que proporcione esta función. Estos catalizadores generalmente incluyen ácidos y bases, especialmente bases orgánicas, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos, y compuestos organometálicos, incluyendo titanatos orgánicos, circonatos orgánicos, y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de cinc, naftenato de cobalato, y similares, son ejemplos de catalizadores de reticulación apropiados.

20 En lugar de emplear un agente químico de reticulación, la reticulación se puede efectuar por el uso de radiación o por el uso de haces de electrones. Los tipos de radiación útiles incluyen radiación ultravioleta (UV) o visible, rayos beta, rayos gamma, rayos X, o radiación de neutrones. Se cree que la radiación efectúa la reticulación generando radicales poliméricos que se pueden combinar y reticular.

25 Se pueden emplear con efectividad sistemas de curado dual, que usan una combinación de calor, curado con humedad, y etapas de radiación. Los sistemas duales de curado se describen en las patentes de EE.UU. No. 5.911.940 y 6.124.370. Por ejemplo, puede ser deseable emplear agentes de reticulación de peróxido en conjunción con agentes de reticulación de silano; agentes de reticulación de peróxido en conjunción con radiación; o agentes de reticulación de contienen azufre en conjunción con agentes de reticulación de silano.

30 Los polímeros de bajo peso molecular descritos aquí se pueden modificar también por varios otros procedimientos de reticulación, que incluyen, pero no están limitados a, la incorporación de un componente de dieno, como un termonómero, en sus preparaciones, y la subsecuente reticulación por los anteriormente mencionados métodos, y métodos adicionales, que incluyen vulcanización vía el grupo vinilo, usando azufre, por ejemplo, como agente de reticulación.

35 La funcionalización puede ocurrir también en el grupo insaturado terminal (por ejemplo, grupo vinilo) o un grupo de insaturación interna, cuando tales grupos están presentes en el polímero. Tal funcionalización incluye, pero no está limitada a, hidrogenación, halogenación (tal como cloración), ozonización, hidroxilación, sulfonación, carboxilación, epoxidación, y reacciones de injerto. Cualquier grupo funcional, tal como halógeno, amina, amida, éster, ácido carboxílico, éter, etc., o compuestos insaturados funcionales, tales como anhídrido maleico, se puede añadir a una insaturación terminal o interna vía química conocida. Otros métodos de funcionalización incluyen los descritos en las siguientes patentes de EE.UU.: 5.849.828, titulada "Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers"; 5.814.708, titulada "Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene" y 5.717.039, titulada "Functionalization of Polymers Base don Koch Chemistry and Derivatives Thereof".

45 Los polímeros descritos aquí se pueden clorar con cualquiera de varios reactivos, que incluyen cloro elemental, y los productos clorados a continuación se pueden hacer reaccionar con cualquiera de varias aminas, por ejemplo, etilendiamina, para obtener producto aminado, útil en composiciones de combustible y aceite para motores. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 3.960.515; 4.832.702; 4.234.235; y WO 92/14806. La sulfonación se puede efectuar según los métodos descritos en las siguientes patentes de EE.UU.: 5.753.774, titulada, "Functional Group Terminated Polymers Containing Sulfonate Group Via Sulfonation of Ethylenically Unsaturated Polymers;" 5.723.550, titulada, "Bulk Sulfonation of EPDM Rubber," 5.596.128, titulada, "Sulfonating Agent and Sulfonation Process;" 5.030.399, titulada, "Method of In-Mold Sulfonation of Molded Plastic Article;" 4.532.302, titulada, "Process for the Sulfonation of an Elastomeric Polymer;" 4.308.215, titulada, "Sulfonation Process;" 4.184.988, titulada, "Process for the Sulfonation of an Elastomeric Polymer;" 4.157.432, titulada, "Bulk Sulfonation Process;" 4.148.821, titulada, "Process for Sulfonation".

55 Según algunas realizaciones de esta invención, los polímeros con insaturación, se polimerizan, por ejemplo, con restos que producen ácido carboxílico (preferentemente restos ácido o anhídrido) selectivamente en sitios de insaturación carbono-carbono sobre las cadenas del polímero, preferentemente en presencia de un iniciador de radicales libres, para unir al azar restos que producen ácido carboxílico, es decir, restos ácido o anhídrido o éster de ácido, sobre las cadenas del polímero.

En una realización, esta funcionalización selectiva se puede conseguir por halogenación, por ejemplo, clorando o bromando el polímero de alfa-olefina insaturada con cloro o bromo a elevadas temperaturas. La halogenación normalmente ayuda a incrementar la reactividad de los polímeros iniciales de alfa-olefina con reactante de funcionalización monoinsaturado. El polímero halogenado se hace reaccionar a continuación con suficiente reactante monoinsaturado capaz de añadir restos funcionales al polímero, por ejemplo, reactante carboxílico monoinsaturado, a elevada temperatura, de tal modo que el producto obtenido contendrá el número deseado de moles del reactante carboxílico monoinsaturado por mol del polímero halogenado. Se enseñan procedimientos de este tipo general en las patentes de EE.UU. Nos. 3.087.436; 3.172.892; 3.272.746.

Los ejemplos de tales reactantes carboxílicos monoinsaturados son ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, y ésteres de ácido y alquilo inferior (por ejemplo, alquilo de C1 a C4) de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo, y fumarato de metilo. Al reaccionar con el polímero, la monoinsaturación del reactante carboxílico monoinsaturado se vuelve saturada. De este modo, por ejemplo, el anhídrido maleico se vuelve anhídrido succínico substituido en el polímero, y el ácido acrílico se vuelve ácido propiónico substituido en el polímero.

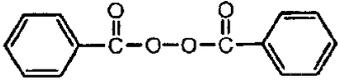
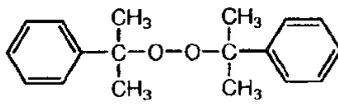
En otra realización, los interpolímeros de etileno insaturado se pueden funcionalizar selectivamente en los sitios de enlaces olefínicamente insaturados en las cadenas de polímero, con ácido carboxílico, éster carboxílico o grupos funcionales ésteriol vía la reacción de Koch. Un procedimiento de Koch comprende poner en contacto una composición polimérica que comprende por lo menos un polímero que tiene por lo menos un doble enlace carbono-carbono con un catalizador de Koch. El catalizador es preferentemente un catalizador clásico ácido de Bronsted o ácido de Lewis. La reacción de Koch se efectúa de una manera, y en condiciones suficientes para formar un ion carbenio en el sitio de dicho doble enlace carbono-carbono. El ion carbenio se hace reaccionar con monóxido de carbono para formar un catión acilio, que a su vez, se hace reaccionar con por lo menos un agente de captura nucleófilo, seleccionado del grupo que consiste en agua o por lo menos un hidroxilo o un compuesto que contiene un grupo tiol, para formar grupos funcionales, por ejemplo, grupos funcionales carbonilo, tales como compuestos que contienen grupo carbonilo o tiolcarbonilo, así como sus derivados. Los procedimientos para funcionalizar polímeros insaturados vía una reacción de Koch se describen más completamente en la patente de EE.UU. No. 5.629.434, titulada "Functionalization of Polymers Base on Koch Chemistry and Derivatives Thereof".

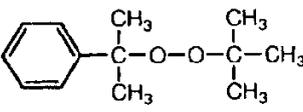
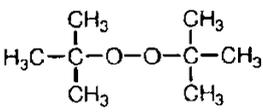
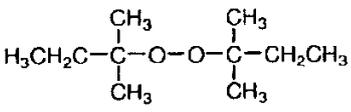
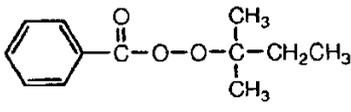
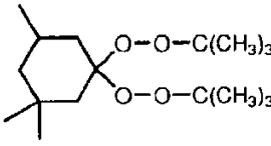
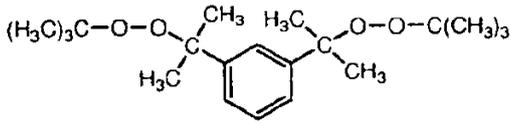
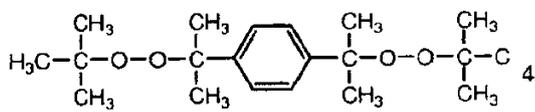
En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno insaturado se pueden funcionalizar con restos ácido carboxílico o éster haciendo reaccionar los polímeros iniciales con monóxido de carbono y un alcohol, en presencia de un ácido protónico, un sistema catalizador que comprende: (a) por lo menos uno de los metales paladio, rodio, rutenio, iridio y cobalto en forma elemental o compuesta, y (b) un compuesto de cobre. Se describen procedimientos de este tipo, por ejemplo, en la solicitud de EP publicada 148.592.

En otras realizaciones más, los grupos funcionales se pueden añadir directamente al interpolímero por una reacción de Friedel-Crafts u otra reacción de sustitución electrófila. Tales grupos funcionales incluyen, por ejemplo, grupos alquilcarbonilo, arilcarbonilo y aralquilo substituidos o sin substituir; grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico o grupos alquilo substituidos con grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico; halógeno, y NO₂, que se pueden transformar subsecuentemente en NH₂. Preferentemente tales grupos incluyen acilo, tal como fenilcarbonilo, carboxialquilcarbonilo substituido o sin substituir, y carboxibencilo substituido o sin substituir. Los grupos particularmente preferidos incluyen -C(O)Me, que se pueden funcionalizar adicionalmente a, por ejemplo, -CO₂H; -C(O)-pC₆H₄-Me (que se puede funcionalizar adicionalmente a, por ejemplo, -CH(OH)-pC₆H₄-Me); -CH(R₅)CH₂CH₂CO₂H; -CH(R₅)CH₂CH₂SO₃H; y -CH(R₅)CH₂CH₂CO₂H, en las que R₅ se selecciona independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo; y -C(O)CH₂CH₂CO₂H. Los grupos funcionales que contienen grupos ácidos se pueden convertir en sales ionoméricas, tales como ionómeros de cinc por neutralización. Las reacciones de sustitución electrófila, que se ha descubierto que son ventajosamente útiles para los polímeros sustancialmente al azar, descritos anteriormente, se pueden efectuar como se describe en G.A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. II, Part 2, J. Wiley & Sons, N.Y., 1964.

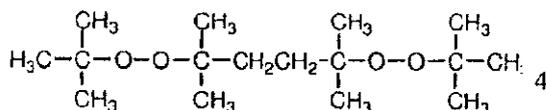
Iniciadores de radicales libres útiles para iniciar reacciones de injerto

Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar reacciones de injerto por descomposición para formar radicales libres, que incluyen compuestos que contienen azo, peroxiácidos carboxílicos y peroxiésteres, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Muchos de estos compuestos y sus propiedades han sido descritos (Referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76. Es preferible que la especie que se forman por la descomposición del iniciador sea un radical libre basado en oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo, y peróxidos de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferibles, comúnmente usados para modificar la estructura de polímeros, se listan a continuación. También se muestran a continuación las respectivas estructuras químicas y los rendimientos de radicales teóricos. El rendimiento de radicales teórico es el número teórico de radicales libres que se generan por mol de iniciador.

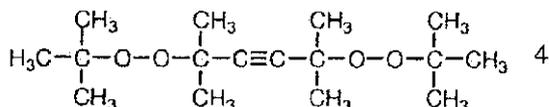
<u>Nombre del iniciador</u>	<u>Estructura del iniciador</u>	<u>Rendimiento teórico del iniciador</u>
Peróxido de benziloilo		2
Peróxido de lauroilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
Peróxido de dicumilo		2

Peróxido de t-butil- α -cumilo		2
Peróxido de di-t-butilo		2
Peróxido de di-t-amilo		2
Peroxisbenzoato de t-amilo		2
1,1-Bis(t-butilperoxi)- 3,3,5-trimetilciclohexano		4
α,α' -Bis(t-butilperoxi)- 1,3-diisopropilbenceno		4
α,α' -Bis(t-butilperoxi)- 1,4-diisopropilbenceno		4

2,5-Bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano



2,5-Bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino



Interpolímeros de olefina funcionalizados con anhídrido maleico

5 Una realización preferida de la invención proporciona interpolímeros de olefina, y en particular, interpolímeros de etileno (preferentemente interpolímeros de etileno/ α -olefina) injertados cada uno con anhídrido maleico. El interpolímero de olefina injertado con anhídrido maleico puede contener o no pequeñas cantidades de producto de hidrólisis y/u otros derivados.

10 En una realización, la presente invención proporciona poliolefinas y mezclas de poliolefinas injertadas con anhídrido maleico, y en particular interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico. Preferentemente, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico descritos a continuación se forman a partir de interpolímeros de etileno/ α -olefina (polímeros base).

15 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP, preferentemente menor que 40.000 cP, y más preferentemente menor que 30.000 cP, a 177°C (350°F). En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico se forman a partir de interpolímeros de etileno que tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, preferentemente de 1 a 4, y más preferentemente de 1 a 3,5 o de 1 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 5 se incluyen aquí y se describen aquí. La invención proporciona también formulaciones adhesivas preparadas de interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

20 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una viscosidad en masa fundida de 2.000 cP a 50.000 cP a 177°C (350°F). La viscosidad en masa fundida se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferentemente la viscosidad en masa fundida es de 4.000 cP a 30.000 cP, y más preferentemente de 6.000 a 20.000 cP. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

25 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen un peso molecular promedio numérico de 4.000 a 30.000, preferentemente de 5.000 a 25.000, y más preferentemente de 5.000 a 15.000. Todos los pesos moleculares, tal como se describen aquí, tienen la unidad "g/mol". Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferentemente de 10.000 a 50.000, y más preferentemente de 12.000 a 30.000.

30 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, preferentemente de 1 a 4, y más preferentemente de 1 a 3. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

35 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferentemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferentemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

40 La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para preparar los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico de la invención, injertando restos anhídrido maleico a insaturaciones residuales en la cadena de interpolímero y/o a grupos saturados en la cadena de interpolímero de un interpolímero de etileno/ α -olefina. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

En una realización, la cantidad de anhídrido maleico usado en la reacción de injerto es mayor o igual que uno por

- 5 ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva, y la relación en peso de anhídrido maleico a iniciador, es de 10:1 a 500:1, preferentemente de 20:1 a 400:1, y más preferentemente de 30:1 a 300:1. En otra realización, la relación en peso de anhídrido maleico a iniciador es de 10:1 a 50:1. Estas relaciones de anhídrido maleico a iniciador, balanceadas con la eficiencia de injerto de la reacción, han dado como resultado polímeros injertados con anhídrido maleico que proporcionan buenas propiedades de adhesión. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).
- 10 En otra realización más, el interpolímero de etileno contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de todas las insaturaciones (vinilo, vinilideno, cis, y tras), R_v , de 0,001 a 0,5, preferentemente de 0,01 a 0,4, y más preferentemente de 0,1 a 0,3, como se determina por ^1H RMN. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).
- 15 En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico usado en la reacción de injerto es menor o igual que 10 por ciento en peso (basado en el peso de la composición reactiva), preferentemente menor que 5 por ciento en peso, y más preferentemente de 0,5 a 10 por ciento en peso, e incluso más preferentemente de 0,5 a 5 por ciento en peso.
- 20 En otra realización, la cantidad de constituyente de anhídrido maleico injertado en la cadena de poliolefina (por ejemplo, interpolímero de etileno o interpolímero de propileno) es mayor que 0,05 por ciento en peso (basado en el peso del interpolímero de olefina), como se determina por análisis de valoración, análisis de FTIR, o cualquier otro método apropiado. En una realización adicional, esta cantidad es mayor que 0,25 por ciento en peso, y en una realización adicional más, esta cantidad es mayor que 0,5 por ciento en peso. En una realización preferida, se injerta de 0,1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso de anhídrido maleico. Preferentemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).
- 25 El anhídrido maleico, así como muchas otras especies insaturadas que contienen heteroátomo, se puede injertar en el interpolímero por cualquier método convencional, típicamente en presencia de un iniciador de radicales libres, por ejemplo, el peróxido y tipos de compuestos azo, etc., o por radiación ionizante. Son preferidos los iniciadores orgánicos, tales como uno cualquiera de los iniciadores de peróxido, tales como peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-3-hexino, peróxido de laurilo, y peracetato de terc-tutilo. Un azocompuesto apropiado es 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Los iniciadores orgánicos tienen reactividades variables a diferentes temperaturas, y pueden generar diferentes tipos de radicales libres para injerto. Un experto en la técnica puede seleccionar el iniciador orgánico apropiado según se necesite para las condiciones de injerto.
- 30 La cantidad y tipo de iniciador, la cantidad de anhídrido maleico, así como las condiciones de reacción, incluyendo temperatura, tiempo, cizalladura, medio, aditivos, diluyentes y similares, empleadas en el procedimiento de injerto pueden afectar a la estructura final del interpolímero maleado. Por ejemplo, el grado de anhídrido maleico/anhídrido succínico, sus oligómeros, y sus derivados, incluyendo productos de hidrólisis, injertados en el interpolímero injertado pueden estar influidos por las anteriormente mencionadas consideraciones. Adicionalmente, el grado y tipo de ramificación, y la cantidad de reticulación, puede estar también influido por las condiciones de reacción y concentraciones. En general, se prefiere que se minimice la reticulación durante el proceso de maleación. La composición del interpolímero de olefina base puede también jugar un papel en la estructura final del interpolímero maleado. La estructura resultante, afectará a su vez a las propiedades y uso del producto final. Típicamente, la cantidad de iniciador y anhídrido maleico empleado no excederá de aquella que se determina para proporcionar el nivel deseado de maleación y fluidez en fundido deseada, requerida cada una para el interpolímero funcionalizado y su subsecuente uso.
- 35 La cantidad de iniciador puede variar, pero para las aplicaciones adhesivas de la invención, se usa por lo menos 100 ppm de iniciador, preferentemente por lo menos 250 ppm de iniciador, basado en la cantidad total de la composición reactiva. El iniciador puede estar presente en una cantidad de 250 ppm a 2.500 ppm.
- 40 La reacción de injerto se debe efectuar en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal de interpolímero, y minimice las reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente de injerto, que no se injerta en el interpolímero de olefina. No es inusual que alguna fracción del anhídrido maleico (y/o sus derivados) no se injerte en el interpolímero de olefina, y se desea generalmente que se minimice el agente de injerto sin reaccionar. La reacción de injerto se puede efectuar en masa fundida, en disolución, en estado sólido, en estado hinchado, y similares. La maleación se puede efectuar en una amplia variedad de equipos, tales como, pero no limitados a, extrusores de dos tornillos, extrusores de un solo tornillo, Brabenders, reactores discontinuos, y similares.
- 45 Se ha encontrado que mezclar la resina con el anhídrido maleico e iniciador en la primera etapa de un extrusor, a temperaturas de fusión típicamente de 100°C a 260°C, preferentemente de 120°C a 250°C, ha producido resinas suficientemente maleadas.
- 50 Las realizaciones adicionales de la invención proporcionan interpolímeros de olefina injertados con otros

5 compuestos que contienen carbonilo. En una realización, estos interpolímeros de olefina injertados pueden tener distribuciones de peso molecular y/o densidades iguales o similares a aquellas descritas anteriormente para los interpolímeros de olefina injertados con anhídrido maleico. En otra realización, estos interpolímeros de olefina injertados se preparan usando iguales o similares cantidades de compuesto de injerto e iniciador, como las usadas para los interpolímeros de olefina con anhídrido maleico injertado, como se describe anteriormente. En otra realización, estos interpolímeros de olefina injertados contienen igual o similar nivel de compuesto injertado que la cantidad de anhídrido maleico injertado, como se describe anteriormente.

10 Los compuestos que contienen carbonilo adicionales incluyen, pero no están limitados a, maleato de dibutilo, maleato de dicitlohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido alqueniilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotonico, sus ésteres, sus imidas, sus sales y sus aductos de Diels-Alder.

15 En otra realización de la invención, una mezcla de dos o más poliolefinas se somete a maleación usando anhídrido maleico y agentes de curado como se discute anteriormente. El anhídrido maleico se puede hacer reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefina mezclando los polímeros individuales con el anhídrido maleico e iniciador en la primera etapa de un reactor extrusor. Las temperaturas del procedimiento a las que tiene lugar la reacción (injerto de anhídrido maleico) son típicamente entre 100°C y 260°C, preferentemente entre 120°C y 250°C, dependiendo del tiempo de residencia y de la semivida del iniciador. La reacción de injerto se debe efectuar en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal y minimicen las reacciones secundarias.

20 En una realización, la mezcla de resina contiene un interpolímero de etileno y un interpolímero de propileno. Los interpolímeros de etileno e interpolímeros de propileno apropiados incluyen, pero no están limitados a, aquellos descritos aquí.

Composiciones y mezclas que contienen los interpolímeros de olefina funcionalizados

25 Los interpolímeros de olefina funcionalizados de la invención se pueden mezclar con uno o más de otros polímeros para mejorar el rendimiento, procesabilidad y/o coste de la mezcla resultante.

30 Los polímeros apropiados para mezclar con los interpolímeros de olefina funcionalizados de la invención incluyen termoplásticos y polímeros no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclar incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificado por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímeros al azar de etileno/propileno), varios tipos de polietileno (PE), incluyendo polietileno de baja densidad, libre de radicales, de alta presión (LDPE), polietileno lineal de baja densidad de Ziegler Natta (LLDPE), PE de metalloceno, incluyendo PE de reactor múltiple ("mezclas en el reactor" de PE de Ziegler Natta y PE de metalloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefina, copolímeros basados en etileno y propileno (por ejemplo polímeros disponibles con la designación comercial VERSIFY™, disponible de The Dow Chemical Company, y VISTAMAXX™, disponible de ExxonMobil, pueden ser también útiles como componentes en mezclas que comprenden interpolímeros funcionalizados.

40 Los polímeros adicionales para mezcla incluyen, pero no están limitados a, poliamidas, poliésteres, policarbonato, otros termoplásticos de ingeniería, poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), y productos naturales, tales como celulosa y fibras de lana. Las poliamidas apropiadas incluyen, pero no están limitadas a, poliamidas alifáticas, tales como policaprolactama (naílon 6), poli(hexametenadipamida) (naílon 6.6), poli(hexametenisebacamida); y poliamidas aromáticas (o poliaramidas). Los poliésteres apropiados incluyen, pero no están limitados a, poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT). Sistemas termoendurecibles tales como epoxis, poliésteres insaturados, y similares, pueden tener los polímeros multibloque funcionalizados mezclados en ellos previamente al curado o durante el curado del sistema termoendurecible.

50 En una realización, la invención proporciona composiciones termoplásticas que comprenden un polímero de matriz termoplástica, especialmente una poliamida, poliéster o una poliolefina, tal como polipropileno, y una fase dispersa, que contiene morfología núcleo-envoltura o núcleo-envoltura múltiple; comprendiendo la envoltura un interpolímero funcionalizado, según la invención, y comprendiendo el núcleo un interpolímero multibloque sin funcionalizar y/o otros tipos de poliolefinas. En otra realización, el núcleo comprende un interpolímero funcionalizado según la invención.

55 El interpolímero base sin funcionalizar puede formar también partículas del tipo núcleo interno-envoltura que tienen bloques duros cristalinos o semicristalinos en forma de un "núcleo", rodeado por bloques blandos o elastómeros formando una "envoltura" alrededor de los dominios ocluidos de polímero duro. Estas partículas se pueden formar y dispersar dentro del polímero matriz por las fuerzas incurridas durante la composición o mezcla en fundido.

5 Estas morfologías núcleo-envoltura o núcleo-envoltura múltiple deseadas pueden ser el resultado de, o ser mejoradas por interacciones químicas entre el resto funcionalizado del interpolímero base y la resina matriz. Estas interacciones químicas pueden dar como resultado enlaces covalentes o asociaciones no covalentes. Por ejemplo, los injertos de anhídrido maleico pueden formar uniones amida con aminas terminales de una poliamida, o formar uniones éster con hidroxilos terminales de un poliéster. Las interacciones químicas pueden surgir también de asociaciones mejoradas entre los grupos funcionales de los interpolímeros de olefina funcionalizados y restos químicos en el polímero matriz. Tales asociaciones incluyen, pero no están limitadas a, interacciones dipolo-dipolo, enlace de hidrógeno, interacciones hidrófilas e interacciones hidrófobas.

10 Las mezclas, como se describe aquí, se pueden preparar mezclando o amasando los respectivos componentes a una temperatura alrededor, o por encima de la temperatura del punto de fusión de uno o ambos componentes. Para algunos copolímeros multibloque funcionalizados esta temperatura puede estar por encima de 90°C, lo más generalmente por encima de 100°C, y lo más preferentemente por encima de 110°C. Se puede emplear equipo típico de mezcla o amasado de polímero, capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y capaz de plastificar en fundido la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadores, extrusores (tanto de un solo tornillo como de dos tornillos), mezcladores de Banbury, calandrias, y similares. La secuencia de mezcla, y el método, pueden depender de la composición final. Se puede emplear también una combinación de mezcladores discontinuos de Banbury y mezcladores continuos, tal como un mezclador de Banbury seguido de un mezclador de molino, seguido de un extrusor.

20 Las composiciones de mezcla pueden contener aceites de proceso, plastificantes, y ayudas de proceso. Los aceites de proceso de caucho tienen una cierta designación ASTM, y los aceites de proceso parafínicos, nafténicos o aromáticos son todos apropiados para su uso. Generalmente se emplean de 0 a 150 partes, más preferentemente de 0 a 100 partes, y lo más preferentemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes del polímero total. Cantidades más elevadas de aceite pueden tender a mejorar el procesado del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Las ayudas de proceso adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácido graso, tales como estearato de calcio o estearato de cinc, (poli)alcoholes que incluyen glicoles, éteres de polialcohol, que incluyen éteres de glicol, (poli)ésteres, que incluyen ésteres de (poli)glicol, y sales metálicas, especialmente de metales del Grupo 1 o 2, o cinc, sus derivados de sal.

30 Las composiciones termoplásticas de esta invención, incluyendo las mezclas precedentes, se pueden procesar por técnicas de moldeo convencionales, tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoconformado, moldeo por colada (slush molding), sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado, y otras técnicas. Las películas, incluyendo las películas multicapa, se pueden producir por procedimientos de moldeo o estiramiento, incluyendo procedimientos de película soplada.

Aditivos

35 Típicamente los polímeros y resinas usados en la invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos en fundido. Otros aditivos poliméricos incluyen, pero no están limitados a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes deslizantes, retardantes de la llama, plastificantes, ayudas de proceso, lubricantes, estabilizantes, inhibidores del humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo.

45 Las composiciones termoplásticas y las composiciones termoendurecibles, que contiene cada una etileno/ α -olefina funcionalizados, según la invención, pueden contener también cargas orgánicas e inorgánicas, u otros aditivos, tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo, nailon, rayón, algodón, poliéster, y poliaramida), fibras metálicas, copos o partículas, silicatos laminares expandibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas que incluyen nanotubos, wollastonita, grafito, zeolitas, y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o dióxido de titanio y otros titanatos. Se pueden emplear también para una mejor unión de la carga agentes de copulación basados en silano u otros agentes de copulación.

Composiciones adhesivas

50 Las composiciones adhesivas (adhesivo de masa fundida caliente (HMA) y adhesivos sensibles a la presión (PSA)), basadas en uno o más polímeros o mezclas funcionalizadas, como se describe anteriormente, se pueden preparar por técnicas convencionales, tales como mezclando en masa fundida los constituyentes de la formulación en un dispositivo de mezcla, con o sin catalizadores de curado. Las composiciones adhesivas de la presente invención tienen viscosidades que son susceptibles de aplicación a temperaturas de menos de 149°C (300°F). En una realización preferida, los adhesivos se formulan con interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico (injertados con MAH).

La viscosidad de las composiciones adhesivas dependerá de la aplicación de uso final. Para cartón y adhesivos de sellado, son típicas viscosidades en el intervalo de 500-1.500 cP a 177°C (350°F).

ES 2 400 224 T3

Las composiciones adhesivas se caracterizan adicionalmente por tener bajas densidades susceptibles de procedimientos de reciclado y nuevo procesado. Los adhesivos también exhiben excelente flexibilidad a temperatura fría. Esta combinación de propiedades hace a estos aditivos adecuados para adhesivos de envasado de baja temperatura de aplicación, así como adhesivos de envasado de uso general.

- 5 Los polímeros o mezclas funcionalizadas, como se discute anteriormente, estarán presentes preferentemente en cantidades de 20 por ciento a 65 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación adhesiva. Preferentemente, los polímeros o mezclas funcionalizadas estarán presentes en una cantidad de 25 por ciento a 45 por ciento en peso, y más preferentemente de 30 por ciento a 40 por ciento en peso.

- 10 Adicionalmente, o alternativamente, los polímeros o mezclas funcionalizadas se pueden combinar con uno o más de los siguientes: (a) otros homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno, que incluyen, pero no están limitados a, polietileno de baja densidad, así como versiones injertadas y maleadas, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo, copolímeros de etileno y acrilato de metilo; (b) homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de propileno; (c) copolímeros de bloques de caucho, que incluyen aquellos que tienen la configuración general de tres bloques A-B-A, multibloques A-B-A-B-A-B, dibloques A-B y copolímeros de bloques radiales; y (d) otros polímeros basados en olefinas. Los polímeros apropiados incluyen los polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company), y polímeros VISTAMAXX™, (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), polímeros VESTOFLAST™ (Degussa), y polipropileno de alto impacto. Otros polímeros apropiados incluyen poliolefinas de bajo peso molecular, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.917.100; 5.750.813 y 6.107.530. Los polímeros adicionales se pueden usar en cantidades de hasta 20 por ciento en peso, sin embargo, la cantidad de polímeros adicionales puede aumentar o disminuir, y dependerá de las propiedades y aplicación(es) deseada(s) del adhesivo final.

En una realización, una composición adhesiva que contiene por lo menos lo siguiente:

- 25 a) de 20 por ciento a 100 por ciento, y preferentemente de 20 por ciento a 65 por ciento en peso del adhesivo de por lo menos un interpolímero de etileno funcionalizado (preferentemente un interpolímero de etileno/ α -olefina), que tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), una distribución de peso molecular mayor que 1, y menor o igual que 3,5, y una densidad de 0,855 a 0,895 g/cm³;
- b) de 0 a 60 por ciento, o de 5 a 35 por ciento en peso de adhesivo, de por lo menos una cera.

En otra realización la composición adhesiva contiene por lo menos lo siguiente:

- 30 a) de 25 a 100 por ciento, en peso en el adhesivo, de por lo menos un interpolímero de etileno funcionalizado (preferentemente un interpolímero de etileno/ α -olefina), que tiene una densidad de 0,86 a 0,88 g/cm³, una viscosidad en masa fundida menor a 177°C (350°F) de 3.500 a 30.000 cP;
- b) de 0 a 50 por ciento, o de 5 a 45 por ciento en peso de adhesivo, de por lo menos un adhesivo.
- 35 c) de 0 a 35 por ciento, o de 5 a 30 por ciento en peso del adhesivo, de por lo menos una cera, que se selecciona preferentemente de cera parafínica, cera microcristalina; cera sintética, cera de degradación, o una cera preparada con un metaloceno o catalizador de geometría restringida que tiene una densidad de 0,885 a 0,97 g/cm³, y una viscosidad en masa fundida a 177°C (350°F) de 10 a 2.000 cP, o una de sus combinaciones.

- 40 En otra realización, la composición adhesiva contiene por lo menos un interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico (preferentemente un interpolímero de etileno/ α -olefina injertado), y en el que el polímero o polímeros injertados con anhídrido maleico están presentes en una cantidad de 15 a 100 por ciento en peso, preferentemente de 15 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición contiene adicionalmente de 0 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso de por lo menos un adhesivo, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso de por lo menos un aceite, basado en el peso total de la composición.

- 45 En otra realización, la composición adhesiva contiene por lo menos un interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico (preferentemente un interpolímero de etileno/ α -olefina injertado), y en la que el polímero o polímeros injertados con anhídrido maleico están presentes en una cantidad de 15 a 100 por ciento en peso, preferentemente de 15 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende adicionalmente de 0 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso de por lo menos un adhesivo, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso de por lo menos una cera, basado en el peso total de la composición.

- 55 Las ceras útiles aquí incluyen, pero no están limitadas a, ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de polipropileno, ceras térmicamente degradadas, ceras de subproductos de polietileno, ceras de Fisher-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas, y ceras funcionalizadas, tales como ceras de hidroxiestearamida y ceras de amida grasa. Es común en la técnica usar la terminología "ceras

sintéticas de alto punto de fusión” para incluir ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de subproductos de polietileno y ceras de Fisher-Tropsch. Las ceras apropiadas también incluyen aquellas descritas en las patentes de EE.UU. Nos. 6.335.410; 6.054.544 y 6.723.810.

5 Las resinas adhesivas ejemplares incluyen, pero no están limitadas a, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y sus mezclas. Las resinas adhesivas que tienen un punto de ablandamiento de anillo y bola de 70°C a 150°C, tendrán típicamente una viscosidad a 177°C (350°F), como se mide usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 3.000 centipoises. Los ejemplos útiles incluyen Eastotac® H-100, H-115 y H-130, y H-142 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas, con puntos de ablandamiento de 100°C, 115°C y 130°C y 142°C, respectivamente. Estas resinas están disponibles en el grado E, grado R, grado L y grado W, que indican diferentes niveles de hidrogenación, siendo la E la menos hidrogenada y siendo la W la más hidrogenada.

15 Otras resinas adhesivas útiles incluyen Escorez® 5300, 5637 y 5400, resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez® 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo aromática modificada parcialmente hidrogenada. Todas estas resinas están disponibles de ExxonMobil Chemical Co., en Houston, Texas. Otras resinas adhesivas incluyen Wingtack® Extra, que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática alifática disponible de Goodyear Chemical Co., en Akron, Ohio; Hercolite® 2100, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada; y Zonatac® 105 y 501 Lite, que son resinas de terpeno estirenadas hechas de d-limoneno y disponibles de Arizona Chemical Co., en Panama City, Florida.

20 Se pueden añadir estabilizantes y antioxidantes para proteger el adhesivo de la degradación, causada por reacciones con oxígeno, que son inducidas por cosas tales como calor, luz o catalizador residual de las materias primas. Disminuir la temperatura de aplicación, como en la presente invención, también ayuda a reducir la degradación. Tales antioxidantes están comercialmente disponibles de Cib-Geigy situada en Hawthorn, N.Y., e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076, que son antioxidantes fenólicos impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como eliminadores de radicales libres, y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como antioxidantes de fosfito, como Irgafos® 168, disponible de Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios que generalmente no se usan solos, y se usan principalmente como descomponedores de peróxido. Otros antioxidantes disponibles incluyen, pero no están limitados a, Cyanox® LTDP, disponible de Cytec Industries en Stamford, Conn., y Ethanox® 1330, disponible de Albemarle Corp., en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para su uso por sí mismos, o en combinación con otros de tales oxidantes. Cuando se emplea, el antioxidante está típicamente presente en una cantidad menor que 1,0 por ciento en peso, preferentemente menor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación adhesiva.

35 El adhesivo puede comprender adicionalmente un aceite. Los aceites se emplean típicamente para reducir la viscosidad del adhesivo sensible a la presión. Cuando se emplean, los aceites estarán presentes en una cantidad menor que 50, preferentemente menor que 40, y más preferentemente menor que 35 por ciento en peso, basado en el peso de la formulación adhesiva. Las clases ejemplares de aceites incluyen, pero no están limitadas a, aceite mineral blanco (tal como aceite Kaydol® disponible de Witco), y aceite nafténico Shellflex® 371 (disponible de Shell Oil Company) y Calsol 5550 (aceite nafténico de Calumet Lubricants).

40 Los adhesivos se pueden preparar por procedimientos estándar de mezcla en masa fundida. En particular, el polímero o mezcla injertada con anhídrido maleico, adhesivo(s) y otros componentes se pueden mezclar en masa fundida hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Es satisfactorio cualquier método de mezcla que produce una mezcla homogénea, sin degradar los componentes adhesivos, tal como un recipiente equipado con un agitador, y un mecanismo de calentamiento opcional.

45 Adicionalmente, los componentes de una formulación adhesiva se pueden añadir a un revestidor de extrusión para la aplicación al sustrato. Los adhesivos se pueden proporcionar en formas tales como pelets, almohadillas, chiclets, grageas o cualquier otra combinación deseada.

50 Los adhesivos son idealmente apropiados para su uso en la industria de envasado para sellado de cajas y cartones y para formar bandejas. Estos envases se pueden fabricar de materiales tales como kraft virgen y reciclado, kraft de alta y baja densidad, aglomerado y varios tipos de kraft y aglomerado tratado y revestido, y versiones corrugadas de estos materiales. Estos adhesivos pueden unir también materiales compuestos, tales como aquellos tipos de envases usados para el envasado de bebidas alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir aglomerado estratificado con una lámina de aluminio, que está adicionalmente estratificada con materiales de película, tales como polietileno, Mylar™, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), etileno acetato de vinilo y varios otros tipos de películas. Tales materiales de película pueden también estar unidos directamente al aglomerado o kraft en ausencia de lámina de aluminio. Uno de experiencia media en la técnica reconocería que las formulaciones adhesivas de la invención se pueden usar con varias sustancias usadas en la industria de envasado.

Los adhesivos se pueden usar también en varias aplicaciones que incluyen, pero no están limitadas a, sellado de

cajas y cartones, automoción, artes gráficas, no tejidos, montaje de paneles, cintas de alto rendimiento, aplicaciones de carpintería (por ejemplo, HMAs de carpintería, adhesivos de muebles, adhesivos de suelos de madera, otros adhesivos para la construcción de estructuras de madera), adhesivos de masa fundida caliente de contacto, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta de alfombra, adhesivos de carpintería y adhesivos de envoltura de perfiles.

Otras aplicaciones basadas en los polímeros y mezclas injertadas con anhídrido maleico

Los polímeros o mezclas injertadas con anhídrido maleico se pueden mezclar con uno o más termoplásticos o polímeros termoendurecibles, y usar en otras aplicaciones.

Los polímeros incluyen resinas naturales o sintéticas tales como, por ejemplo, copolímeros de bloques de estireno, cauchos, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-ácido carboxílico (EAA), copolímeros de acrilato de etileno, polibutileno, polibutadieno, nailons, policarbonatos, poliésteres, polipropileno, interpolímeros de etileno-propileno tales como caucho de etileno-propileno, cauchos de monómero de etileno-propileno-dieno, polietileno clorado, vulcanatos termoplásticos, polímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA), interpolímeros de etileno estireno (ESI), epoxis, poliuretanos, así como polímeros de olefina modificados por injerto, y combinaciones de dos o más de estos polímeros.

Las composiciones de mezcla de la presente invención se pueden usar en varias aplicaciones que incluyen termoconformado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y sobremoldeo, calandrado, procedimientos de formación de fibra, alambre y cable, revestimientos por extrusión y dispersiones.

Las ayudas de proceso, que se denominan también plastificantes, se pueden incluir también en los componentes de mezcla individuales o se pueden añadir a la mezcla final. Estos incluyen, pero no están limitados a, los ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado de petróleo, y resinas líquidas de colofonia o materias primas de petróleo. Las clases ejemplares de aceites útiles como ayudas de proceso incluyen aceite mineral blanco tal como aceite Kaydo™ (disponible de y nombre comercial registrado de Witco) y aceite nafténico Shellflex™ 371 (un nombre comercial disponible y registrado de Shell Oil Company). Otro aceite apropiado es el aceite Tuflo™ (un nombre comercial registrado y disponible de Lyondell).

Los polímeros injertados con anhídrido maleico de la presente invención se pueden usar también para mejorar la adhesión de polímero en adhesivos en masa fundida caliente, sistemas de estratificación y revestimiento por extrusión, cuando se usan como componentes de la mezcla.

Otra ventaja más de los polímeros injertados con anhídrido maleico de la presente invención es que sus bajas cristalinidades les permiten ser cargados con altos niveles de cargas (por ejemplo, talco, negro de carbono, sílice, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, etc.) y/u otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010, un compuesto fenólico impedido; Irgafos 168, un fosfito; etc.), aditivos de adhesión (por ejemplo, poliisobutileno), aditivos antibloqueo, colorantes, pigmentos, ceras, agentes de nucleación, aceites diluyentes, retardantes de la llama, adhesivos y similares. La cantidad de carga que se puede incorporar en el polímero injertado con anhídrido maleico está limitada solo por la estructura molecular de la composición que contiene la carga, y/o hasta el punto que la carga no interfiera con las otras mejoras introducidas por el polímero. Se pueden conseguir niveles de sólidos de 70% en peso, 80% en peso, o más, basado en el peso combinado de la composición y carga. Esta alta capacidad de carga es particularmente útil en aplicaciones de lotes maestros, por ejemplo, usando una cantidad relativamente pequeña de polímero para introducir una o más cargas y/o aditivos en mucho mayor cantidad de composición.

Definiciones

El término "composición" como se usa aquí, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados de los materiales de la composición.

Las expresiones "mezcla" o "mezcla polimérica", como se usan aquí, quieren decir una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no (sin separación de fases a nivel molecular). Tal mezcla puede ser de fases separadas o no. Tal mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "polímero", como se usa aquí, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, iguales o de diferente tipo. El término genérico polímero de este modo abarca el término homopolímero, usualmente empleado para denominar los polímeros preparados solo de un tipo de monómero, y el término interpolímero como se define aquí a continuación. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativas de interpolímeros como se describe a continuación.

El término “interpolímero”, como se usa aquí, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico de interpolímero de este modo incluye los copolímeros, usualmente empleado para denominar los polímeros preparados de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados de más de dos tipos de monómeros diferentes.

5 La expresión “interpolímero de etileno”, como se usa aquí, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizado, basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

10 La expresión “interpolímero de etileno/ α -olefina”, como se usa aquí, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados, basado en los moles totales de monómeros polimerizables, y una α -olefina, y opcionalmente monómero(s) adicionales.

La expresión “interpolímero de propileno”, como se usa aquí, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizados, basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

15 La expresión “interpolímero de propileno/ α -olefina”, como se usa aquí, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizados, basado en los moles totales de monómeros polimerizables, y una α -olefina, y opcionalmente monómero(s) adicionales.

La expresión “interpolímero de propileno/etileno”, como se usa aquí, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene más de 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizados, basado en los moles totales de monómeros polimerizables, y etileno, y opcionalmente monómero(s) adicionales.

20 Las expresiones “poliolefina funcionalizada”, “interpolímero funcionalizado”, “interpolímero de etileno funcionalizado”, “interpolímero de propileno funcionalizado” y expresiones similares, como se usan aquí, se refieren a uno o más agentes de funcionalización (por ejemplo, el compuesto insaturado, tal como anhídrido maleico, etc.) en (unido a) la cadena principal de la poliolefina. Tales restos pueden estar unidos dentro de la estructura polimérica (como grupos secundarios), o unidos en un extremo de la estructura polimérica, y uno o más restos funcionales pueden estar
25 unidos conjuntamente en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, este término incluye también cantidades minoritarias de restos funcionales que conectan dos o más cadenas poliméricas, por ejemplo, por una reacción, previamente a cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado (por ejemplo, mayor que un incremento de 200 por ciento en viscosidad en masa fundida a 177°C (350°F), con relación al polímero base).

30 Las expresiones “injertado con anhídrido maleico”, “injertado con MAH” y expresiones similares, como se usan aquí, se refieren a la unión química de restos que contienen grupos anhídrido, derivados de uno o más compuestos de anhídrido maleico, en (unido a) la cadena principal de una estructura polimérica. Tales restos pueden estar unidos dentro de la estructura polimérica (como grupos secundarios), o unidos en un extremo de la estructura polimérica, y uno o más restos de anhídrido maleico pueden estar unidos conjuntamente en una posición particular a lo largo de la
35 cadena principal. Además, este término incluye también cantidades minoritarias de restos de anhídrido maleico que conectan dos o más cadenas poliméricas, por ejemplo, por una reacción de reticulación, previamente a cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado (por ejemplo, mayor que un incremento de 200 por ciento en viscosidad en masa fundida a 177°C (350°F), con relación al polímero base).

40 La expresión “composición reactiva” usada en referencia a una reacción de funcionalización, tal como una reacción de injerto de anhídrido maleico, se refiere a todos los reactivos de reacción, y típicamente se refiere al “polímero base, agente de funcionalización e iniciador”.

45 Las expresiones “homogéneo” y “homogéneamente ramificado” se usan en referencia a un polímero (o interpolímero) de etileno/ α -olefina, en el que el comonómero de α -olefina está distribuido al azar dentro de una molécula dada de polímero, y sustancialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma relación de etileno a comonómero.

Los interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros lineales de etileno, e interpolímeros de etileno sustancialmente lineales.

50 Incluidos entre los interpolímeros lineales de etileno homogéneamente ramificados están los polímeros de etileno, que carecen de ramificaciones de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero, y que están homogéneamente distribuidas, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Esto es, los interpolímeros lineales de etileno homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, como es el caso de los polímeros lineales de polietileno de baja densidad o los polímeros lineales de polietileno de alta densidad, preparados usando
55 procedimientos de polimerización de distribución uniforme de la ramificación como se describe, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Los ejemplos comerciales de interpolímeros lineales de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMER™ suministrados por Mitsui Chemical Company, y los

polímeros EXACT™ suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son aquellos en los que el comonomero está distribuido al azar dentro de una molécula dada de interpolímero, y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación etileno/comonomero dentro de ese interpolímero.

Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero que la cadena principal de polímero, y pueden tener alrededor de la misma longitud que la longitud de la cadena principal de polímero, y tener una longitud de carbono mayor que la longitud de carbono debida a la incorporación de un comonomero.

“Sustancialmente lineal”, típicamente es en referencia a un polímero que está substituido en promedio, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

Algunos polímeros pueden estar substituidos con de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, más preferentemente de 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, y especialmente de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

Los ejemplos comerciales de polímeros sustancialmente lineales incluyen los polímeros ENGAGE™ (disponibles de The Dow Chemical Company), y los polímeros AFFINITY™ (disponibles de The Dow Chemical Company).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren sustancialmente de la bien conocida clase de interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, descritos por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992, y además, no son de la misma clase que los polímeros de etileno lineales heterogéneos convencionales “polimerizados por catalizador de Ziegler-Natta” (por ejemplo, polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE) preparados, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al. en la patente de EE.UU. 4.076.698); ni son de la misma clase que los polietilenos altamente ramificados iniciados por radicales libres de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno y ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados útiles en la invención tienen excelente procesabilidad, aunque tienen una relativamente estrecha distribución de peso molecular. Sorprendentemente, la relación de índices de fusión (I_{10}/I_2) según la ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variar ampliamente, y esencialmente independientemente de la distribución de peso molecular (M_w/M_n o MWD). Este sorprendente comportamiento es completamente contrario al de los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, tales como aquellos descritos, por ejemplo, por Elston en el documento U.S. 3.645.992, y los interpolímeros de polietileno lineales polimerizados por Ziegler-Natta convencionales heterogéneamente ramificados, tales como aquellos descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en el documento U.S. 4.076.698. Al contrario que los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (homogéneamente o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, tales que, cuando se incrementa la distribución de peso molecular se incrementa también el valor I_{10}/I_2 .

“Cadena principal” se refiere a una molécula discreta, y “polímero” o “polímero en masa”, se refieren, en el sentido convencional, al polímero tal como se forma en un reactor.

La “ramificación de cadena larga (LCB)” se puede determinar por técnicas convencionales conocidas en la industria, tales como espectroscopia de resonancia magnética nuclear del ^{13}C (^{13}C RMN), usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297). Otros dos métodos son cromatografía de permeación de gel, acoplada con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPC-LALLS), y cromatografía de permeación de gel, acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificación de cadena larga, y las teorías subyacentes han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112, y Wood-Adams, P.M.; Dealy, J.M.; deGroot, A.W.; Redwine, O.D. Macromolecules, 2000, 33, 7489-7499: Adicionalmente, una combinación de métodos reológicos y en disolución ha demostrado ser útil también para detectar bajos niveles de ramificación de cadena larga, en los que se usan la viscosidad a cizalladura cero y el peso molecular promedio en peso de cromatografía de permeación de gel, en referencia a un estándar lineal, para detectar ramificación de cadena larga. Véase por ejemplo, R.L. Sammler, T.P. Karjala, W. Huang, M.A. Mangnus, L.G. Hazlitt, y M.S. Johnson, SPE ANTEC Proceedings, Chicago, p. 1023 (2004).

En contraste a “polímero de etileno sustancialmente lineal”, “polímero de etileno lineal” quiere decir que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, típicamente, el polímero está substituido con una media de menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

Medidas

5 Viscosidad en masa fundida

La viscosidad en masa fundida se determina según el siguiente procedimiento, usando un viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories y cámaras de muestra de aluminio desechables. El husillo utilizado, es un husillo de masa fundida caliente SC-31, apropiado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se vierte en la cámara, que a su vez se inserta en un Thermosel de Brookfield, y se fija en su sitio. La cámara de muestra tiene una hendidura sobre el fondo que sujeta el fondo del Thermosel de Brookfield para asegurar que a la cámara no se le permite dar la vuelta cuando se inserta el husillo y se hace girar. La muestra se calienta hasta la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida está alrededor de 2,54 cm (aproximadamente 8 gramos de resina) por debajo de la parte superior de la cámara de muestra. El aparato del viscosímetro se hace descender y se sumerge el husillo dentro de la cámara de muestra. Se continúa el descenso hasta que los corchetes en el viscosímetro se alinean con el Thermosel. Se enciende el viscosímetro, y se fija para que funcione a una velocidad de cizalladura que conduce a una lectura del par en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante alrededor de 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, momento en el que se registra una lectura final.

Cromatografía de permeación de gel

20 Los pesos moleculares promedio y las distribuciones de peso molecular para los polímeros de base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste en un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. La columna y los compartimentos del carrusel se hacen funcionar a 140°C para los polímeros basado en polietileno. Las columnas son tres columnas Mixed-B de 10 µm de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,3-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección es 100 microlitros, y el caudal es 1,0 mililitros/minuto. La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con estándares de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular, comprados a Polymer Laboratories (UK). Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

en la que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

35 Los cálculos del peso molecular equivalente del polietileno se efectuaron usando el software Viscotek TriSEC versión 3.0. Los pesos moleculares para los polímeros basados en polipropileno se pueden determinar usando las relaciones de Mark-Houwink según la ASTM D6474.9714-1, en la que para poliestireno $a = 0,702$ y $\log k = -3,9$, y para polipropileno, $a = 0,725$ y $\log K = -3,721$. Para las muestras basadas en polipropileno, la columna y compartimentos del carrusel se hacen funcionar a 160°C.

40 Con el término “MI” se quiere decir índice de fusión, I_2 en g/10 min, medido según la ASTM D-1238-03, Condición 190°C/2,16 kg para muestra basada en polietileno (Condición 230°C/2,16 kg para muestra basada en polipropileno). Los índices de fusión se determinan también a partir de la viscosidad Brookfield como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 6.335.410; 6.054.544; 6.723.810.

La notación “ I_{10} ” se refiere a un índice de fusión, en g/10 min, medido usando la ASTM D-1238-03, Condición 190°C/10,0 kg (Condición 230°C/2,16 kg) para polipropileno.

45 Se usa calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad en muestras basadas en polietileno (PE) y muestras basadas en polipropileno (PP). Se presiona una muestra en una película delgada a una temperatura de 190°C. Alrededor de cinco a ocho miligramos de muestra de película se pesan y colocan en una cápsula de DSC. Se sujeta la tapa presionando sobre la cápsula para asegurar una atmósfera cerrada. Se coloca la cápsula de la muestra en una celda de DSC, y a continuación se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10°C/min hasta una temperatura de 180°C para PE (230°C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. A continuación la muestra se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -60°C para PE (-40°C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta a continuación a una velocidad de 10°C/min, hasta la fusión completa (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado de la segunda curva de calentamiento, entre un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, para PE, % cristalinidad = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$; y para PP, % cristalinidad = $(H_f/165 \text{ J/g}) \times 100$).

A menos que se afirme lo contrario, los puntos de fusión (T_m) de cada muestra de interpolímero (polímero base, polímero injertado con MAH) se determina de la segunda curva de calentamiento obtenida de DSC, como se describe anteriormente. La temperatura de cristalización (T_c) se mide de la primera curva de enfriamiento.

5 La densidad se mide según la ASTM D-792-00. La densidad medida ser una “densidad rápida”, que quiere decir que la densidad se determinó después de una hora del tiempo de moldeo.

El % de extraíbles de xileno se midió según la ASTM D-2765-01 Procedimiento A.

El punto de ablandamiento se midió según la ASTM D-3104, con un termosistema de Mettler-Toledo FP900. Este sistema consiste en un procesador central FP90, usado como unidad de control y evaluación para la celda de medida, y la FP83, que es la celda de medida, usada para determinar el punto de ablandamiento.

10 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear del protón (^1H RMN) del grupo final

15 Se usó el análisis de ^1H RMN para determinar la estructura del grupo final. Se prepararon muestras añadiendo aproximadamente 0,100 g de polímero en 2,5 ml de disolvente en un tubo para RMN de 10 mm. El disolvente era una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando y sometiendo a vórtice el tubo, y sus contenidos, a 110°C. Los datos se recogieron usando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus 400 MHz. Los parámetros de adquisición usados para el experimento Presat incluyen una anchura de pulso de 30 μs , 200 transitorios por archivo de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 s, una anchura espectral de 10.000 Hz, un tamaño de archivo de puntos de datos de 32K, punto establecido de temperatura de 110°C, tiempo de retraso D1 4,40 s, Satdly 4,0 s, y Satpwr de 16.

20 La relación de los grupos vinilo terminales a la suma de todas las insaturaciones, R_v , se define a continuación. Como se mencionó anteriormente, R_v , se puede determinar usando espectroscopia de ^1H RMN, o si esta no es determinante, por espectroscopia de ^{13}C RMN, en condiciones en las que la intensidad de los picos que corresponden a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. El valor R_v se define como:

$$R_v = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilo}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

25 en la que [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, cis y trans en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente. La cantidad de cada insaturación y la cantidad de cadena principal (CH_2) se puede determinar de la integración de cada pico respectivo, como se conoce en la técnica. Cada integral se normaliza a la región de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 .

30 Análisis por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier

Contenido de anhídrido maleico

35 La concentración de anhídrido maleico se determina por la relación de las alturas de pico del anhídrido maleico a número de onda de 1.791 cm^{-1} al pico del polímero de referencia, que en el caso de polietileno es a un número de onda de 2019 cm^{-1} . El contenido de anhídrido maleico se calcula multiplicando esta relación por la apropiada constante de calibración. La ecuación usada para las poliolefinas injertadas con maleico (con pico de referencia para polietileno) tiene la siguiente forma, como se muestra en la Ecuación 1.

$$\text{MAH}(\% \text{ en peso}) = A * \left\{ \frac{[\text{Área del pico de FTIR a } 1.791 \text{ cm}^{-1}]}{[\text{Área del pico de FTIR a } 2019 \text{ cm}^{-1}]} + B * \left\{ \frac{[\text{Área del pico de FTIR a } 1.712 \text{ cm}^{-1}]}{[\text{Área del pico de FTIR a } 2019 \text{ cm}^{-1}]} \right\} \right\} \text{ (Ecuación 1)}.$$

40 La constante de calibración A se puede determinar usando estándares de RMN de C13. La constante de calibración real puede diferir ligeramente dependiendo del instrumento y polímero. El segundo componente a número de onda 1.712 cm^{-1} da cuenta de la presencia de ácido maleico, que es negligible para material recién injertado. Con el tiempo sin embargo, el anhídrido maleico se convierte fácilmente en ácido maleico en presencia de humedad. Dependiendo de la superficie puede ocurrir hidrólisis significativa en solo unos pocos días en condiciones normales. El ácido tiene un pico distintivo a número de onda 1.712 cm^{-1} . La constante B en la ecuación 1 es una corrección para la diferencia de coeficientes de extinción entre los grupos anhídrido y ácido.

50 El procedimiento de preparación de muestras comienza preparando un disco prensado, típicamente de 0,05 a 0,15 milímetros de grosor, en una prensa caliente, entre dos películas protectoras, a 150-180°C durante 1 hora. Mylar y Teflón son películas protectoras apropiadas para proteger la muestra de las platinas. No se debe usar nunca lámina de aluminio (el anhídrido maleico reacciona con el aluminio). Las platinas deben estar a presión (~9.072 kg) durante alrededor de 5 minutos. La muestra se deja enfriar a temperatura ambiente, se coloca en un portamuestras apropiado y a continuación se escanea en el FTIR. Se debe efectuar un barrido del fondo antes de cada barrido de la muestra, o según sea necesario. La precisión del análisis es buena con una variabilidad inherente de menos de

±5%. Las muestras se deben almacenar con desecante para prevenir la hidrólisis excesiva. Se ha medido un contenido de humedad en el producto tan alto como 0,1 por ciento en peso. La conversión de anhídrido en ácido sin embargo es reversible con la temperatura, pero puede tardar hasta una semana en completar la conversión. La reversión se realiza mejor en un horno de vacío a 150°C; se requiere un buen vacío (cerca de 76,2 cm de Hg (30 inches Hg)). Si el vacío es menor que el adecuado la muestra tiende a oxidarse dando como resultado un pico de infrarrojos a aproximadamente 1.740 cm⁻¹, que provocará que los valores del nivel de injerto sean demasiado bajos.

Los espectros de FTIR típicos para polietileno injertado con MAH se muestran en la Figura 1. El anhídrido y ácido maleico están representados por picos a alrededor de 1.791 y 1.712 cm⁻¹, respectivamente. El espectro superior muestra el efecto de envejecimiento/hidrólisis en el polímero injertado con MA. La masa de material se ha convertido a la forma ácida a 1.712 cm⁻¹. El espectro del fondo muestra el efecto del calentamiento a vacío de la muestra a 150°C durante alrededor de una hora. La mayor parte del ácido se convierte de nuevo en el anhídrido, a 1.791 cm⁻¹. Las líneas base y alturas de pico recomendadas se describen en los espectros del fondo.

Experimental

Injerto con anhídrido maleico de poliolefinas de alto índice de fusión usando extrusión reactiva

Tres copolímeros al azar de etileno/octeno, EO1, EO2 y EO (MI 200), con las propiedades discutidas a continuación, se injertaron con anhídrido maleico. La relación de anhídrido maleico a peróxido en la mezcla maestra líquida variaba de 12:1 a 14:1. La resina y la mezcla maestra de anhídrido maleico/peróxido se alimentaron a un extrusor a un cierto % en peso de la mezcla maestra. Los copolímeros tanto EO1 como EO2 se estabilizaron con Irganox™ 1010, disponible de Ciba Specialty Chemicals.

EO1 es un copolímero al azar de etileno/octeno con las siguientes propiedades:

Densidad de 0,87 g/cm³, viscosidad en masa fundida de 8.200 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión (I₂) de 1.000 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de alrededor de 16.

EO2 es un copolímero al azar de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cm³, viscosidad en masa fundida de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión (I₂) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de alrededor de 18.

EO3 (MI 200) es un copolímero al azar de etileno/octeno comparativo con una densidad de 0,870 g/cm³, y un índice de fusión (I₂) de 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.

Procedimiento representativo

Briquetas de anhídrido maleico de Huntsman se molieron en forma de pequeñas partículas, y se añadieron, con las relaciones deseadas, con peróxido Trigonox 101, de Akzo-Nobel, a polímeros EO1 o EO2 de Dow Chemical. Los componentes se mezclaron en un mezclador de sólidos Henschel. La premezcla se añadió a la garganta de alimentación de un extrusor continuo Berstoff ZE 25E de dos tornillos co-rotatorios, con siete secciones de cilindro. La mezcla se extruyó continuamente a través de una placa de boquillas en forma de hilo, se enfrió rápidamente en un recipiente de agua, y se cortó en forma de pelets. La temperatura del agua de los pelets se mantuvo fría con hielo, por debajo de 10°C, para facilitar el corte de los hilos del polímero extruido. Durante la extrusión, se retiró del extrusor una porción del anhídrido maleico sin reaccionar a través de una salida a vacío, dispuesta a de -635 a -711 mm de Hg (-25 a -28 inches Hg), localizada en el cilindro 5 hacia el final del extrusor. Se añadió nitrógeno a la tolva de alimentación del extrusor para proporcionar una atmósfera inerte para el polímero, y para prevenir la oxidación prematura. Las condiciones del extrusor se listan en la Tabla 1.

40

Tabla 1: Ejemplos de extrusor

MUESTRA	Nº 3. POX MAH MI 500	Nº 4. POX MAH MI 500	Nº 2. POX MAH MI 1.000	Nº 1. POX MAH MI 1.000
RPM del tornillo	452	452	452	452
Presión de la boquilla (PSI)***	240	370	290	380
Temperatura de fusión (°C)	124	123	119	121
Carga, AMP	5	5	5	5
Temperatura establecida para el cilindro en la Zona 1. (°C)	190	180	153	164
Temperatura establecida para el cilindro en las Zonas 2-4. (°C)	240	240	238-240	240
Temperatura establecida para el cilindro en la Zona 5. (°C)	100	138	151	152
Temperatura establecida para el cilindro en la Zona 6. (°C)	100	124	128	156
Temperatura establecida para la boquilla (°C)	100	100	100	100
Alimentador principal (lb/h)****	9	9	9	9
RPM del alimentador principal	880	880	880	880
Alimentador de POX – Cantidad de POX* (ppm)	1.200	1.800	1.800	1.200
Alimentador de MAH – Cantidad de MAH** (% en peso)	1,5	2,5	2,5	1,5

POX* = peróxido. *** 1 PSI = 6,89 kPa.

5 MAH** = anhídrido maleico. ****1 lb = 0,45 kg

10 El porcentaje en peso del peróxido y anhídrido maleico añadidos al extrusor se varía para equilibrar el nivel de injerto con la eficiencia de injerto y la viscosidad del polímero. Típicamente, cuanto más alta la concentración del peróxido utilizado para una concentración dada de MAH, más alto es el nivel de injerto y la eficiencia de injerto conseguida, pero la viscosidad del polímero injertado se incrementa. Se requiere el más alto nivel de peróxido para llegar a los más altos niveles de injerto de MAH. A una muestra de los pelets acabados, después de la extrusión, se le dio forma de película, y se examinó a continuación por el método FTIR para determinar la cantidad de MAH presente en la resina. Un resumen de los resultados del injerto se muestra en la Tabla 2. La cantidad de MAH (% en peso) y peróxido (ppm) están basadas cada una en el peso total de la composición reactiva (polímero + MAH + peróxido).

Tabla 2: Resumen de resultados del injerto

Muestra Nº	Resina base	MAH añadido al extrusor, % en peso	Peróxido añadido al extrusor, ppm	MAH injertado, % en peso.
1	EO1	1,5	1.200	0,81
2	EO1	2,5	1.800	0,65
3	EO2	1,5	1.200	0,55
4	EO2	2,5	1.800	0,68

15

ES 2 400 224 T3

Las propiedades físicas de los polímeros base y los polímeros injertados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades físicas de la resina base y resina injertada con MAH

	EO1	EO2	EO1 MAH-g (muestra nº 1, 0,81% en peso de MAH injetado)	EO1 MAH-g (muestra nº 2, 0,65% en peso de MAH injetado)	EO2 MAH-g (muestra nº 3, 0,55% en peso de MAH injetado)	EO2 MAH-g (muestra nº 4, 0,68% en peso de MAH injetado)
Densidad (g/cm ³)	0,8702	0,8738	0,8771	0,8786	0,8772	0,8827
Viscosidad a 149°C, cP	15.617 (15,617 Pa.s)	31.443 (31,443 Pa.s)	32.213 (32,213 Pa.s)	42.832 (42,832 Pa.s)	50.989 (50,989 Pa.s)	58.488 (58,488 Pa.s)
Viscosidad a 177°C, cP	7.858 (7,858 Pa.s)	15.747 (15,747 Pa.s)	12.797 (12,797 Pa.s)	16.377 (16,377 Pa.s)	22.195 (22,195 Pa.s)	24.545 (24,545 Pa.s)
Viscosidad a 190°C, cP	5.979 (5,979 Pa.s)	11.957 (11, 957 Pa.s)	9.013 (9,013 Pa.s)	10.753 (10,753 Pa.s)	16.317 (16,317 Pa.s)	17.276 (17,276 Pa.s)
Índice de fusión* 190°C/2,16 kg (g/10 min)	1.037	558	672	539	410	375
T _m (°C)	69,4 (T _{m1}), 52,6 (T _{m2})	71,4 (T _{m1}), 57,2 (T _{m2})	67,4	68,0	73,6	72,9
T _c (°C)	54,3 (T _{c1}), 35,0 (T _{c2})	53,1 (T _{c1}), 32,3 (T _{c2})	51,4 (T _{c1}), 34,8 (T _{c2})	51,7 (T _{c1}), 34,5 (T _{c2})	57,8	57,7
Punto de ablandamiento (°C)	81,0	84,7	85,7	86,4	90,2	88,5
% Crist.	16	18	18	17	18	18
Mw (g/mol)	19.600	22.900	19.100	19.500	23.500	24.600
Mn (g/mol)	9.570	11.600	8.620	8.960	11.000	11.500
Mw/Mn	2,05	1,97	2,22	2,18	2,14	2,14

T_m = Temperatura de fusión; T_{m1} es la temperatura de fusión primaria; T_{m2} es la temperatura de fusión secundaria.

5 T_c = Temperatura de cristalización; T_{c1} es la temperatura de cristalización primaria; T_{c2} es la temperatura de cristalización secundaria.

% de Crist. = porcentaje de cristalinidad

*El índice de fusión se calculó a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410): I₂ (190°C/2,16 kg) = 3,6126 [10^{(log(η-6,6928)/-1,1363)}]-9,3185, en la que η = viscosidad en masa fundida, en cP a 177°C.

10 Resultados de la caracterización

Como se puede ver en los anteriores resultados, el índice de fusión del polímero base "MI 1.000" disminuye en 35-48% después de la maleación, y el polímero base "MI 500" disminuye en 27-33% después de la maleación. Este es un hallazgo, especialmente para el polímero base "MI 500", que mantiene un índice de fusión relativamente alto, y de este modo, un relativamente bajo peso molecular. En las formulaciones de adhesivo, es importante mantener un relativamente alto índice de fusión, por encima de 300 g/10 min a 177°C (350°F) para formular adhesivos con suficientemente bajas viscosidades, aceptables para procesabilidad. Es difícil formular adhesivos con buena procesabilidad, basados en un polímero con un índice de fusión menor que 300 g/10 min a 177°C (350°F). Los resultados de maleación adicionales se muestran en la Tabla 4 a continuación.

15

Tabla 4: Resultados adicionales de maleación

Índice* de fusión del polímero base. 190°C/2,16 kg (g/10 min)	% de MAH por FTIR	Viscosidad (cP) a 177°C (350°F)	Índice* de fusión de polímero injertado con MAH. 190°C/2,16 kg (g/10 min)	% de incremento de viscosidad	% de disminución de índice de fusión
1.072	0,558	11.308	750	49	30
1.072	0,142	9.258	897	22	16
501	0,501	30.543	308	72	39
501	0,187	20.596	439	16	12
221	0,410	86.281	118	97	47
221	0,145	53.688	184	23	17

Las viscosidades de los polímeros base a 177°C (350°F) eran como sigue:

- 5 EO1 MI 1.000 = 7.574 cP;
- EO2 MI 500 = 17.786 cP;
- EO3 MI 200 = 43.791 cP;

10 *El índice de fusión se calculó a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410): I_2 (190°C/2,16 kg) = 3,6126 $[10^{(\log(\eta-6,6928)/-1,1363)} - 9,3185]$, en la que η = viscosidad en masa fundida, en cP a 177°C (350°F).

Análisis del grupo final

15 Los análisis del grupo final tal como se determinan por ¹H RMN para el copolímero EO2 y el copolímero EO1 se muestran en la Tabla 5. El EO2, como se discutió anteriormente, es un copolímero al azar de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cm³, una viscosidad en masa fundida de 15.747 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 558 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad alrededor de 18. El EO1, como se discutió anteriormente, es un copolímero al azar de etileno/octeno con una densidad de 0,87 g/cm³, una viscosidad en masa fundida de 8.200 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 1.037 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad alrededor de 16. La muestra de EO2 se analizó dos veces.

Tabla 5: Resultados de ¹H RMN de los copolímeros EO2 y EO1

Vinilo/1.000 C	Vinilideno (cis/trans)/1.000 C	Vinilideno/1.000 C	R _v
0,018 (EO2)	0,087 (EO2)	0,079 (EO2)	0,096 (EO2)
0,011 (EO2)	0,055 (EO2)	0,052 (EO2)	0,093 (EO2)
0,010 (EO1)	0,039 (EO1)	0,036 (EO1)	0,118 (EO1)

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un interpolímero de etileno funcionalizado, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar un interpolímero de etileno, que tiene una distribución de peso molecular de 1 a 5, por lo menos una temperatura de fusión de 50°C a 90°C, y un índice de fusión mayor que 300 g/10 min como se determina usando la ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga), con por lo menos un compuesto que contiene carbonilo y por lo menos un iniciador, y en el que la relación en peso del “por lo menos un compuesto que contiene carbonilo” al “por lo menos un iniciador” es de 10:1 a 500:1.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el interpolímero de etileno tiene una viscosidad en masa fundida menor que 50.000 cP como se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F).
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el interpolímero de etileno contiene una relación de grupos vinilo terminal a la suma de toda la insaturación de 0,001 a 0,5, como se determina por ¹H RMN.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el interpolímero de etileno contiene una relación de grupos vinilo terminal a la suma de toda la insaturación de 0,01 a 0,4, como se determina por ¹H RMN.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el interpolímero de etileno contiene una relación de grupos vinilo terminal a la suma de todas las insaturaciones de 0,10 a 0,3, como se determina por ¹H RMN.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el por lo menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos.

FIG. 1

