

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 381**

51 Int. Cl.:

C09J 123/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2005 E 10008375 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2281859**

54 Título: **Compuestos adhesivos a base de poli(propileno)**

30 Prioridad:

21.12.2004 US 638094 P
09.09.2005 US 715835 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KARJALA, TERESA P.;
ANSEMS, PATRICIA;
DIEHL, CHARLES F.;
YALVAC, SELIM;
RICKEY, CYNTHIA L.;
KARANDE, SEEMA V. y
TAHA, ANGELA N.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 471 381 T3

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

DESCRIPCION

Compuestos adhesivos a base de poli(propileno).

5 Esta solicitud se basa en las solicitudes provisionales USSN 60/715.835 presentada el 9 de septiembre de 2005 y USSN 60/638.094 presentada el 21 de diciembre de 2004.

10 Esta invención se refiere a composiciones a base de poli(propileno). La invención se refiere a composiciones adhesivas a base de poli(propileno). La invención se refiere a composiciones a base de poli(propileno) útiles en una miríada de otras aplicaciones que incluyen, pero sin limitarse a ellas, techados de betún, fibras, películas, ceras, laminación de papel, alambres y cables, respaldos de losetas de moqueta, y carpintería. Las composiciones de estas realizaciones comprenden frecuentemente otros materiales diversos, por ejemplo ceras, agentes adherentes, aceites.

15 El poli(propileno) es un polímero comercial muy conocido y establecido desde hace mucho tiempo. Está muy disponible tanto como homopolímero como copolímero. Tanto los homopolímeros como los copolímeros están disponibles con una amplia variedad de propiedades como las medidas mediante el peso molecular, distribución de pesos moleculares (MWD o M_w/M_n); índice de fluidez (MFR); si es un copolímero, en ese caso tipo de comonomero, cantidad y distribución; cristalinidad; tacticidad. Se puede fabricar poli(propileno) en un proceso de polimerización en fase gaseosa, en disolución, en suspensión espesa o en suspensión usando uno cualquiera o más de un número de catalizadores conocidos, por ejemplo de Ziegler-Natta; metalocénico; de geometría restringida; no metalocénico, con ligando piridinilo centrado en el metal.

20 El poli(propileno) ha encontrado utilidad en una amplia variedad de aplicaciones de las que algunas de las más convencionales incluyen películas, fibras, piezas de automóviles y electrodomésticos, cables, cuerdas, cintas y moquetas. Además, el poli(propileno) es un componente conocido en muchas composiciones usadas como adhesivos, cargas. Como cualquier otro polímero, el uso final de un poli(propileno) particular estará determinado por sus diversas propiedades químicas y físicas.

25 Los adhesivos son cualquier sustancia, inorgánica u orgánica, natural o sintética, capaz de unir otras sustancias conjuntamente por fijación superficial. Aunque un adhesivo puede consistir en un solo material, por ejemplo una resina termoplástica o termoestable, frecuentemente un adhesivo es una composición que comprende dos o más materiales, por ejemplo silicatos solubles, cementos de fosfato, cola de piel y de hueso, látex de caucho, asfalto, cementos disolventes de elastómeros, y resinas termoplásticas o termoestables en combinación con una o más ceras, agentes adherentes, cargas, etc. Los adhesivos están disponibles en diversas formas, por ejemplo, termofusibles, sensibles a la presión, a base de disolvente, y se adaptan frecuentemente para una aplicación específica.

35 Por ejemplo, los adhesivos termofusibles son materiales sólidos, termoplásticos, que funden rápidamente por calentamiento, y después se endurecen con una unión firme al enfriarse. Los adhesivos termofusibles ofrecen la posibilidad de unión casi instantánea que los hace candidatos excelentes para operaciones automatizadas. Estos adhesivos se usan en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo en la construcción, embalaje, encuadernación, y una composición típica de adhesivo termofusible incluye una amplia variedad de aditivos, por ejemplo plastificantes, agentes adherentes, ceras, antioxidantes. El polímero termoplástico es normalmente uno o más de poliolefina o poliolefina modificada, tal como poli(etileno), poli(propileno), copolímeros de bloques estirénicos y de etileno acetato de vinilo. Dependiendo de la aplicación, las características importantes de un adhesivo termofusible incluyen una baja temperatura de reblandecimiento, dureza, elasticidad, baja migración y empañamiento, y resistencia a la decoloración.

45 La invención es una composición adhesiva que comprende un copolímero de propileno y etileno. Estos copolímeros se caracterizan por (i) tener una viscosidad Brookfield, a 190C, de 50 a 100.000 cP, preferiblemente de 100 a 75.000 cP y más preferiblemente de 500 a 25.000 cP, y (ii) comprender más de 50, preferiblemente al menos 55, más preferiblemente al menos 60 aproximadamente e incluso más preferiblemente al menos 65, % en moles de unidades derivadas de propileno, y entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 50, preferiblemente menos de 35 y más preferiblemente menos de 25, % en moles de unidades derivadas del comonomero insaturado. En ciertas variaciones de esta realización, estos copolímeros se caracterizan también por tener al menos una de las propiedades siguientes: (i) un índice de asimetría, S_{ix} , mayor que aproximadamente -1,20, (ii) una curva DSC con una T_{me} que permanece esencialmente la misma y una T_m que disminuye a medida que se aumenta la cantidad de comonomero, es decir, las unidades derivadas del (de los) comonomero(s) insaturado(s) en el copolímero, y (iii) picos de RMN de ^{13}C correspondientes a regio-errores a aproximadamente 14,6 ppm y a aproximadamente 15,7 ppm, picos de intensidad aproximadamente igual. Ciertos copolímeros preferidos de estas variaciones se caracterizan por dos o más de estas propiedades.

55 En una cuarta realización, la invención es una composición adhesiva que comprende una mezcla de dos o más polímeros en los que al menos un componente de la mezcla, es decir, un primer componente, comprende al menos uno de (i) los copolímeros de propileno/etileno descritos anteriormente, es decir, un copolímero de P/E o de P/E*, y

(ii) uno o más homopolímeros de propileno. La cantidad de cada componente polimérico de la mezcla puede variar ampliamente, aunque normalmente el primer componente comprende al menos 50, 60, 70, 80 ó 90 por ciento en peso o más de la mezcla. La mezcla puede ser homo- o heterofásica. Si la mezcla es heterofásica, entonces el homopolímero de propileno y/o el copolímero de P/E puede ser la fase continua o discontinua (es decir, dispersa).
5 En ciertas variaciones de esta realización, las composiciones son composiciones adhesivas termofusibles.

En una variación, la invención es una composición adhesiva que comprende una mezcla de dos o más polímeros en los que el primer componente de la mezcla comprende al menos un copolímero de P/E o de P/E*, y el segundo componente de la mezcla comprende al menos un homopolímero de propileno caracterizado por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas, es decir, las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por RMN de ¹³C mayor que 0,85 (a veces llamado "polímero P*" o alguna expresión similar).
10

En otra variación, la invención es una composición adhesiva que comprende una mezcla de dos o más polímeros en los que el primer componente de la mezcla comprende al menos un copolímero de P/E o P/E*, y el segundo componente de la mezcla comprende uno o más polímeros termoplásticos distintos de un polímero P*. Normalmente y preferiblemente, este otro polímero es al menos una poliolefina tal como homopolímero de poli(etileno), copolímero de etileno/α-olefina (por ejemplo, LLDPE, HDPE, LDPE), homopolímero o copolímero de propileno catalizado con Ziegler-Natta o metalloceno, copolímero de butileno/α-olefina, copolímero de etileno/estireno u otro polímero termoplástico, por ejemplo etileno-acetato de vinilo (EVA), estireno-butadieno-estireno (SBS). La mezcla puede contener cualquier porcentaje en peso, basado en el peso total de la mezcla, de estos otros componentes aunque normalmente el primer componente comprende al menos 50, 60, 70, 80 ó 90 por ciento en peso o más de la mezcla.
15

Otras realizaciones de la invención incluyen artículos producidos a partir de los copolímeros de la primera realización y/o las composiciones adhesivas de las otras realizaciones, y los procedimientos de fabricación de estos artículos. Los artículos ilustrativos incluyen envases alimentarios y no alimentarios, pañales, cintas. Aún otras realizaciones de la invención incluyen composiciones adhesivas no termofusibles, por ejemplo sensibles a la presión, a base de disolvente, y composiciones que comprenden polímeros de P/E y/o P/E* útiles en aplicaciones tales como techados de betún, señales de carreteras, fibras (en particular para artículos no tejidos), ceras, laminaciones de papel, alambres y cargas para cables, respaldos de losetas de moqueta y carpintería.
20
25

La Figura 1 es una curva TREF para un copolímero de P/E*.

La Figura 2 es un gráfico de DSC de la Muestra 11 descrita en los Ejemplos.

La Figura 3 es un gráfico de DSC de la Muestra 29 descrita en los Ejemplos.

La Figura 4 es un gráfico de DSC de la Muestra 20 descrita en los Ejemplos.
30

La Figura 5 es un gráfico de DSC de la Muestra 31 descrita en los Ejemplos.

Las Figuras 6A y 6B muestran las estructuras químicas de los catalizadores usados para producir las muestras 1-18 y 19-43, respectivamente.

La Figura 7 es un gráfico que representa el valor B frente al porcentaje en moles de comonomero para diversas muestras de la invención y comparativas.
35

La Figura 8 es un gráfico que representa el porcentaje de insaturación total por mol de propileno frente al porcentaje en moles de comonomero.

La Figura 9 es un gráfico que representa el log en base 10 de la viscosidad @ 190C en cP frente al log en base 10 del peso molecular medio ponderado en g/mol de la muestras 1-46.

40 Peso molecular

El peso molecular medio ponderado (Mw) de los polímeros de P/E usados en esta invención puede variar ampliamente, pero normalmente es entre 1.000 y 150.000. Preferiblemente el Mw mínimo es de aproximadamente 3.000, más preferiblemente de aproximadamente 5.000 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 8.000. "Bajo peso molecular", "bajo peso molecular medio ponderado", "bajo Mw" y expresiones similares significan un peso molecular medio ponderado no superior a aproximadamente 150.000, preferiblemente no superior a aproximadamente 100.000 y más preferiblemente no superior a 80.000, y aún más preferiblemente no superior a aproximadamente 70.000. El peso molecular medio ponderado de los polímeros de P/E usados en esta invención está preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 60.000.
45

Polidispersidad

50 La polidispersidad de los polímeros de P/E usados en las composiciones de esta invención está normalmente entre 2 y 4. El límite inferior de la polidispersidad es preferiblemente mayor que 2, más preferiblemente mayor que aproximadamente 2,2, aún más preferiblemente mayor que aproximadamente 2,3 y más preferiblemente aún mayor que aproximadamente 2,5. El límite superior de la polidispersidad es preferiblemente menor que 4. "Polidispersidad

estrecha", "distribución estrecha de pesos moleculares", "MWD estrecha" y términos similares significan una relación (MWD o M_w/M_n) de peso molecular medio ponderado (M_w) a peso molecular medio numérico (M_n) menor que aproximadamente 4, preferiblemente menor que aproximadamente 3,5, más preferiblemente menor que aproximadamente 3, y aún más preferiblemente menor que aproximadamente 2,8. El estrecho intervalo de polidispersidad preferido es de 2 a 4, más preferiblemente de 2,5 a 3,5. Los polímeros de P/E* para usar en composiciones adhesivas, en particular composiciones adhesivas termofusibles, tienen preferiblemente una polidispersidad estrecha.

La polidispersidad de las mezclas de polímeros usadas en las composiciones de esta invención puede ser mayor que la de los componentes poliméricos individuales de la mezcla dependiendo, en parte, del peso molecular de los componentes individuales de la mezcla. En particular, las mezclas producidas utilizando un procedimiento de reactores múltiples pueden tener un amplio intervalo de polidispersidades, por ejemplo desde tan bajas como aproximadamente 2,1 hasta tan altas como aproximadamente 100 o más. Preferiblemente, la M_w/M_n de tales mezclas está entre 2,2 y 50, más preferiblemente entre 2,3 y 20, lo más preferiblemente entre 2,3 y 10.

Calorimetría diferencial de barrido I

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, en inglés) es una técnica común que se puede usar para estudiar la fusión y la cristalización de polímeros. Los principios generales de las medidas de DSC y las aplicaciones de la DSC para estudiar polímeros cristalinos se describen en textos de referencia (por ejemplo, E. A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981). Algunos de los copolímeros de P/E* usados en la práctica de esta invención se caracterizan por una curva de DSC con una T_{me} que permanece esencialmente igual y una T_m que disminuye al aumentar la cantidad de comonómero insaturado en el copolímero. T_{me} significa la temperatura a la cual termina la fusión. T_m significa la temperatura pico de fusión. El análisis de DSC se ilustra en los Ejemplos.

Valor B

"Alto valor B" y expresiones similares significan que las unidades de etileno de un copolímero de propileno y etileno, o un copolímero de propileno, etileno y al menos un comonómero insaturado, se distribuyen a lo largo de la cadena polimérica de una manera no aleatoria. Los valores B varían de 0 a 2. Cuanto mayor es el valor B, más alterna es la distribución de comonómero en el copolímero. Cuanto más bajo es el valor B, más arracimada o de bloques es la distribución del comonómero en el copolímero. Los altos valores B de los polímeros producidos usando un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal, tal como se describe en la publicación de patente de U.S. No. 2003/0204017 A1, son normalmente de al menos aproximadamente 1,03 tal como se determinan según el método de Koenig (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society, Washington, DC, 1992), preferiblemente al menos aproximadamente 1,04, más preferiblemente al menos 1,05 y en algunos casos al menos aproximadamente 1,06. Esto es muy diferente de los copolímeros a base de propileno producidos normalmente con catalizadores metalocénicos, que presentan generalmente valores B menores que 1,00, normalmente menores que 0,95. Hay varias maneras de calcular el valor B; el método descrito a continuación utiliza el método de Koenig J.L., en donde un valor B de 1 indica una distribución perfectamente al azar de unidades de comonómero. El valor B tal como se describe por Koenig se calcula como sigue.

B se define para un copolímero de propileno/etileno como:

$$B = \frac{f(EP+PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

en donde $f(EP+PE)$ = la suma de las fracciones de las diadas EP y PE; y F_E y F_P = la fracción molar de etileno y propileno en el copolímero, respectivamente. La fracción de diadas se puede deducir a partir de los datos de triadas de acuerdo con: $f(EP + PE) = [EPE] + [EPP+PPE]/2 + [PEP] + [EEP+PEE]/2$. Se pueden calcular los valores B para otros copolímeros de una manera análoga mediante asignación de las respectivas diadas de los copolímeros. Por ejemplo, el cálculo del valor B para un copolímero de propileno/1-octeno usa la siguiente ecuación:

$$B = \frac{f(OP+PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

Para polímeros de propileno preparados con un catalizador metalocénico, los valores B están típicamente entre 0,8 y 0,95. En cambio, los valores B de los polímeros de propileno fabricados con un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal (como se describe más adelante), son normalmente superiores o iguales (\geq) a aproximadamente 1,01, preferiblemente \geq a aproximadamente 1,03, más preferiblemente \geq a aproximadamente 1,05 y lo más preferiblemente \geq a aproximadamente 1,08, y el valor B puede ser tan alto como aproximadamente 2 aunque preferiblemente no mayor que aproximadamente 1,9. A su vez, esto significa que para cualquier copolímero de propileno-etileno preparado con tal catalizador no metalocénico de heteroarilo centrado en el metal, no solamente la longitud de bloques de propileno es relativamente corta para un porcentaje dado de etileno sino que muy pocas

secuencias largas, si las hubiere, de 3 o más inserciones secuenciales de etileno están presentes en el copolímero, a menos que el contenido de etileno del polímero sea muy alto. Los datos de la tabla siguiente son ilustrativos. Los datos de la Tabla A más adelante se obtuvieron de un procedimiento de polimerización en bucle en disolución, similar al descrito en la patente de U.S. No. 5.977.251, de Kao et al., usando un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal como se describe generalmente en la publicación de la patente de U.S. No. 2003/0204017 A1, publicada el 30 de Octubre de 2003. Curiosamente los valores B de los polímeros de propileno obtenidos con los catalizadores no metalocénicos de ligando heteroarilo centrado en el metal siguen siendo altos incluso para polímeros con cantidades relativamente grandes, por ejemplo > 30% en moles de etileno.

Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura

La determinación de la distribución de longitudes de secuencias cristalizables se puede conseguir a una escala preparativa mediante fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF, en inglés). La masa relativa de fracciones individuales puede usarse como base para estimar una distribución más continua. L. Wild, et al., *Journal of Polymer Science: Polymer. Physics Ed.*, 20, 441 (1982), redujeron a escala el tamaño de muestra y añadieron un detector de masas para producir una representación continua de la distribución en función de la temperatura de elución. Esta versión reducida a escala, el fraccionamiento analítico por elución con aumento de la temperatura (ATREF), no aborda el aislamiento real de las fracciones, sino la determinación más precisa de la distribución en peso de las fracciones.

Aunque el TREF se aplicó originariamente a copolímeros de etileno y α -olefinas superiores, se puede usar también para el análisis de copolímeros de propileno con etileno (o α -olefinas superiores). El análisis de copolímeros de propileno requiere temperaturas más altas para la disolución y cristalización de poli(propileno) puro, isotáctico, pero la mayoría de los productos de la copolimerización de interés eluyen a temperaturas similares a las observadas para los copolímeros de etileno. La tabla A presenta un compendio de las condiciones usadas para el análisis de copolímeros de propileno. Salvo otra indicación, las condiciones para el TREF son coherentes con las de Wild, et al., *ibid*, and Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Polym. Symp.*, 45, 25 (1990).

Tabla A: Parámetros usados para el TREF

Parámetro	Explicación
Tipo y tamaño de columna	Granalla de acero inoxidable, con 5 cc de volumen intersticial
Detector de masas	Detector de infrarrojos de haz único a 2920 cm^{-1}
Temperatura de inyección	150°C
Dispositivo de control de la temperatura	Horno de cromatografía de gases
Disolvente	1,2,4 - triclorobenceno
Concentración	de 0,1 a 0,3 % (peso/peso)
Velocidad de enfriamiento 1	140°C a 120°C @ -6,0°C/min.
Velocidad de enfriamiento 2	120°C a 44,5°C @ -0,1 °C/min.
Velocidad de enfriamiento 3	44,5°C a 20°C @ -0,3°C/min.
Velocidad de calentamiento	20°C a 140°C @ 1,8°C/min.
Velocidad de adquisición de datos	12 / min.

Los datos obtenidos del TREF se expresan como una representación gráfica normalizada de fracciones de peso en función de la temperatura de elución. El mecanismo de separación es análogo al de los copolímeros de etileno, por lo cual el contenido molar del componente cristizable (etileno) es el factor principal que determina la temperatura de elución. En el caso de los copolímeros de propileno, es el contenido molar de unidades de propileno isotáctico el que determina principalmente la temperatura de elución. La Figura 1 es una representación del tipo normal de distribución que cabría esperar de un copolímero de P/E*.

La forma de una curva (no mostrada) de copolímero de propileno/etileno catalizado con metaloceno es la típica para un copolímero homogéneo. La forma de esta curva de copolímero catalizado con metaloceno surge de la incorporación inherente aleatoria de comonomero. Una característica prominente de la forma de la curva del copolímero catalizado con metaloceno es la adaptación a temperaturas de elución más bajas en comparación con la agudeza o escarpado de la curva a las temperaturas de elución más altas. Una estadística que refleja este tipo de asimetría es el sesgo o asimetría. La ecuación 1 representa matemáticamente el índice de asimetría, Six, como medida de dicha asimetría.

Ecuación 1

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

- 5 El valor T_m se define como la temperatura de la fracción en peso más grande que se eluye entre 50 y 90°C en la curva TREF. T_i y w_i son la temperatura de elución y fracción en peso, respectivamente, de una fracción i^{th} arbitraria en la distribución de TREF. Las distribuciones han sido normalizadas (la suma de las w_i es igual a 100%) con respecto al área total de la curva que se eluye por encima de 30°C. Por tanto el índice refleja solamente la forma del polímero cristalizado y cualquier polímero no cristalizado (polímero todavía en disolución, a o por debajo de 30°C) se ha omitido del cálculo mostrado en la Ecuación 1.

Definiciones y descripciones de polímeros

"Polímero" significa un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo o de diferente tipo. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera.

- 15 "Homopolímero" y términos similares significan un polímero que consiste únicamente o esencialmente en unidades derivadas de una sola clase de monómero, por ejemplo homopolímero de etileno es un polímero que comprende únicamente o esencialmente todas las unidades derivadas del etileno, homopolímero de propileno es un polímero que comprende únicamente o esencialmente todas las unidades derivadas del propileno, y similares.

- 20 "Interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no sin limitarse a ellos, copolímeros (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros, aunque se usa a menudo de manera intercambiable con "interpolímero" para referirse a polímeros preparados a partir de tres o más tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que se refiere usualmente a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros). Los términos "monómero" o "comonómero" se usan de manera intercambiable, y se refieren a cualquier compuesto con un resto polimerizable que se añade a un reactor con el fin de producir un polímero. En aquellos casos en los que se describe un polímero como que comprende uno o más monómeros, p.ej., un polímero que comprende propileno y etileno, el polímero, por supuesto, comprende unidades procedentes de los monómeros, p.ej., $-CH_2-CH_2-$, y no el monómero en sí, p.ej., $CH_2=CH_2$.

- 30 "Polímero catalizado por metaloceno" o expresión similar significa cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador de metaloceno. "Polímero catalizado por catalizador de geometría impedida", "polímero catalizado por CGC" o expresión similar significa cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador de geometría impedida. "Polímero catalizado por Ziegler-Natta", "polímero catalizado por Z-N" o expresión similar significa cualquier polímero que se prepara en presencia de un catalizador Ziegler-Natta. "Metaloceno" significa un compuesto que contiene metal que tiene al menos un grupo ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir unido al metal.
- 35 "Catalizador de geometría impedida" o "CGC", como se usa en la presente memoria, tiene el mismo significado con el que esta expresión se define y describe en las patentes de EE.UU. 5.272.236 y 5.278.272.

"Copolímero aleatorio" significa un copolímero en el que el monómero está distribuido al azar a través de la cadena polimérica.

- 40 "Polímero cristalino", "copolímero cristalino" y expresiones similares significan un polímero que tiene al menos un calor de fusión detectable medido por el procedimiento de DSC descrito en los ejemplos. Algunos polímeros de P/E de esta invención tienen un calor de fusión en el intervalo de 0,5 to 100, preferiblemente en un intervalo de 1 a 80, y más preferiblemente en un intervalo de 5 a 60, Julios por gramo (J/g).

- 45 Los "comonómeros insaturados" usados en la práctica de esta invención incluyen α -olefinas C_{4-20} , especialmente α -olefinas C_{4-12} tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno; diolefinas C_{4-20} , preferiblemente 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitopentadieno; compuestos vinilaromáticos C_{8-40} , que incluyen estireno, o-, m-, y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos vinilaromáticos C_{8-40} sustituidos con halógeno, tales como cloroestireno y fluoroestireno. Los "comonómeros insaturados" usados en la práctica de esta invención no incluyen etileno y propileno.

- 50 Los copolímeros de propileno usados en la práctica de esta invención comprenden unidades derivadas de propileno en una cantidad mayor que aproximadamente 50, preferiblemente al menos aproximadamente 55, más preferiblemente al menos aproximadamente 60, más preferiblemente al menos aproximadamente 65, más preferiblemente al menos aproximadamente 75 e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 80, % en moles. La cantidad típica de unidades derivadas de etileno es al menos aproximadamente 2, preferiblemente al

menos aproximadamente 5 y más preferiblemente al menos aproximadamente 10% en moles, y la cantidad máxima de unidades derivadas de etileno y/o uno o más monómeros insaturados presentes en estos copolímeros no es típicamente superior a aproximadamente 50, preferiblemente no superior a aproximadamente 35, más preferiblemente no superior a aproximadamente 25 e incluso más preferiblemente no superior a aproximadamente 20, % en moles del copolímero.

RMN de ^{13}C

Los copolímeros de esta invención tienen normalmente secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" y expresiones similares significan que las secuencias tienen una tríada isotáctica (mm) medida por RMN de ^{13}C mayor que aproximadamente 0,85, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,90, más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,92 y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 5.504.172 y la solicitud de patente internacional WO 00/01745, que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad triada en la cadena molecular del copolímero determinada por espectros de RMN de ^{13}C . Los espectros de RMN se determinan como sigue.

La espectroscopia de RMN de ^{13}C es uno entre los distintos métodos conocidos en la técnica de medir la incorporación de comonómeros en un polímero. Se describe un ejemplo de esta técnica para la determinación del contenido de comonómeros para copolímeros de etileno/ α -olefina en Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)). El procedimiento básico para determinar el contenido en comonómero de un interpolímero olefínico implica obtener el espectro de RMN de ^{13}C bajo condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. Los métodos para asegurar esta proporcionalidad son conocidos en la técnica e implican la concesión de un tiempo suficiente para la relajación después de un pulso, el uso de técnicas de desacoplamiento selectivo, agentes de relajación, y otros similares. La intensidad relativa de un pico o grupo de picos se obtiene en la práctica a partir de su integral generada por ordenador. Después de obtener el espectro e integrar los picos, se asignan los picos asociados al comonómero. Esta asignación se puede hacer por referencia a espectros conocidos o a la bibliografía, o por síntesis y análisis de compuestos modelo, o mediante el uso de comonómero marcado isotópicamente. El % en moles de comonómero se puede determinar mediante la relación de las integrales correspondientes al número de moles de comonómero y las integrales que corresponden al número de moles de todos los monómeros en el interpolímero, tal como se describe en Randall, por ejemplo.

Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,4 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionan para asegurar la adquisición de datos cuantitativos de ^{13}C en presencia del agente de relajación. Los datos se adquieren usando acoplamiento selectivo de ^1H , 4000 acumulaciones por archivo de datos, un retraso de repetición entre pulsos de 7 s, una anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de archivo de 32K de puntos de datos, con la cabeza de la sonda calentada a 130°C. La muestra se prepara añadiendo aproximadamente 3 mL de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. El espacio en cabeza del tubo se purga de oxígeno por desplazamiento con nitrógeno puro. Se disuelve la muestra y se homogeneiza por medio de calentamiento del tubo y sus contenidos a 150 °C con flujo periódico iniciado por medio de pistola térmica.

Después de la recogida de datos, se refieren los desplazamientos químicos internamente a la pentada mmmm a 21,90 ppm. La isotacticidad a nivel de triada (mm) se determina a partir de las integrales de metilo que representan la triada mm (de 22,5 a 21,28 ppm), la triada mr (21,28-20,40 ppm), y la triada π (20,67-19,4 mm). El porcentaje de tacticidad mm se determina dividiendo la intensidad de la triada mm entre la suma de las triadas mm, mr y π . Para los copolímeros de propileno-etileno producidos con sistemas catalíticos tales como el catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal (descrito anteriormente) la región mr se corrige para el etileno y regio-error restando la contribución de PPQ y PPE. Para los copolímeros de propileno-etileno la región π se corrige para el etileno y regio-error restando la contribución de PQE y EPE. Para copolímeros con otros monómeros que producen picos en las regiones de mm, mr y π , las integrales para estas regiones se corrigen de manera similar restando los picos interferentes usando técnicas de RMN convencionales, una vez que los picos se han identificado. Esto se puede conseguir, por ejemplo, analizando una serie de copolímeros de diversos niveles de incorporación de monómero, por medio de las asignaciones de la bibliografía, por medio de marcaje isotópico, u otros medios que se conocen en la técnica.

Para copolímeros producidos usando un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal, tal como se describe en la publicación de la patente de U.S. No.2003/0204017, los picos de RMN de ^{13}C correspondientes a un regio-error a aproximadamente 14,6 y aproximadamente 15,7 ppm se cree que son el resultado de errores de inserción-2,1 estéreo-selectiva de unidades de propileno en la cadena creciente de polímero con inserciones regulares 1,2 de propileno antes y después del regio-error. En general, para un contenido de comonómero dado, unos niveles más altos de regio-errores conducen a una disminución del punto de fusión y del módulo del polímero, mientras que unos niveles más bajos conducen a un punto de fusión más alto y un módulo más alto del polímero.

Método matricial para el cálculo de valores B según Koenig, J.L.

Para copolímeros de propileno/etileno se puede usar el siguiente procedimiento para determinar la composición de comonomeros y distribución de secuencias. Las áreas integrales se determinan a partir del espectro de RMN de ^{13}C y se introducen en el cálculo matricial para determinar la fracción en moles de cada secuencia de tríadas. La asignación matricial se usa después con las integrales para producir la fracción molar de cada tríada. El cálculo matricial es una implementación de mínimos cuadrados lineales del método de Randall (Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2&3), 201-317, 1989) modificado para incluir los picos adicionales y secuencias para el regio-error 2,1. La tabla B muestra las regiones integrales y denominaciones de tríadas usadas en la matriz de asignaciones. Los números asociados a cada carbono indican en qué región del espectro resonará éste.

Matemáticamente el método matricial es una ecuación vectorial $s=fM$ en donde M es una matriz de asignaciones, s es un vector fila espectral, y f es un vector de composición en fracción molar. La implementación exitosa del método matricial requiere que M , f , y s se definan de manera que la ecuación resultante sea determinada o sobredeterminada (igual o mayor número de ecuaciones independientes que de variables) y la solución de la ecuación contenga la información molecular necesaria para calcular la información estructural deseada. El primer paso en el método matricial es determinar los elementos del vector composición f . Los elementos de este vector deben ser parámetros moleculares seleccionados para proporcionar información estructural sobre el sistema que está siendo estudiado. Para copolímeros, un conjunto razonable de parámetros sería cualquier distribución n-ad impar. Normalmente los picos de tríadas individuales se resuelven razonablemente bien y son fáciles de asignar, por tanto la distribución de tríadas es la más usada en este vector composición f . Las tríadas para los copolímeros de P/E son EEE, EEP, PEE, PEP, PPP, PPE, EPP, y EPE. Para una cadena de polímero de peso molecular razonablemente alto (≥ 10.000 g/mol), el experimento de RMN de ^{13}C no puede distinguir EEP de PEE o PPE de EPP. Dado que todos los copolímeros P/E de Markov tienen la fracción molar de PEE y EPP iguales entre sí, la restricción de igualdad se eligió también para la implementación. El mismo tratamiento se realizó para PPE y EPP. Las dos restricciones de igualdad anteriores reducen las ocho tríadas a seis variables independientes. Por razones de claridad, el vector composición f está aún representado por las ocho tríadas. Las restricciones de igualdad se implementan como restricciones internas cuando se resuelve la matriz. El segundo paso del método matricial es definir el vector espectral s . Normalmente los elementos de este vector serán las regiones integrales bien definidas en el espectro. Para asegurar un sistema determinado el número de integrales necesita ser tan grande como el número de variables independientes. El tercer paso es determinar la matriz de asignaciones M . La matriz se construye hallando la contribución de los carbonos de la unidad de monómero central en cada tríada (columna) hacia cada región integral (fila). Se necesita ser coherente acerca de la dirección de propagación del polímero al decidir qué átomos de carbono pertenecen a la unidad central. Una propiedad útil de esta matriz de asignaciones es que la suma de cada fila debe ser igual al número de átomos de carbono de la unidad central de la tríada que es la contribuyente de la fila. Esta igualdad se puede comprobar fácilmente y ello evita algunos errores de entrada de datos comunes.

Después de construir la matriz de asignaciones, se necesita realizar una comprobación de redundancias. En otras palabras, el número de columnas linealmente independientes tiene que ser superior o igual al número de variables independientes del vector producto. Si la matriz no pasa la prueba de redundancias, entonces hay que volver a la segunda etapa y a la distribución de las regiones integrales y redefinir después la matriz de asignaciones hasta que se pasa la comprobación de redundancias.

En general, cuando el número de columnas más el número de restricciones o limitaciones adicionales es mayor que el número de filas de la matriz M el sistema es sobredeterminado. Cuanto mayor es esta diferencia más sobredeterminado es el sistema. Cuanto más sobredeterminado es el sistema, más puede el método matricial corregir o identificar datos inconsistentes que puedan derivarse de la integración de datos de baja relación de señal a ruido (S/N), o saturación parcial de algunas resonancias.

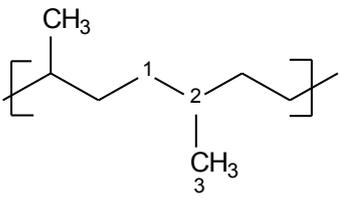
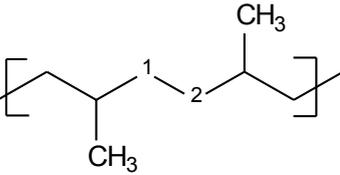
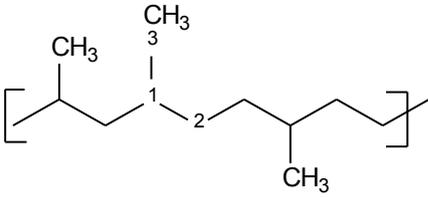
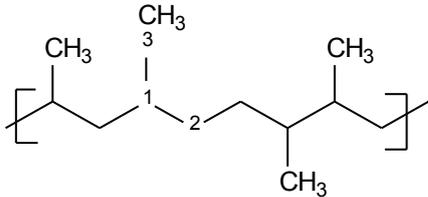
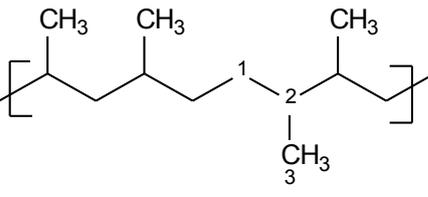
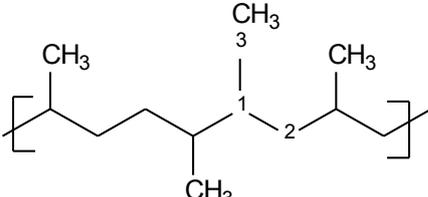
El paso final es resolver la matriz. Esto es fácil de ejecutar en Microsoft Excel usando la función Solver. La Solver funciona estimando primero un vector solución (relaciones molares entre diferentes tríadas) y después estimando iterativamente para minimizar la suma de las diferencias entre el vector producto calculado y el vector producto de entrada s . La Solver también permite restricciones o limitaciones de entrada explícitamente.

Tabla B

Contribución de cada átomo de carbono en la unidad central de cada tríada hacia diferentes regiones integrales.

Nombre de la tríada	Estructura	Región para 1	Región para 2	Región para 3
PPP		L	A	O
PPE		J	C	O
EPP		J	A	O
EPE		H	C	O
EEEE		K	K	
EEEP		K	J	
EPP		M	C	
PEE		M	J	
PEP		N	C	

ES 2 471 381 T3

Nombre de la triada	Estructura	Región para 1	Región para 2	Región para 3
PQE		F	G	O
QEP		F	F	
XPPQE		J	F	O
XPPQP		J	E	O
PPQPX		I	D	Q
PQPX		F	B	P

P=propileno, E=etileno, Q=propileno 2,1-insertado, X=P o E.

Intervalos de desplazamientos químicos

A	B	C	D	E	F	G	H	I
48,00	43,80	39,00	37,25	35,80	35,00	34,00	33,60	32,90
45,60	43,40	37,30	36,95	35,40	34,50	33,60	33,00	32,50

J	K	L	M	N	O	P	Q
31,30	30,20	29,30	27,60	25,00	22,00	16,00	15,00
30,30	29,80	28,20	27,10	24,50	19,50	15,00	14,00

5

La composición de propileno 1,2-insertado se calcula sumando todas las fracciones molares de secuencias estereorregulares de tríadas centradas en propileno. La composición de propileno 2,1-insertado (Q) se calcula sumando todas las fracciones molares de secuencias de tríadas centradas en Q. El porcentaje en moles se calcula multiplicando la fracción molar por 100. La composición C2 se determina restando de 100 los valores de porcentajes en moles de P y Q.

10

Copolímeros de propileno

Los copolímeros de P/E, usados en esta invención, de particular interés incluyen copolímeros de propileno/etileno.

Catalizador

15

Los polímeros de P* y P/E* usados en la práctica de esta invención se preparan usando un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal, en asociación con uno o más activadores, por ejemplo un alumoxano. En ciertas realizaciones, el metal es uno o más de hafnio y circonio.

20

Más específicamente, en ciertas realizaciones del catalizador, se ha encontrado que es preferido el uso de un metal de hafnio, comparado con un metal de circonio, para los catalizadores de ligando heteroarilo. Un amplio intervalo de sustituyentes de ligando auxiliares pueden adaptar el rendimiento catalítico mejorado. Los catalizadores en ciertas realizaciones son composiciones que comprenden el ligando y precursor del metal y opcionalmente, pueden incluir adicionalmente un activador, una combinación de activadores o un paquete activador.

25

Los catalizadores usados para preparar los polímeros de P* y P/E* incluyen adicionalmente catalizadores que comprenden complejos de ligando auxiliar y hafnio, complejos de ligando auxiliar y circonio y opcionalmente activadores, que catalizan las reacciones de polimerización y copolimerización, en particular con monómeros que sean olefinas, diolefinas u otros compuestos insaturados. Complejos de circonio, complejos de hafnio, composiciones o compuestos que usan los ligandos descritos están dentro del alcance de los catalizadores útiles en la práctica de esta invención. Los complejos metal-ligando pueden estar en un estado neutro o cargado. La relación de ligando a metal también puede variar, siendo la relación exacta dependiente de la naturaleza del ligando y el complejo metal-ligando. El complejo o complejos de metal-ligando puede tomar diferentes formas, por ejemplo, pueden ser monómeros, dímeros o de un orden incluso superior.

30

35

Una clase apropiada de activadores organometálicos o cocatalizadores son los alumoxanos, también denominados alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores muy conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metalocénico para preparar catalizadores de polimerización por adición. Existe una variedad de métodos para preparar alumoxanos y alumoxanos modificados, de los que ejemplos no limitantes se describen en los documentos USP 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.529, 5.693.838, 5.731.253, 5.731.451, 5.744.656; las publicaciones europeas EP-A-561476, EP-A-279586 y EP-A-594218; y la publicación PCT WO 94/10180. Alumoxanos preferidos son metilalumoxano modificado con tri-alquil(C₃₋₆)-aluminio, especialmente metilalumoxano modificado con tri-(isobutil)-aluminio, disponible comercialmente como MMAO-3A, de Akzo Nobel, Inc.

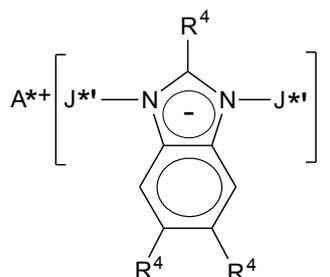
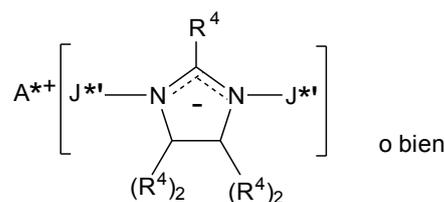
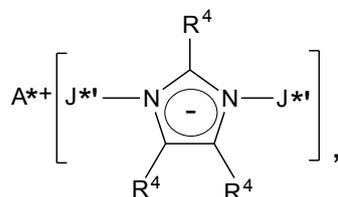
40

Dentro del alcance de la presente invención se encuentra el uso de alumoxano(s) o alumoxano(s) modificado(s) como activador o como componente terciario. Es decir, se puede usar el compuesto solo o en combinación con otros activadores, neutros o iónicos, tales como compuestos de tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri-(alquil)-amonio, compuestos de trisperfluoroarilo, aniones de heteroborano polihalogenados (documento WO 98/43983), y sus combinaciones. Cuando se usa como componente terciario, la cantidad empleada de alumoxano es generalmente menor que la necesaria para activar eficazmente el complejo metálico cuando se emplea solo.

Los cocatalizadores ionizantes pueden contener un protón activo o algunos otros cationes asociados con un anión del compuesto ionizante, pero no coordinados o débilmente coordinados a éste. Dichos compuestos y similares se describen en las publicaciones europeas EP-A-570982, EP-A-520732, EP-A-495375, EP-A-500944, EP-A-277 003 y EP-A-277004, y en los documentos USP 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124. Entre los activadores anteriores se prefieren sales que contienen catión de amonio, especialmente las que contienen cationes amonio trihidrocarbilo-sustituídos que contienen uno o dos grupos alquilo (C₁₀₋₄₀), especialmente cationes de metilbis(octadecil)-amonio y metilbis(tetradecil)-amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato, especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. El catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferente longitud. Por ejemplo, el catión de amonio protonado procedente de la amina de cadena larga disponible comercialmente que comprende una mezcla de dos grupos alquilo-C₁₄, -C₁₆ ó -C₁₈ y un grupo metilo. Tales aminas están disponibles de Witco Corp., con el nombre comercial Kemamine™ T9701, y de Akzo-Nobel con el nombre comercial Armeen™ M2HT. Tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil-di-alquil(C₁₄₋₂₀)-amonio es un activador de sal de amonio muy preferido.

Los métodos de activación que usan compuestos iónicos ionizantes que no contienen un protón activo, pero capaces de formar composiciones catalíticas activas tales como sales de ferrocenio de los aniones anteriores no coordinantes, también se consideran para usar aquí y se describen en los documentos EP-A-426637, EP-A-573403 y USP 5.387.568.

Una clase de cocatalizadores comprende aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, descritos además en el documento de patente USP 6.395.671, y se pueden usar adecuadamente para activar los complejos metálicos para polimerización olefínica. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolínida, imidazolínida sustituida, bencimidazolida, o bencimidazolida sustituida) se pueden describir como sigue:



en la que:

A⁺ es un catión, especialmente un catión que contiene un protón, y preferentemente es un catión de trihidrocarbiloamónio que contiene uno o dos grupos alquilo(C₁₀₋₄₀), especialmente un catión de metil-di-alquilo(C₁₄₋₂₀)-amónio,

R⁴, de forma independiente en cada caso, es hidrógeno o halo, grupo hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógeno, preferiblemente un alquilo(C₁₋₂₀), y

J* es tri(pentafluorofenil)borano o tri(pentafluorofenil)aluminio.

Ejemplos de estos activadores catalíticos incluyen sales de trihidrocarbiloamónio, especialmente sales de metil-di-alquilo(C₁₄₋₂₀)-amónio de: bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6bis(undecil)benzimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolida; bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida, bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbenzimidazolida, y bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Se pueden usar también combinaciones de activadores, por ejemplo alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, por ejemplo el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de U.S. 5.153.157 y 5.453. 410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores organoboroaluminicos. El documento EP-A-781299 describe el uso de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en las patentes de U.S. 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, en el documento EP-A-615981 y en la publicación PCT WO 98/32775.

Los complejos metálicos descritos anteriormente se pueden combinar también con más de uno de los activadores o métodos de activación descritos anteriormente. La relación molar del(de los) componente(s) activador(es) al complejo metálico en las composiciones catalíticas está adecuadamente en el intervalo de 0,3:1 a 2000:1, preferiblemente 1:1 a 800:1, y lo más preferiblemente 1:1 a 500:1. Cuando el activador es un activador ionizante tal como los basados en el anión tetraquis(pentafluorofenil)boro o el ácido fuerte de Lewis trispentafluorofenilboro, la relación molar del metal o metaloide del componente activador al complejo metálico está preferiblemente en el intervalo de 0,3:1 a 3:1.

"No metalocénico" significa que el metal del catalizador no está unido a un anillo de ciclopentadienilo sustituido o sin sustituir. Catalizadores no metalocénicos de ligando arilo y/o heteroarilo centrado en el metal se describen más completamente en los documentos de patente de U.S. 6.750.345, 6.727.361, 6.713.577 y 6.706.829.

Los catalizadores usados para preparar los polímeros de P/E* usados en la práctica de esta invención presentan excelente reactividad que, a su vez, significa que es necesario menos catalizador para las reacciones de polimerización que el requerido por, por ejemplo, catalizadores metalocénicos comparables (por ejemplo, teniendo cada catalizador el mismo centro metálico). A su vez esto significa menos metal residual en el producto polimérico, que puede a su vez significar mejor resistencia a la conductancia eléctrica y decoloración. Los polímeros de P/E* usados en la práctica de esta invención contienen normalmente menos de aproximadamente 50, preferiblemente menos de aproximadamente 40, más preferiblemente menos de aproximadamente 30, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 20 e incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 10, ppm de metal. La fuente del metal en el polímero incluye tanto el centro metálico del ligando (el grupo IVB Ti, Zr o Hf) como el activador (el grupo IIIA B o Al).

Descripción de procedimientos para polímeros de P*y P/E*

Los polímeros, que incluyen los polímeros de P* y P/E*, usados en la práctica de esta invención se pueden preparar por cualquier procedimiento conveniente. En una realización, los reactivos del procedimiento, es decir, (i) propileno, (ii) etileno, (iii) catalizador, y, (iv) opcionalmente, disolvente y/o un regulador del peso molecular (p.ej., hidrógeno), se alimentan a un único recipiente de reacción de cualquier diseño adecuado, p.ej., tanque agitado, circuito, lecho fluidizado, etc. Los reactivos del procedimiento se ponen en contacto dentro del recipiente de reacción en condiciones apropiadas (p.ej., disolución, lodo, fase gaseosa, suspensión, alta presión) para formar el polímero

deseado, y después la salida del reactor se recupera para un procesado posterior a la reacción. Toda la salida del reactor se puede recuperar de una vez (como en el caso de un reactor de paso único o discontinuo) o se puede recuperar en la forma de una corriente de purga, que forme sólo una parte, típicamente una parte minoritaria, de la masa de reacción (como en el caso de un reactor de proceso continuo, en el que se purga una corriente de salida del reactor a la misma velocidad a la que se añaden los reactivos para mantener la polimerización en condiciones de estado estacionario). "Masa de reacción" quiere decir los contenidos dentro de un reactor, típicamente durante o posteriormente a la polimerización. La masa de reacción incluye agentes reaccionantes, disolvente (si lo hay), catalizador, y productos y subproductos. El disolvente recuperado y los monómeros sin reaccionar se pueden volver a recircular al recipiente de reacción.

Las condiciones de polimerización en las que se hace funcionar el reactor son similares a las de la polimerización de propileno usando un catalizador Ziegler-Natta conocido, convencional. Normalmente, la polimerización en disolución de propileno se realiza a una temperatura de polimerización entre -50 y 200, preferiblemente entre -10 y 150°C, y más preferiblemente entre 20 y 150°C, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 80 y 150°C, y la presión de polimerización está normalmente entre aproximadamente la presión atmosférica y 7, preferiblemente entre 0,2 y 5, MPa. Si hay hidrógeno presente, entonces está presente usualmente a una presión parcial (medida en la parte en fase gaseosa de la polimerización) de 0,1 kPa a 5 MPa, preferiblemente entre aproximadamente 1 kPa y aproximadamente 3 MPa. La polimerización en fase gaseosa, suspensión y otros sistemas de polimerización usarán condiciones convencionales para estos sistemas. Para procedimientos de polimerización en fase gaseosa o en fase de suspensión, es deseable realizar la polimerización a una temperatura por debajo del punto de fusión del polímero.

Para los procedimientos de copolímeros de P/E descritos, que contienen opcionalmente monómero insaturado adicional, la relación en peso de propileno a etileno en la alimentación a los reactores está preferiblemente en el intervalo de 10.000:1 a 1:10, más preferiblemente 1.000:1 a 1:1, aún más preferiblemente 500:1 a 3:1. Para los procedimientos de copolímeros de propileno/ α -olefina(C₄₋₂₀), la relación en peso de propileno a α -olefina(C₄₋₂₀) en la alimentación está preferiblemente en el intervalo de 10.000:1 a 1:20, más preferiblemente 1.000:1 a 1:1, aún más preferiblemente 1.000:1 a 3:1.

El procesado posterior al reactor de la masa de reacción recuperada del recipiente de polimerización incluye normalmente la desactivación del catalizador, la separación del residuo del catalizador, secado del producto. El polímero recuperado está listo entonces para el almacenamiento y/o uso.

Los polímeros de P* y P/E* producidos en un solo recipiente de reacción tendrán la estrecha MWD deseada y sus otras características definitorias. Sin embargo, si se desea una MWD más amplia, p.ej., una MWD de entre 2,5 y 3,5 o incluso más alta, sin ningún cambio sustancial en las otras características definitorias del copolímero de propileno, entonces el copolímero se prepara preferiblemente en un sistema de reactores múltiples. En sistemas de reactores múltiples se puede preparar una MWD tan amplia como 15, más preferiblemente 10 o menos, lo más preferiblemente 4-8.

Preferiblemente, para obtener una MWD ancha, se usan en un solo reactor al menos dos catalizadores que producen polímeros con una alta relación de peso molecular medio ponderado alto/peso molecular medio ponderado bajo (M_{wH}/M_{wL}) en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10, y el proceso usado es un proceso en fase gaseosa, suspensión, o disolución. Más preferiblemente, al menos dos catalizadores que producen polímeros con una relación M_{wH}/M_{wL} en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10 se usan en un solo reactor, y el proceso usado es un proceso continuo en disolución, especialmente un proceso continuo en disolución en donde la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 10% en peso de los contenidos del reactor. Aún más preferiblemente, al menos dos catalizadores que producen polímeros con una relación M_{wH}/M_{wL} en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10 se usan en un solo reactor, y el proceso usado es un proceso continuo en disolución en donde la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 13% en peso de los contenidos del reactor. Lo más preferiblemente, al menos dos catalizadores que producen polímeros con una relación M_{wH}/M_{wL} en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10 se usan en un solo reactor, y el proceso usado es un proceso continuo en disolución en donde la concentración de polímero en el reactor en estado estacionario es al menos 15% en peso de los contenidos del reactor.

En una realización, los monómeros comprenden propileno y etileno y la viscosidad del polímero a 190C está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 50-100.000, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 500-75.000, aún más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1.000-65.000 y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1.500-30.000, cP. En algunas realizaciones, los catalizadores no metalocénicos descritos en la presente memoria se pueden utilizar en combinación con al menos un catalizador adicional de polimerización homogénea o heterogénea en reactores separados conectados en serie o en paralelo para preparar mezclas de polímeros que tienen las propiedades deseadas. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en el documento WO 94/00500, equivalente a la solicitud de patente de U.S. número de serie 07/904.770, así como la solicitud de patente de U.S. número de serie 08/10958, presentada el 29 de enero de 1993. Incluido en estas realizaciones está el uso de dos catalizadores diferentes no metalocénicos, de ligando arilo y/o heteroarilo centrado en el metal.

El sistema catalítico se puede preparar como un catalizador homogéneo por adición de los componentes requeridos a un disolvente en el cual se llevará a cabo la polimerización por procedimientos de polimerización en disolución. El sistema catalítico se puede preparar y utilizar también como un catalizador heterogéneo por adsorción de los componentes requeridos sobre un material de soporte del catalizador tal como gel de sílice, alúmina u otro material de soporte inorgánico adecuado. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, se prefiere utilizar sílice como material de soporte. La forma heterogénea del sistema catalítico se puede utilizar en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Como limitación práctica, la polimerización en suspensión tiene lugar en diluyentes líquidos en los que el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión está constituido por uno o más hidrocarburos con menos de átomos de carbono. Si se desea, como diluyente pueden utilizarse en su totalidad o parcialmente hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano. Asimismo, se puede usar como diluyente, en su totalidad o parcialmente, el comonomero de α -olefina o una mezcla de diferentes comonomeros α -olefínicos. Lo más preferiblemente, la mayor parte del diluyente comprende al menos el monómero o monómeros α -olefínicos a polimerizar.

Las condiciones de polimerización en disolución utilizan un disolvente para los componentes respectivos de la reacción. Los disolventes preferidos incluyen, pero sin limitarse a ellos, aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas y presiones de reacción. Los ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen, pero sin limitarse a ellos, alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos que incluyen queroseno e Isopar-ETM, disponible en Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclohexano, cicloheptano y metilciclohexano; y compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

La polimerización se puede llevar a cabo como un proceso de polimerización discontinuo o continuo. Se prefiere un proceso continuo, en cuyo caso el catalizador, el disolvente o diluyente (si se usa), y los comonomeros (o monómero) se suministran de manera continua a la zona de reacción y el producto polimérico se retira de manera continua de la misma. Las condiciones de polimerización para fabricar los interpolímeros usados en la práctica de esta invención son generalmente las útiles en el proceso de polimerización en disolución, aunque también se cree que los procesos de polimerización en fase gaseosa y suspensión pueden ser útiles, con tal de que se usen los catalizadores y las condiciones de polimerización adecuadas.

Composiciones adhesivas

Las composiciones adhesivas de la invención comprenden al menos un polímero de P/E. Normalmente la composición adhesiva comprende al menos aproximadamente 5, preferiblemente al menos aproximadamente 10 y más preferiblemente al menos aproximadamente 15, por ciento en peso del polímero de P/E o mezcla polimérica basado en el peso de la composición. Aunque una composición adhesiva de esta invención puede comprender 100 por ciento en peso de polímero de P/E de las características apropiadas, normalmente la cantidad máxima del polímero de P/E o mezcla polimérica en la composición adhesiva no excede de 90 ó 80 ó 70 por ciento en peso basado en el peso de la composición. Preferiblemente, el polímero de P/E o mezcla polimérica en la composición adhesiva no excede de aproximadamente 60, preferiblemente no excede de aproximadamente 50 y más preferiblemente no excede de aproximadamente 40, por ciento en peso basado en el peso de la composición. Preferiblemente, el polímero de P/E es un polímero de P/E*.

La composición adhesiva puede tomar cualquier forma, por ejemplo termofusible, sensible a la presión, a base de disolvente, aunque las composiciones adhesivas termofusibles son realizaciones preferidas de la invención.

Aunque las composiciones adhesivas de esta invención pueden comprender solamente un polímero de P/E, normalmente y preferiblemente las composiciones adhesivas comprenden además uno o más aditivos tales como agentes adherentes, plastificantes (aceites diluyentes), ceras, colorantes, antioxidantes, cargas. Más preferiblemente, la composición adhesiva comprende desde más de 0 a aproximadamente 80 por ciento en peso de al menos un agente adherente; desde más de 0 a aproximadamente 60 por ciento en peso de al menos un plastificante; desde más de 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de al menos una cera; y/o desde más de 0 a aproximadamente 5 por ciento en peso de un antioxidante, en la que la suma de estos componentes adicionales comprende de 5 a 95% por ciento en peso de la composición adhesiva.

Los plastificantes o aceites diluyentes adecuados incluyen aceites aromáticos, nafténicos parafínicos, o hidrogenados (blancos) y mezclas de dos o más de estos materiales. Una de las particulares ventajas de la invención es que nada o solamente cantidades minoritarias de aceite diluyente se pueden necesitar para conseguir buenas características de flujo y revestimiento a causa de las propiedades de viscosidad de masa fundida inherentemente baja del adhesivo de la invención. La reducción del nivel de aceite diluyente necesario para procesar la composición tiende a dar como resultado mejor cohesividad del adhesivo y reduce la exudación del diluyente.

Entre los estabilizantes o antioxidantes aplicables que se pueden incluir en la composición adhesiva de la presente invención se encuentran los fenoles impedidos de elevado peso molecular y fenoles multifuncionales, tales como fenoles que contienen azufre y que contienen fósforo. Los fenoles impedidos, conocidos por los expertos en la técnica, se pueden describir como compuestos fenólicos, que también contienen radicales estéricamente voluminosos muy próximos al grupo hidroxilo fenólico. Específicamente, los grupos de butilo terciario se sustituyen

generalmente en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos, estéricamente voluminosos cerca del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y, por tanto, su reactividad. Es este el obstáculo que proporciona las propiedades estabilizantes de estos compuestos fenólicos.

- 5 Los fenoles impedidos representativos incluyen; pero sin limitarse a ellos: fenoles monohidroxilados 2,4,6-trialquilados; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetraquis-3(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritol, disponible comercialmente bajo la marca registrada IRGANOX® 1010; 3(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato de *n*-octadecilo; 4,4'-metilénbis(4-metil-6-*terc*-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-*o*-cresol); 2,6-di-*terc*butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(*n*-octil-tio)-1,3,5 triazina; 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(*n*-octiltio)etilo; 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de di-*n*-octadecilo; y hexa(3,3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de sorbitol.

- 10 Los antioxidantes incluyen, pero sin limitarse a ellos, hidroxianisol butilado ("BHA") o hidroxitolueno butilado ("BHT") que también se puede utilizar para hacer la formulación más estable térmicamente. Fosfitos estabilizantes, tales como PEPQ (difosfito de tetraquis(2,4-di-*terc*-butilfenil)-4-4'-bifenileno) disponible de Sandoz, son también útiles en la práctica de esta invención. Estos estabilizantes y antioxidantes se añaden en cantidades que varían aproximadamente de 0,01% a aproximadamente 5% en peso de la formulación.

- 15 Utilizar compuestos sinérgicos conocidos junto con los antioxidantes puede potenciar más el comportamiento de estos antioxidantes. Algunos de estos compuestos sinérgicos conocidos son, por ejemplo, ésteres tiodipropionato y fosfatos. También se pueden usar agentes quelantes y desactivadores metálicos. Los ejemplos de estos compuestos incluyen ácido etilendiaminotetraacético ("EDTA"), y más preferiblemente, sus sales y disalicilalpropilendiamina. El tiodipropionato de diestearilo es particularmente útil. Cuando se añaden a la composición adhesiva, estos estabilizantes, si se usan, se encuentran presentes generalmente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 por ciento en peso, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,0 por ciento en peso.

- 20 Para formular adhesivos termoplásticos a partir de los copolímeros de propileno de la presente invención, es deseable la adición de agente adherente para permitir la unión antes de solidificarse o fijarse el adhesivo. Un ejemplo de esto se encuentra en las operaciones de cierre hermético de cajas de cereales a alta velocidad, donde las solapas que se superponen en la caja, necesitan adherirse una a otra mientras se solidifica el adhesivo termoplástico.

- 25 Tales resinas adherentes incluyen 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 mezclas de dos o más de estos agentes adherentes. Estas resinas adherentes tienen un punto de reblandecimiento, por anillo y por bola, de 70C a 150C, y tendrán normalmente una viscosidad a 177C (350F), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 2000 centipoise. También están disponibles con diferentes niveles de hidrogenación o saturación, que es otro término usado comúnmente. Los ejemplos útiles incluyen Eastotac™ H-100, H-115 y H-130 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de reblandecimiento de 100C, 115C y 130C, respectivamente. Estas están disponibles en grado E, grado R, grado L y grado W, que indican diferentes niveles de hidrogenación siendo E el menos hidrogenado y W el más hidrogenado. El grado E tiene un índice de bromo de 15, el grado R tiene un índice de bromo de 5, el grado L tiene un índice de bromo de 3 y el grado W tiene un índice de bromo de 1. Eastotac™ H-142R de Eastman Chemical Co. tiene una temperatura de reblandecimiento de aproximadamente 140°C. Otras resinas adherentes útiles incluyen Escorez™ 5300, 5400, y 5637, resinas hidrocarbonadas de petróleo alifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez™ 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo modificada, aromática parcialmente hidrogenada, todas disponibles de Exxon Chemical Co. en Houston, Tex.; Wingtack™ Extra, que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática alifática disponible de Goodyear Chemical Co. en Akron, Ohio; Herculite™ 2100, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada disponible de Hercules, Inc. en Wilmington, Delaware; resinas hidrocarbonadas Norsolene™ de Cray Valley; y resinas Arkon™ al agua blancas, hidrocarbonadas hidrogenadas disponibles de Arakawa Europe GmbH.

- 30 Hay numerosos tipos de colofonias y colofonias modificadas disponibles con diferentes niveles de hidrogenación incluyendo gomorresinas, colofonias de madera, colofonias de aceite de resina, colofonias destiladas, colofonias dimerizadas y colofonias polimerizadas. Algunas colofonias modificadas específicas incluyen ésteres de pentaeritritol y glicerol de colofonias de madera y colofonias de aceite de resina. Los grados disponibles comercialmente incluyen, pero sin limitarse a ellos, Sylvatac™ 1103, un éster de colofonia de pentaeritritol disponible de Arizona Chemical Co., Unitac™ R100 Lite, un éster de colofonia de pentaeritritol de Union Camp en Wayne, N.J., Permalyn™ 305, una colofonia de madera modificada de eritritol disponible de Hercules y Floral 105 que es un éster de colofonia de pentaeritritol muy hidrogenado, disponible también de Hercules. Sylvatac™ R-85 y 295 son ácidos de colofonia con puntos de fusión 85C y 95C disponibles de Arizona Chemical Co. y Floral AX es un ácido de colofonia hidrogenado con punto de fusión 70°C disponible de Hercules, Inc. Nirez V-2040 es una resina terpeno fenólica modificada disponible de Arizona Chemical Co.

Otro agente adherente ejemplar, Piccotac 115, tiene una viscosidad a 177C (350F) de aproximadamente 1600 centipoise. Otros agentes adherentes típicos tienen viscosidades a 177C (350F) mucho menores que 1600 centipoise, por ejemplo de 50 a 300 centipoise.

5 Los ejemplos de resinas alifáticas incluyen las disponibles bajo los nombres comerciales Eastotac™, Escorez™, Piccotac™, Mercurés™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™, etc. Los ejemplos de resinas de politerpeno incluyen las disponibles bajo los nombres comerciales Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarez™. Los ejemplos de resinas hidrogenadas incluyen las disponibles bajo los nombres comerciales Escorez™, Arkon™, Clearon™. Los ejemplos de resinas mixtas alifáticas-aromáticas incluyen las disponibles bajo los nombres comerciales Escorez™, Regalite™, Hercures™, AR™, Imprez™, Norsolene™ M, Marukarez™, Arkon™ M, Quintone™. Se pueden usar otros agentes adherentes, siempre que sean compatibles con el copolímero de propileno.

10 El componente ceroso de las composiciones adhesivas de la invención puede ser cualquiera de los conocidos para usar con etileno-acetato de vinilo (EVA) en composiciones adhesivas, en particular composiciones adhesivas termofusibles, incluyendo las descritas en el documento USP 5.081.322. Ejemplos de ceras sintéticas derivadas del petróleo son ceras parafínicas y microcristalinas que tienen puntos de fusión en un intervalo de 55C a 110C así como poli(etileno) de bajo peso molecular y ceras de Fischer-Tropsch. El contenido de ceras es preferiblemente de 15 10 a 35% en peso de la composición total de la mezcla. Se pueden usar plastificantes, pigmentos y cargas junto con o en lugar de una parte de la cera. Aceites plastificantes, tales como los descritos en el documento USP 5.143.968, se pueden usar también en las composiciones adhesivas de esta invención.

20 Se pueden incluir cargas en cualquier composición adhesiva de esta invención. Las cargas adecuadas incluyen partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o red de acero y cordón de nilón o poliéster, nanopartículas, arcillas, etc.; agentes adherentes, aceites diluyentes, incluyendo aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos.

25 Polímeros adecuados para mezclar con los copolímeros de propileno incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Los ejemplos de polímeros para mezclar incluyen poli(propileno), (tanto poli(propileno) modificador de impacto, poli(propileno) isotáctico, poli(propileno) atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de poli(etileno), incluyendo ASTutetm, Licocenetm, Excerextm, LDPE obtenido por radicales libres a alta presión, LLDPE obtenido por Ziegler Natta (por ejemplo, Dowlextm), y PE obtenido con metaloceno (por ejemplo, Exacttm, Exceedtm, Surpasstm, y Tafmertm), PE de 30 geometría restringida (por ejemplo, Affinitytm y Engagetm) incluyendo PE de reactores múltiples (mezclas "en reactor") de PE de Ziegler-Natta y PE metalocénico, tales como los productos descritos en los documentos USP 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575, y 6.448.341, copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, Nucretlm (copolímeros de etileno/ácido metacrílico o acrílico y sus 35 ionómeros), poli(estireno), poli(estireno) modificado al impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), poliuretanos termoplásticos, polímeros de poli(buteno-1-co-etileno) y copolímeros de etileno acrilato de n-butilo de bajo peso molecular y/o alto índice de fluidez.

40 También se puede añadir un dispersante a estas composiciones. El dispersante puede ser un producto químico que puede, por sí mismo, hacer que la composición se disperse desde la superficie a la que se ha aplicado, por ejemplo, bajo condiciones acuosas. El dispersante también puede ser un agente que cuando se modifica químicamente, hace que la composición se disperse desde la superficie a la que se ha aplicado. Como saben los expertos en la técnica, los ejemplos de estos dispersantes incluyen tensioactivos, agentes emulsionantes y diversos dispersantes catiónicos, aniónicos o no iónicos. Los compuestos tales como aminas, amidas y sus derivados son ejemplos de dispersantes catiónicos. Los jabones, ácidos, ésteres y alcoholes se encuentran entre los dispersantes aniónicos conocidos. La adición de un dispersante puede afectar a la reciclabilidad de productos a los que se puede haber 45 aplicado un adhesivo termofusible.

Los tensioactivos se pueden elegir entre una variedad de conocidos agentes superficialmente activos. Estos incluyen compuestos no iónicos tales como etoxilatos disponibles en proveedores comerciales. Los ejemplos incluyen etoxilatos de alcohol, etoxilatos de alquilamina, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de octilfenol. Se pueden utilizar otros tensioactivos, tal como una serie de ésteres de ácidos grasos; por ejemplo, pero sin limitarse a ellos, ésteres 50 de glicerol, ésteres de polietilenglicol y ésteres de sorbitán.

En una realización los copolímeros de propileno de esta invención se pueden preparar mediante degradación de copolímeros de propileno iguales en todos los aspectos a los copolímeros de propileno de esta invención excepto en la viscosidad (es decir, con una viscosidad Brookfield superior a aproximadamente 100.000 cP), tales como algunos copolímeros VERSIFY™ a base de propileno disponibles de The Dow Chemical Company, por medio de escisión de 55 cadena. La degradación, o craqueo, se puede favorecer mediante la generación de radicales libres usando diazocompuestos o peróxidos. Se desea degradación en aquellas situaciones en que se desea el descenso o reducción de la viscosidad del copolímero y/o composición. La degradación se describe más completamente en el documento USP 6.747.114. Irgatec® CR 76, un éster de hidroxilamina impedido estéricamente, libre de peróxidos, en una matriz polimérica y disponible de Ciba Specialty Chemicals Inc., es un craqueante reconocido para 60 poli(propileno) para producir un producto con distribución estrecha de pesos moleculares.

Las composiciones adhesivas de esta invención se pueden preparar por cualquier método convencional, y el método descrito en el documento EP 0 886 656 es ilustrativo para composiciones de adhesivos termofusibles.

5 Las aplicaciones típicas industriales para composiciones adhesivas, en particular composiciones adhesivas termofusibles, incluyen envasado, en particular para uso a baja temperatura tal como para productos lácteos o para envasado de productos alimenticios en frigoríficos, y en artículos sanitarios para el consumidor desechables, por ejemplo pañales, compresas higiénicas femeninas, servilletas. Sin embargo, incluso aplicaciones más tradicionales de uso final tales como encuadernación, carpintería y etiquetado también se beneficiarán de la flexibilidad a baja temperatura, resistencia térmica y la eficacia de uso final en medios automatizados de aplicar las composiciones de la invención a los diversos sustratos reconocidos en la técnica. En otra realización, otras poliolefinas, preferiblemente poli(propileno) isotácticos, se pueden usar como componentes de mezcla en la composición adhesiva de la presente invención.

10 Las composiciones adhesivas se pueden aplicar al sustrato deseado o adherir de cualquier modo conocido en la técnica, en particular los métodos usados tradicionalmente para envasado. Para aplicaciones termofusibles, se usa normalmente un cabezal o boquilla de revestimiento, con equipo asociado, por ejemplo las fabricadas por Nordson Corporation, Duluth, GA. Las composiciones se pueden aplicar como líneas finas, puntos o revestimientos por pulverización, además de otras formas tradicionales como se deseen. El documento USP 6.582.762 es ilustrativo de aplicación de adhesivos termofusibles por pulverización.

15 Las composiciones adhesivas termofusibles de esta invención presentan generalmente puntos de reblandecimiento más bajos que las poli- α -olefinas convencionales amorfas (APAOs) para permitir el proceso a temperaturas inferiores con el fin de reducir, entre otras cosas, la carbonización. Las composiciones adhesivas termofusibles de esta invención pueden diferir también de las APAOs convencionales en términos de mejor dureza, elasticidad y, posiblemente, menos migración o empañamiento de especies de bajo peso molecular porque las composiciones de esta invención pueden comprender un poli(propileno) con una distribución estrecha de pesos moleculares. Para ensamble de artículos higiénicos desechables, por ejemplo pañales, las composiciones adhesivas termofusibles de esta invención permitirán el uso de composiciones adhesivas termofusibles a temperaturas más bajas que las basadas en APAOs. Esto, a su vez, permitirá el uso de películas de espesor más delgado sin reforzamiento reduciendo así los residuos de fabricación y bajando los costes de fabricación. Además, las composiciones adhesivas termofusibles de esta invención tienen generalmente mayor resistencia a la tracción y alargamiento que las composiciones adhesivas termofusibles disponibles actualmente, y todo esto se usará en aplicaciones elastoméricas en las que las composiciones actuales no son adecuadas. Las características de estrechas relaciones M_w/M_n y alta resistencia de las composiciones de la invención permitirán también mayores velocidades lineales en procedimientos de pulverización en espiral a diferencia de las velocidades lineales disponibles con composiciones de APAOs actuales.

20 Las composiciones adhesivas de esta invención se pueden usar como adhesivos termofusibles, adhesivos sensibles a la presión (PSA) o composiciones marcadoras termoplásticas. Se pueden aplicar para fabricar cualquier artículo que requiere o comprende un adhesivo termofusible o un adhesivo sensible a la presión. Ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen productos de papel, materiales de envasado, paneles de madera laminada, encimeras de cocina, vehículos, etiquetas, pañales desechables, compresas de hospitales, toallas sanitarias femeninas, paños quirúrgicos, cintas, cajas, cartones, bandejas, dispositivos médicos, y vendas. En otra realización, la composición adhesiva se puede usar como cintas, cajas, cartones, bandejas, dispositivos médicos, vendas, y fibras sopladas por fusión.

25 Las composiciones adhesivas de esta invención se pueden usar como adhesivos termofusibles, adhesivos sensibles a la presión (PSA) o composiciones marcadoras termoplásticas. Se pueden aplicar para fabricar cualquier artículo que requiere o comprende un adhesivo termofusible o un adhesivo sensible a la presión. Ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen productos de papel, materiales de envasado, paneles de madera laminada, encimeras de cocina, vehículos, etiquetas, pañales desechables, compresas de hospitales, toallas sanitarias femeninas, paños quirúrgicos, cintas, cajas, cartones, bandejas, dispositivos médicos, y vendas. En otra realización, la composición adhesiva se puede usar como cintas, cajas, cartones, bandejas, dispositivos médicos, vendas, y fibras sopladas por fusión.

30 En algunas realizaciones, las composiciones se usan como adhesivos termofusibles. Tales composiciones adhesivas termofusibles se pueden usar en aplicaciones industriales que incluyen envasado, en particular para uso a baja temperatura tal como para productos lácteos o para envasado de productos alimenticios en frigoríficos, y en artículos sanitarios para el consumidor desechables, por ejemplo pañales, compresas higiénicas femeninas, servilletas. Algunas otras aplicaciones adecuadas incluyen encuadernación, carpintería, techados de betún y etiquetado.

35 En otras realizaciones, las composiciones adhesivas se pueden usar como PSAs. Tales composiciones de PSA se pueden aplicar a productos de laminación (por ejemplo, decorativos, reflectantes, y gráficos), surtido de etiquetas, y soportes de cintas. El sustrato puede ser cualquier tipo adecuado de material, dependiendo de la aplicación deseada. En algunas realizaciones, el sustrato comprende un material no tejido, papel, película polimérica (por ejemplo, poli(propileno) (por ejemplo poli(propileno) orientado biaxialmente (BOPP)), poli(etileno), poli(urea), o poliéster (por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PRT)), o revestimiento antiadherente (por ejemplo, revestimiento siliconado).

40 También en otras realizaciones, las composiciones se puede utilizar para formar cinta. Por ejemplo, la composición de PSA o de adhesivo termofusible se aplica a al menos un lado del soporte de la cinta. Se puede reticular después la composición adhesiva para mejorar aún más la resistencia a la cizalladura. Se puede usar cualquier método de reticulación (por ejemplo, exposición a radiación tal como ultravioleta o haz de electrones) o aditivo reticulante (por ejemplo, agentes de curado fenólicos o de silano).

Las composiciones adhesivas se pueden aplicar al sustrato deseado o adherirlas de cualquier manera conocida en la técnica, en particular mediante los métodos usados tradicionalmente para fabricar cintas, cajas, cartones, bandejas, dispositivos médicos, y vendas. En otras realizaciones la composición adhesiva se puede aplicar mediante un cabezal o boquilla de revestimiento, con el equipo asociado. Las composiciones adhesivas se pueden aplicar como líneas finas, puntos o revestimientos por pulverización, además de otras formas tradicionales como se deseen.

En algunas realizaciones, las composiciones adhesivas se pueden aplicar usando técnicas de extrusión de masa fundida. La composición adhesiva se puede aplicar mediante procedimientos continuos o discontinuos. Un ejemplo de un procedimiento discontinuo es la colocación de una parte de la composición adhesiva entre un sustrato al que la composición adhesiva se ha de adherir y una superficie capaz de liberar el adhesivo para formar una estructura de material compuesto. Un ejemplo de un método de formación continua incluye extraer la composición adhesiva de una boquilla de película calentada y posteriormente poner en contacto la composición extraída con una banda de plástico en movimiento u otro sustrato adecuado.

En otras realizaciones, las composiciones adhesivas se pueden utilizar para revestir usando un método a base de disolvente. Por ejemplo, la composición adhesiva a base de disolvente se puede usar para revestir mediante métodos tales como revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillo, revestimiento con grabado, revestimiento con varilla, revestimiento con cortina, y revestimiento con cuchilla de aire. La composición adhesiva, a base de disolvente, usada para revestir se seca después para separar el disolvente. Preferiblemente, la composición adhesiva a base de disolvente se somete a elevadas temperaturas, tales como las proporcionadas por un horno, para acelerar el secado.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria se usan como composiciones termoplásticas de señalización para señalar carreteras. Las composiciones termoplásticas de señalización pueden estar en forma de una señalización termoplástica de carreteras por extrusión, señalización termoplástica de carreteras por pulverización, señalización termoplástica de carreteras aplicada a mano, carril de bicicletas coloreado termoplásticamente señalado, señalización de carreteras de simulación o entrenamiento, símbolo preformado de tráfico extrudido o cinta, señalización de superficies de deportes/campos de juego flexibles y suaves, señalización de seguridad en un barco, un revestimiento reflector de seguridad de tráfico. Las formulaciones generales y descripciones de composiciones termoplásticas de señalización se han descrito en el documento USP 6.552.110. En realizaciones particulares las composiciones termoplásticas de señalización comprenden el copolímero de propileno, agente adherente, carga y, opcionalmente, un pigmento. Preferiblemente, la carga es perlas de vidrio o microesferas de vidrio.

La carga se proporcionará a la composición termoplástica de señalización en una cantidad de 40 a 90 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 90 por ciento en peso. En realizaciones particularmente preferidas, la carga comprenderá una combinación de 0 a aproximadamente 60 por ciento en peso de arena, de 0 a aproximadamente 100 por ciento de dolomita o talco, de 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de microesferas de vidrio, y de 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de pigmento.

Si la composición termoplástica para revestimiento requiere atributos reflectantes, entonces se utiliza una carga inorgánica reflectante. Una carga inorgánica reflectante particularmente preferida es microesferas de vidrio. Cuando se utiliza una carga inorgánica reflectante, ésta se proporcionará normalmente a la composición termoplástica para revestimiento en una cantidad de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente 20 por ciento en peso. La carga inorgánica reflectante se proporciona a la composición termoplástica para revestimiento en una cantidad no superior a 70, preferiblemente no superior a aproximadamente 50 por ciento en peso, y lo más preferiblemente no superior a aproximadamente 40 por ciento en peso.

Ciertas cargas inorgánicas se utilizan normalmente en un esfuerzo para reducir el coste de la formulación. Arcilla dolomita es una carga diluyente adecuada. Cuando se utiliza, la carga de dolomita se proporciona en una cantidad de al menos aproximadamente 10 por ciento en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 por ciento en peso, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición termoplástica para revestimiento. La carga de dolomita se proporciona normalmente en una cantidad no superior a aproximadamente 80 por ciento en peso, más preferiblemente no superior a aproximadamente 75 por ciento en peso, y lo más preferiblemente no superior a aproximadamente 70 por ciento en peso de la composición termoplástica para revestimiento.

Las composiciones termoplásticas de señalización son convenientes en que se pueden destinar fácilmente a ser aplicadas mediante técnicas diversas usadas en la industria. Por ejemplo, se puede desarrollar una sola formulación que se aplica útilmente por técnicas de extrusión, enrasado, o pulverización.

Las composiciones termoplásticas de señalización presentan preferiblemente una adhesión, tal como se mide de acuerdo con las técnicas descritas en el ejemplo dos del documento USP 6.552.110, de al menos aproximadamente 1,0 N/mm², preferiblemente al menos aproximadamente 1,2 N/mm², más preferiblemente al menos aproximadamente 1.3 N/mm², y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1,5 N/mm².

Las composiciones termoplásticas de señalización presentan preferiblemente un factor de luminancia, tal como se mide de acuerdo con las técnicas descritas en el ejemplo dos del documento USP 6.552.110, de al menos aproximadamente 70, preferiblemente al menos aproximadamente 75, más preferiblemente al menos 76, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 78.

- 5 Las composiciones termoplásticas de señalización presentan además buena resistencia a la abrasión a baja temperatura. Las formulaciones en cuestión presentan mejor flexibilidad a baja temperatura y adhesión a baja temperatura, y presentan mejores propiedades de humo y de poco olor a altas temperaturas. Las composiciones adhesivas de esta invención presentan un amplio intervalo potencial de temperaturas de aplicación, en particular a temperaturas de 150C a 250C, lo que las hace adecuadas para aplicación por diferentes medios. Por ejemplo, la capacidad de las composiciones para ser aplicadas a temperaturas de aplicación inferiores, es decir, temperaturas de 150 a 170C, las hace adecuadas para aplicación por técnicas de revestimiento por extrusión; aunque la capacidad de las composiciones para ser aplicadas a temperaturas de aplicación superiores, es decir, temperaturas de 200 a 250C, las hace adecuadas para aplicación por técnicas de revestimiento por pulverización. Las formulaciones en cuestión son preferiblemente resistentes a recoger suciedad, y además presentan preferiblemente menos variabilidad de viscosidad relativa a sistemas que carecen del copolímero de propileno.

Las formulaciones en cuestión se aplican eficazmente por medio de técnicas de pulverización, enrasado y extrusión. Además, las formulaciones en cuestión se pueden proporcionar como cintas preformadas, que se colocan sobre la superficie y se unen a ella calentando con, por ejemplo, una llama de gas, opcionalmente bajo alguna presión aplicada, tal como por rodadura.

- 20 Aplicaciones ejemplares para las composiciones termoplásticas de señalización están en la señalización vial termoplástica por extrusión; señalización vial termoplástica por pulverización; señalizaciones viales termoplásticas aplicadas a mano; carriles de bicicletas en color señalizados por termofusión aplicados por pulverización o extrusión; señalización de vías de simulación/entrenamiento para la conducción en superficie helada; símbolos de tráfico extrudidos preformados (tales como flechas, letras) y cintas (tales como para seguridad de tráfico, información, decoración) (también llamadas pre-marcas o cintas termofusibles); señalización de superficies de deportes flexibles y suaves/campos de juego, tales como el tartán (por ejemplo, en la señalización de pistas de tenis, pavimentos deportivos al aire libre e interiores); señales de seguridad en barcos, plataformas petrolíferas; y revestimientos reflectantes de seguridad de tráfico para túneles, hormigón, metales con perlas de vidrio u otros pigmentos reflectantes/auto-resplandecientes.

- 30 En una aplicación preferida, las composiciones termoplásticas de señalización en cuestión se utilizan en señalizaciones viales en relieve. Se forman señales viales en relieve por extrusión de una composición de señalización sobre una superficie; aplicando partículas reflectantes, tales como perlas de vidrio, a la señalización extrudida; y grabando en relieve la señalización extrudida como para crear canales u otras aristas. Se desean tales señalizaciones en relieve porque proporcionan mayor drenaje del agua y mejoran las propiedades reflectantes de noche, sobre todo en tiempo de lluvia. Las composiciones termoplásticas de señalización de la invención son convenientes en aplicaciones de señalización vial en relieve, porque proporcionan el grado requerido de flexibilidad, adhesión, y abrasión, incluso bajo condiciones de temperaturas frías.

- 40 Se proporcionan los siguientes ejemplos como ilustración adicional de la invención, y estos ejemplos no deben considerarse como limitantes. Salvo que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes se expresan en una base ponderal.

Ejemplo 1 (Muestras 1-32)

Preparación de polímeros:

- 45 Se prepararon una serie de copolímeros de P/E* en un reactor autoclave de tanque continuamente agitado (CSTR), de 5 litros, con camisa de aceite. Un agitador acoplado magnéticamente con impulsores Ekato proporcionó el mezclado. El reactor funcionó lleno de líquido a 2800 kPa (28 bar). El flujo del proceso fue de entrada en el fondo y salida por la parte superior. Se hizo circular un aceite para la transferencia de calor a través de la camisa del reactor para quitar algo de calor de la reacción. En la salida del reactor había un medidor de flujo másico Micro-Motion TM que monitorizaba la densidad de la disolución. Todas las líneas en la salida del reactor se siguieron con vapor a 3000 kPa (30 bar) y se aislaron.

- 50 Se suministraron al reactor disolvente ShellsSol™ 100-140 (un disolvente de isómeros C₈), comonomero, propileno, e hidrógeno. La alimentación de disolvente a los reactores se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion™. La alimentación de disolvente para todas las muestras fue 13 kg/hr. Una bomba de diafragma de velocidad variable controló el caudal de disolvente y aumentó la presión del disolvente hasta la presión del reactor. El propileno y comonomero se dosificaron por medidores de flujo másico Rheonic™ y se introdujeron en el flujo de disolvente. El flujo de monómero para todas las muestras fue 4 kg/hr excepto para las muestras 28-30 para las cuales el flujo fue 2,5 kg/hr y 3,5 kg/hr para la muestra 30. Se usaron dos medidores de flujo/controladores Brooks™ (1-50 cm³ estándar/min y 10-400 cm³ estándar/min) para medir y controlar el flujo de hidrógeno y este flujo se introdujo en el flujo de disolvente. El flujo total se enfrió usando un intercambiador de calor lleno de glicol.

Se usó un sistema de dilución totalmente automatizado para diluir el complejo catalítico suministrado a una concentración deseada. Se alimentó disolvente, así como complejo catalítico concentrado, durante este proceso de dilución a través de un medidor de flujo másico Micro-Motion™. Se usó un sistema comparable para diluir el cocatalizador principal y el cocatalizador secundario. La regulación de los flujos separados controló la relación cocatalizador/catalizador. Se alimentaron catalizador y cocatalizador secundario al reactor mediante un corte de corriente de disolvente regular (es decir, un flujo de alimentación separada que es parte del flujo de disolvente total, y que se alimenta al reactor; a este flujo se añadió complejo catalítico diluido y el cocatalizador secundario), y el componente cocatalizador se introdujo en la corriente de alimentación principal que contenía el disolvente, comonómero, propileno e hidrógeno. Las muestras 1-18 se prepararon usando el complejo catalítico descrito en la Figura 6A, y las muestras 19-46 se prepararon usando el complejo catalítico descrito en la Figura 6B. El catalizador de la Figura 6A es [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2-(1-metil)fenil]-6-(1-naftanlenil- κ -C2)-2-piridinmetanaminato(2-)- κ N1, κ N2]hafnio dimetilo, y el catalizador de la Figura 6B es [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftanlenil- κ -C2)-2-piridinmetanaminato(2-)- κ N1, κ N2]hafnio dimetilo. Los cocatalizadores primario y secundario para ambos complejos catalíticos fueron tetraquis(pentafluorofenil)borato de di-(alquil de sebo hidrogenado)-metilamonio, y un alumoxano modificado, respectivamente.

La polimerización se detuvo con la adición de neutralizador de catalizador (es decir, se alimentó antioxidante que también contiene algo de agua que pone fin a la reacción) en la línea de producto del reactor después de medir el aparato medidor la densidad de la disolución. Se podrían añadir otros aditivos de polímeros con el neutralizador del catalizador. La corriente efluente del reactor entró entonces en un calentador post-reactor que proporcionó energía adicional para la evaporación instantánea de separación del disolvente. Esta evaporación instantánea se produjo según salía el efluente del calentador post-reactor y la presión descendía de 2800 kPa (28 bar) a aproximadamente 600 kPa (6 bar) en la válvula de control de la presión del reactor.

El polímero instantáneo entró en un desvolatilizador encamisado con rastreo de líneas de vapor. Aproximadamente el 90% de los volátiles fueron retirados del polímero en el desvolatilizador. Los volátiles salían por la parte superior del desvolatilizador. La corriente de cabeza se condensó en su mayoría con un intercambiador con camisa de agua fría, y después entró en un recipiente de separación de disolvente/monómero que tenía un glicol-refrigerante en él. El disolvente, con monómero/comonómero disuelto, se retiró de la parte inferior, y el monómero se descargó desde la parte superior. La corriente de monómero se midió con un medidor de flujo másico Micro-Motion™. Esta medida de monómero sin reaccionar se usó para calcular la conversión de monómero (la cantidad de monómero disuelto en el disolvente debe también tenerse en cuenta, y se calcula usando el flujo de disolvente y la temperatura y la presión en el recipiente). El polímero se separó en el desvolatilizador y se bombeó con una bomba de engranajes y se alimentó a un segundo sistema desvolatilizador. Este desvolatilizador funcionó a vacío (a 2,5 kPa (25 mBar)) y también era de rastreo de líneas de vapor. El contenido de compuestos volátiles se redujo a aproximadamente 200 ppm usando este sistema de vacío. El polímero final se bombeó mediante una bomba de engranajes a través de un mezclador estático y después se granuló y se enfrió en un baño de agua.

A los productos se incorporaron aditivos (por ejemplo, antioxidantes, pigmentos, etc.), y los polímeros se estabilizaron, bien con aproximadamente 1000 ppm de Irgafos 168 y 2000 ppm de Irganox 1076, o aproximadamente 1200 ppm de Irganox 1010, o aproximadamente 1000 ppm de Irganox 1010, 1000 ppm de Alkanox 240 y 60 ppm de Chimassorb 2020. Irgafos™, Irganox™ y Alkanox™ están fabricados por, y son marcas comerciales de, Ciba Specialty Chemicals. Irgafos™ 168 es un estabilizador de fosfito (fosfito de tris(2,4-di-*t*-butilfenilo)), Irganox™ 1010 es un estabilizador de polifenol impedido (tetraquis(metilen(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnato))metano), Irganox™ 1076 es también un estabilizador de polifenol impedido (3,5-di-*t*-butil-4-hidroxihidrocinnato de octadecilo), y Alkanox™ 240 es fosfito de tris(2,4-di-*terc*-butilfenilo) disponible de Great Lakes Chemical Corporation. Chimassorb™ 2020 es polímero de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexanodiamina con 2,4,6-tricloro-1,1,5-triazina disponible de Ciba Specialty Chemicals.

Las condiciones de proceso usadas para producir los polímeros descritos en estos ejemplos se presentan en la Tabla 1-A.

Procedimientos de prueba:

La viscosidad de masa fundida se midió según la norma ASTM D 3236, usando un viscosímetro de Brookfield Laboratories DVII+ dotado de cámaras de muestra de aluminio desechables. El huso utilizado es un huso termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 30 a 100.000 centipoise (cP). Se usa una cuchilla de corte para cortar las muestras en trozos suficientemente pequeños para caber en la cámara de muestras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho, 12,7 cm (5 pulgadas) de largo. La muestra se coloca en la cámara, que a su vez se inserta en una unidad calefactora Thermosel Brookfield y se bloquea en su lugar con pinzas de punta fina dobladas. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo de la unidad calefactora Thermosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra se calienta hasta la temperatura deseada (generalmente 177 ó 190C), añadiéndose muestra adicional hasta que la muestra fundida está aproximadamente 2,54 cm (una pulgada) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato del viscosímetro se baja y el huso se sumerge en la cámara de muestras. Se sigue bajando hasta que los brazos del viscosímetro se alinean en la unidad calefactora Thermosel. Se enciende el viscosímetro y se fija una velocidad de cizalladura que conduce a un torque en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas

cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, lectura final que es registrada.

La densidad se midió según la norma ASTM D 792. Las muestras moldeadas se acondicionan a 23C (\pm 2C) y 50% (\pm 5%) de humedad relativa durante una hora antes de que se realice la medida.

- 5 La dureza Shore A se midió según la norma ASTM D-2240 usando 600 g con el durómetro de tipo A. Las muestras moldeadas se acondicionan a 23C (\pm 2C) y 50% (\pm 5%) de humedad relativa durante 40 horas antes de que se realice la medida.

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

La penetración de la aguja se midió según la norma ASTM D-1321. Se usa un penetrómetro Koehler K95500 Digital con el baño de penetrómetro de temperatura constante Koehler K95600. El baño se llena con agua desionizada mantenida a 25C/77F.

15 Las distribuciones de pesos moleculares se determinaron usando cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC) en una unidad cromatográfica de alta temperatura Polymer Laboratories PL-GPC-220, dotada de tres columnas de lecho mixto lineales, 300 x 7,5 mm (Polymer Laboratories PLgel Mixed B (tamaño de partícula 10 micrómetros)). La temperatura del horno es de 160C con la zona caliente del automuestreador a 160C y la zona templada a 145C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, que contiene 200 ppm de 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol. El caudal de flujo es de 1,0 mililitros/minuto y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros. Se preparan para inyección disoluciones de aproximadamente 0,15% en peso de las muestras disolviendo la muestra en 1,2,4-triclorobenceno purgado de nitrógeno que contiene 200 ppm de 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160C con mezcla suave.

20

25 La determinación del peso molecular se dedujo usando diez estándares de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares (de Polymer Laboratories, EasiCal™ PS1 que oscila entre 580-7.500.000 g/mol) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares equivalentes de poli(propileno) se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para poli(propileno) (como se describe en Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H. M. Schoffeleers y A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 - 3782 (1984)), y para poliestireno (como se describe en E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)) en la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta]=KM^a$$

30 en la que: $K_{pp} = 1,90E-04$, $a_{pp} = 0,725$ y $K_{ps} = 1,26E-04$, $a_{ps} = 0,702$.

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó usando un modelo Q1000 DSC, de TA Instruments, Inc. La calibración de la unidad de DSC se realiza como sigue. Primero, se obtiene una línea de base ejecutando la DSC desde -90°C hasta 290C sin muestra alguna en el plato de aluminio para DSC. Posteriormente, se analizan 7 miligramos de muestra de indio, de nueva aportación, calentando la muestra a 180 °C, enfriando la muestra a 140 °C a una velocidad de enfriamiento de 10C/min seguido por mantenimiento de la muestra isotérmicamente a 140C durante 1 minuto, seguido por calentamiento de la muestra desde 140C hasta 180C a una velocidad de calentamiento de 10C/min. Se determinan el calor de fusión y el comienzo de la fusión de la muestra de indio, y se comprueba que están dentro de 0,5C desde 156,6C para el comienzo de la fusión y dentro de 0,5 J/g desde 28,71 J/g para el calor de fusión. Posteriormente, se analiza agua desionizada enfriando una gota pequeña de muestra de nueva aportación en la cazoleta de DSC desde 25-30C a una velocidad de enfriamiento de 10C/min. Se mantiene la muestra isotérmicamente a -30C durante 2 minutos y se calienta hasta 30C a una velocidad de enfriamiento de 10C/min. Se determina y comprueba el comienzo de la fusión para que esté dentro de 0,5C a partir de 0C.

35

40

45 Las muestras se prensan hasta una película fina a una temperatura de 190C. Se pesa y se separa una muestra de aproximadamente 5 a 8 mg y se coloca en el cazoleta para DSC. La tapa se ajusta en la cazoleta para asegurar una atmósfera cerrada. La cazoleta de muestra se coloca en la celda de DSC y se calienta después tan rápidamente como sea posible a 230C. Se mantiene la muestra a esta temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Después se enfría la muestra a una velocidad de 10C/min a -40C ó -60C, y se mantiene isotérmicamente a esta temperatura durante 3 minutos. Posteriormente, la muestra se calienta a una velocidad de 10C/min a 230C, y esto se denomina el "segundo calor". Las resultantes curvas de entalpía del segundo calor se analizan para la temperatura de pico de fusión (T_m), algunas muestras se presentan con dos de estos picos, por ejemplo la muestra No. 20), el fin de la temperatura de fusión (T_{me}), el calor de fusión (H_f), porcentaje de cristalinidad (% crist.), temperatura de transición vítrea (T_g), y otros análisis cualesquiera de interés por DSC. Estas cantidades se determinan automáticamente desde el software, excepto el porcentaje de cristalinidad que se calcula a partir del calor de fusión como: porcentaje de cristalinidad en J/g = ((calor de fusión)/(165 J/g)*100). El final de la fusión es el punto en el que la curva vuelve a la línea de base en la curva del segundo calor. La curva de enfriamiento se analiza para la temperatura de pico de cristalización, temperatura inicial de cristalización (T_{co}), y otros análisis cualesquiera de interés por DSC. Nuevamente, estas dos cantidades mencionadas se determinan directamente desde el

50

55

software. El comienzo de la cristalización es el punto en el que la curva se aparta de la línea de base en la curva de enfriamiento y representa el punto en el que comienza la cristalización. La temperatura de cristalización (T_c) es la temperatura de pico de cristalización en la curva de enfriamiento. Así, en las tablas siguientes T_c será menor que T_{co} porque los datos se recogen de la curva de enfriamiento en lugar de la curva de entalpía del segundo calor.

- 5 Las propiedades mecánicas se midieron según la norma ASTM D-1708. Las muestras se moldearon en una prensa laminadora de tamaño de placa 30,48 cm x 22,86 cm (12" x 9") sin presión durante 3 minutos a 190C, 88,9 kN (20.000 lb fuerza) (émbolo de 10,16 cm (4")) durante 2 minutos, después se enfriaron a 25C a 88,9 kN (20.000 lb fuerza) durante 3 minutos para preparar placas de 5,08 cm x 7,62 cm x 0,203 cm (2" x 3" x 0.080"). A partir de estas placas se troquelaron muestras para microtracción (ASTM D-1708) y se acondicionaron en el laboratorio durante un
- 10 mínimo de 3 días. Las muestras se estiraron en un medidor de tracción Instron™ Model 1125 a 12,7 cm/min. (5"/min.) con sujeciones neumáticas a una distancia sujeción/medidor de 2,22 cm (0,876 pulgadas) hasta la rotura. Los resultados se presentan como tensión de rotura, límite elástico, porcentaje de alargamiento en rotura, módulo de Young, y energía de rotura.

Descripciones de la tabla de propiedades:

- 15 La Tabla 1-B presenta la viscosidad Brookfield a temperaturas de 177 y 190C, densidad, dureza Shore A, punto de reblandecimiento, penetración de la aguja a 25C, y % en peso y en moles de comonomero, la distribución de pesos moleculares (incluyendo el peso molecular medio ponderado M_w , el peso medio numérico M_n , y la distribución M_w/M_n de pesos moleculares), conducta térmica (incluyendo el punto de fusión T_m , el final de la fusión T_{me}), el porcentaje de cristalinidad determinado por el calor de fusión dividido por 165 J/g multiplicado por 100, la temperatura de
- 20 cristalización T_c y el comienzo de la temperatura de cristalización T_{co} y la temperatura de transición vítrea T_g , todo determinado por DSC), propiedades mecánicas (incluyendo la resistencia a la rotura, límite elástico, el % de alargamiento en rotura, el módulo de Young, y la energía de rotura), y el índice de asimetría para los polímeros preparados según el procedimiento descrito anteriormente y las condiciones indicadas en la Tabla 1-A.

- 25 Para los materiales indicados en la Tabla 1-B, las viscosidades a 190C abarcan un intervalo de 70-70.700 cP. Estos ejemplos demuestran la capacidad para producir materiales de P/E* en intervalos de baja viscosidad comparables a los usados en aplicaciones de adhesivos, techados de betún y fibras sopladas por fusión. Aunque estas viscosidades medidas pueden ser comparables a polipropilenos de bajo peso molecular convencionales, cuando se procesan por ejemplo en un dispositivo de pulverización en espiral, estos materiales muestran mejor procesabilidad respecto a polipropilenos de bajo peso molecular convencionales.

- 30 Estos materiales presentan también puntos de reblandecimiento bajos en el intervalo de 69-123C o de modo similar temperaturas de fusión bajas en el intervalo de 51-121C. Estos puntos de reblandecimiento o temperaturas de fusión son sustancialmente más bajos que los de polipropilenos de bajo peso molecular convencionales y, por tanto, permiten a estos materiales ser procesados a temperaturas más bajas dando como resultado menores costes de energía, mayores ciclos de tiempo, y mejor seguridad de los trabajadores debido a las temperaturas inferiores.

- 35 La penetración de la aguja y números de Shore A para estos materiales, 3-69 and 45-89 deci-milímetros (dmm) y g, respectivamente, indican la capacidad de la dureza del material a ser variada como una función del contenido de comonomero, tipo y nivel de viscosidad. Por tanto, dependiendo de la aplicación, se pueden producir materiales relativamente blandos o duros.

- 40 La distribución de pesos moleculares de estos materiales es relativamente estrecha ($M_w/M_n \sim 2,2-3,3$), que puede dar como resultado menos migración de extraños materiales de bajo peso molecular derivados de formulaciones producidas a partir de tales materiales de P/E* en comparación con polipropilenos de bajo peso molecular convencionales que tienen distribuciones de pesos moleculares más amplias y por tanto, para una viscosidad dada, tienen en promedio más material de pesos moleculares más altos así como más bajos. El porcentaje de cristalinidad de estos materiales varía entre 3-46%, aunque un porcentaje de cristalinidad mayor o ligeramente menor que este
- 45 intervalo se puede producir fácilmente. Variando el contenido de comonomero cambiará el nivel de porcentaje de cristalinidad.

- La temperatura de transición vítrea o flexibilidad relativa de estos materiales también se pueden alterar al cambiar el contenido y tipo de comonomero. De modo similar, las propiedades mecánicas se pueden cambiar mediante
- 50 variación de la viscosidad y tipo y contenido de comonomero. El índice de asimetría de estos materiales es mayor que -1,2.

ES 2 471 381 T3

Tabla 1-A-1

Parámetros de los procesos

Muestra No.	Comonomero	Flujo de comonomero	Flujo de hidrógeno	Temp. del reactor	Conversión de monómero
		(kg/hr)	(cm ³ estándar)	(°C)	(%)
1	C2	0,185	575	97	54
2	C2	0,185	425	97	53
3	C2	0,255	950	97	51
4	C2	0,255	600	97	52
5	C2	0,255	400	97	51
6	C2	0,255	300	97	50
7	C2	0,255	245	98	51
8	C2	0,244	1150	98	52
9	C2	0,330	650	98	50
10	C2	0,325	600	96	51
11	C2	0,325	375	96	50
12	C2	0,325	290	98	52
13	C2	0,325	170	98	52
14	C2	0,390	500	97	50
15	C2	0,390	350	97	51
16	C2	0,390	311	98	49
17	C2	0,370	200	98	49
18	C2	0,390	210	98	50
19	C2	0,400	370	97	54
20	C8	1,200	250	98	54
21	C8	0,750	175	97	54
22	C2	0,225	400	97	55
23	C2	0,420	375	98	53
24	C2	0,520	525	99	54
25	C2	0,470	475	99	56
26	C2	0,470	460	99	58
27	C2	0,470	460	99	57
28	C4	4,000	140	98	53
29	C4	4,000	152	98	53
30	C4	4,000	152	98	56
31	C2	0,215	94	98	55
32	C2	0,235	94	99	56

Las muestras 1-22 contenían aproximadamente 1000 ppm de Irgafos 168 y 2000 ppm de Irganox 1076, y las muestras 23 a 32 contenían aproximadamente 1200 ppm de Irganox 1010.

Tabla 1-A-2

Parámetros de los procesos

Muestra No,	Comonómero	Flujo de comonómero	Flujo de hidrógeno	Temp. del reactor	Conversión de monómero
		(kg/hr)	(cm³ estándar)	(°C)	(%)
33	C2	0,400	450	99	63
34	C4	4,8	190	99	62
35	C6	1,3	145	99	65
36	C8	1,45	130	99	64
37	C2	0,345	280	99	63
38	C2	0,337	220	99	61
39	C2	0,32	300	99	62
40	C2	0,322	450	99	64
41	C2	0,18	100	99	63
42	C4	1,6	41	99	62
43	C6	1,6	37,5	99	65
44	C6	0,35	45	99	66
45	C8	0,45	44	99	65
46	C2	0,24	135	99	62

Las muestras 33-46 contenían aproximadamente 1000 ppm de Irganox 1010, 1000 ppm de Alkanox 240 y 60 ppm de Chimassorb 2020.

Tabla 1-B-1

Propiedades de copolímeros de propileno/ α -olefina

Muestra No.	Comonomero	Viscosidad @ 177C (cP)	Viscosidad @ 190C (cP)	Densidad (g/cc)	Dureza Shore A (g)	Punto de reblandecimiento (C)	Penetración de la aguja (dmm @ 25 °C)	% en peso de comonomero	% en moles de comonomero	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
1	C2	106	84	0,8887	71	116	5	5,2	7,6	10.000	3.940	2,54
2	C2	371	285	0,8881	77	117	6	5,1	7,4	17.100	6.610	2,59
3	C2	109	89	0,8778	61	97	12	8,5	12,2	10.400	3.830	2,72
4	C2	355	275	0,8803	56	101	9	7,8	11,3	16.000	5.970	2,68
5	C2	1.210	927	0,8786	59	99	5	8,3	11,9	24.500	9.180	2,67
6	C2	4.030	3.050	0,8767	67	97	4	8,8	12,6	34.800	15.300	2,27
7	C2	5.380	4.070	0,8781	67	101	5	7,9	11,4	38.600	16.500	2,34
8	C2	88	70	0,8685	54	86	29	9,9	14,2	8.820	3.310	2,66
9	C2	441	343	0,8696	55	86	12	10,5	14,9	17.200	5.780	2,98
10	C2	1.180	901	0,8627	52	80	16	11,8	16,7	24.400	8.650	2,82
11	C2	3.250	2.460	0,8691	64	87	6	10,6	15,1	33.300	14.900	2,23
12	C2	7.680	5.780	0,8694	54	89	14	10,5	14,9	40.300	17.700	2,28
13	C2	29.800	22.100	0,8722	58	95	9	10,1	14,4	59.100	24.700	2,39
14	C2	933	662	0,8859	56	85	26	11,6	16,5	22.000	7.010	3,14
15	C2	2.730	1.650	0,8648	54	97	21	11,9	16,8	30.500	10.600	2,88
16	C2	6.300	4.770	0,8645	57	84	18	12,0	17,0	39.700	18.400	2,16
17	C2	24.700	18.600	0,8651	54	89	13	11,3	16,1	56.100	22.800	2,46
18	C2	23.400	17.600	0,8648	56	86	12	12,1	17,1	56.000	24.800	2,26

Tabla 1-B-2

Propiedades de copolímeros de propileno/ α -olefina

Muestra No.	Comonomero	Viscosidad @ 177°C (cP)	Viscosidad @ 190°C (cP)	Densidad (g/cc)	Dureza Shore A (g)	Punto de reblandecimiento (°C)	Penetración de la aguja (dmm @ 25 °C)	% en peso de comonomero	% en moles de comonomero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
19	C2	4.300	3.270	0,8637	51	84	18	11,6	16,5	36.500	13.700	2,66
Comparativa 20	C8	3.340	2.560	0,8679	57	89	7	22,8	10,0	45.100	17.000	2,65
Comparativa 21	C8	1.480	1.120	0,8771	56	105	8	15,6	8,5	33.400	13.600	2,46
22	C2	1.620	1.160	0,8735	58	95	8	10,1	8,4	27.700	10.800	2,56
23	C2	2.750	2.020	0,8634	45	84	23	12,8	18,0	30.800	9.780	3,15
24	C2	3.380	2.580	0,8556	NM	75	69	17,3	23,9	30.100	9.580	3,14
25	C2	2.560	1.930	0,8574	NM	76	52	15,3	21,3	28.400	9.560	2,97
26	C2	3.520	2.680	0,8570	NM	70	54	16,0	22,2	31.400	10.700	2,93
27	C2	3.860	2.900	0,8560	NM	69	52	16,0	22,2	32.200	11.000	2,93
Comparativa 28	C4	3.000	2.240	0,8823	58	85	5	39,0	32,4	36.900	14.900	2,48
Comparativa 29	C4	3.600	2.490	0,8838	89	86	7	39,5	32,9	38.100	14.800	2,57
Comparativa 30	C4	9.130	3.100	0,8824	46	78	4	53,9	46,7	38.500	12.200	3,16
31	C2	87.000	64.390	0,8851	80	120	5	6,5	9,4	80.800	26.100	3,10
32	C2	>100.000	66.100	0,8835	81	123	5	6,9	10,0	82.600	31.400	2,63
NIM-No medido												

Tabla 1-B-3

Propiedades de copolímeros de propileno/ α -olefina

Muestra No.	Comonomero	Viscosidad @ 177°C (cP)	Viscosidad @ 190°C (cP)	Densidad (g/cc)	Dureza Shore A (g)	Punto de reblandecimiento (°C)	Penetración de la aguja (dmm @ 25 °C)	% en peso de comonomero	% en moles de comonomero	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
33	C2	3.120	2.360	0.8617	55	79	35	13,0	18,3	29.500	9.130	3,23
Comparativa 34	C4	3.210	2.400	0.8813	68	72	6	53,3	46,1	34.800	12.700	2,74
Comparativa 35	C6	3.400	2.540	0.8643	73	73	7	27,2	15,7	37.700	11.700	3,22
Comparativa 36	C8	3.500	2.470	0.8638	67	78	18	27,3	12,3	42.000	18.900	2,22
37	C2	7.170	5.420	0.8702	76	91	13	10,7	15,2	39.000	11.700	3,33
38	C2	16.100	12.200	0.8699	69	93	13	10,9	15,5	48.900	17.100	2,86
39	C2	4.950	3.740	0.8728	76	91	11	9,8	14	35.000	10.700	3,27
40	C2	1.430	1.080	0.8723	69	92	12	9,9	14,1	24.200	8.050	3,01
41	C2	92.800	69.100	0.8843	73	110	5	7,0	10,1	79.400	26.900	2,95
Comparativa 42	C4	93.800	68.600	0.8880	73	104	5	29,2	23,6	89.600	38.100	2,35
Comparativa 43	C6	98.500	69.900	0.8520	NM	92	8	33,5	20,1	96.400	40.400	2,39
Comparativa 44	C6	90.300	66.800	0.8872	89	123	5	7,9	4,1	88.600	35.000	2,53
Comparativa 45	C8	95.000	70.000	0.8863	72	123	3	8,2	3,2	91.300	35.200	2,59
46	C2	33.900	25.200	0.8817	71	110	6	7,3	10,6	61.700	23.500	2,63

NM – No medido

Tabla 1-B-4

Propiedades de copolímeros de propileno/ α -olefina

Muestra No.	Comonomero	T _m (°C)	T _{me} (°C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	T _c (°C)	T _{co} (°C)	T _g (°C)	Tensión de rotura (kPa/6,89)	Límite elástico (kPa/6,89)	% de alargamiento en rotura	Módulo de Young (kPa/6,89)	Energía de rotura (J/0,113)	Índice de asimetría
1	C2	108	141	77	47	73	91	-26	NM	NM	NM	NM	NM	0,65
2	C2	108	143	72	44	73	88	-22	200	201	0,7	37.777	0,0	0,11
3	C2	92	134	56	34	64/109**	116	-29	858	861	6,5	19.648	0,3	-1,16
4	C2	96	122	51	31	64	81	-26	1.292	1.281	20,3	23.745	2,3	-1,10
5	C2	93/121*	128	45	27	58	74	-25	1.020	1.279	602	16.825	57,7	-1,15
6	C2	90	118	40	24	53	68	-27	1.651	1.112	926	11.469	114,5	-1,15
7	C2	93	159	50	30	56/108**	117	-24	1.910	1.276	932	15.445	126,6	-1,16
8	C2	76	108	34	21	50	72	-34	517	489	18,4	7.660	0,7	1,10
9	C2	77	105	30	18	46	66	-30	569	544	66	6.626	3,6	1,24
10	C2	66	128	28	17	28/110**	116	-31	368	349	98	3.355	3,4	-1,14
11	C2	76	107	29	17	37	63	-29	1.029	611	1087	4.963	83,4	1,40
12	C2	76	107	30	18	35	60	-28	1.412	640	1070	5.270	100,6	NM
13	C2	79	113	32	19	37	57	-27	1.994	748	1018	7.066	132,1	1,14
14	C2	66	119	24	15	46	69	-31	444	414	86	4.566	3,6	1,07
15	C2	62	119	24	14	46	69	-30	400	453	220	4.107	9,4	1,16
16	C2	64	101	22	13	21	50	-30	859	450	1204	2.553	74,8	-1,00
17	C2	68	108	26	16	20	53	-29	1.600	510	1163	3.763	118,9	1,00
18	C2	61	100.5	17	11	14	45	-29	1.369	433	1182	3.054	99,0	-1,15

NM – No medido

* - Primero/segundo picos de fusión

** - Primero/segundo picos de enfriamiento

Tabla 1-B-5

Propiedades de copolímeros de propileno/ α -olefina

Muestra No.	Comonomero	T _m (°C)	T _{me} (°C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	T _c (°C)	T _{co} (°C)	T _g (°C)	Tensión de rotura (kPa/6,89)	Límite elástico (kPa/6,89)	% de alargamiento en rotura	Módulo de Young (kPa/6,89)	Energía de rotura (J/0,113)	Índice de asimetría
19	C2	66	105	23	14	26	57	-30	623	426	753	3.194	36,4	1,24
Comparativa 20	C8	75/51*	104	35	21	11	44	-21	2.713	732	684	8.681	96,8	1,20
Comparativa 21	C8	95	121	49	30	52	70	-17	2.592	726	675	8.816	92,6	1,22
22	C2	86	116	38	23	49	68	-28	965	977	725	11.498	57,0	1,18
23	C2	64	113	23	14	22	49	-32	337	348	193	3.149	6	1,17
24	C2	56	103	5	3	ND	ND	-35	NM	NM	NM	NM	NM	1,17
25	C2	52	107	9	6	17	41	-33	NM	NM	NM	NM	NM	1,17
26	C2	51	87	6	3	ND	ND	-33	NM	NM	NM	NM	NM	1,17
27	C2	52	87	5	3	ND	ND	-33	NM	NM	NM	NM	NM	1,17
Comparativa 28	C4	76	94	45	28	36	51	-21	2.219	1.797	674	31.128	95	1,76
Comparativa 29	C4	76	91	45	27	33	41	-21	2.273	2.037	650	37.791	98	1,56
Comparativa 30	C4	69	81	32	19	21	40	-25	2.295	1.783	718	27.897	113	1,17
31	C2	103	138	58	35	67	79	-21	2.937	1.901	800	32.055	153	0,92
32	C2	102	136	54	33	65	80	-22	2.879	1.733	811	26.789	151	1,03

* - Primero/Segundo picos de fusión

ND – No detectado

NM – No medido

Tabla 1-B-6

Propiedades de copolímeros de propileno/ α -olefina

Muestra No.	Comonomero	T _m (C)	T _{ma} (C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	T _c (C)	T _{co} (C)	T _g (C)	Tensión de rotura (kPa/6,89)	Límite elástico (kPa/6,89)	% de alargamiento en rotura	Módulo de Young (kPa/6,89)	Energía de rotura (J/0,113)	Índice de asimetría
33	C2	60	102	17	10	21	46	-32	249	218	109	1.992	3	
Comparativa 34	C4	63	73	32	19	ND	ND	-26	2.581	1.993	813	33.935	150	NM
Comparativa 35	C6	64/43*	87	17	11	ND	ND	-21	3.182	897	700	13.501	122	NM
Comparativa 36	C8	65/40*	98	21	13	-6	17	-24	2.453	506	756	4.851	95	NM
37	C2	76	119	32	19	37	63	-29	1.433	719	1.118	6.366	112	NM
38	C2	75	115	31	19	34	58	-28	1.729	695	1.135	5.825	131	NM
39	C2	82	119	38	23	43	64	-28	1.546	889	1.035	8.768	110	1,13
40	C2	81	113	37	23	44	64	-29	765	879	634	9.481	45	-1,30
41	C2	101	138	57	34	65	7	-22	2.913	1.916	774	30.446	152	-0,87
Comparativa 42	C4	90	104	54	32	52	64	-16	3.698	2.321	812	38.853	194	-0,99
Comparativa 43	C6	46	61	1	0	ND	ND	-19	3.903	957	673	15.437	135	NM
Comparativa 44	C6	109	113	66	40	67	86	-10	4.304	2.654	714	52.260	201	-1,34
Comparativa 45	C8	109	134	63	38	66	83	-12	4.474	2.414	702	45.420	197	-1,32
46	C2	98	128	51	31	60	71	-23	2.756	1.708	896	23.598	165	-1,00

*-Primer y segundo picos de fusión
 ND –No detectado

Tabla 1-C-1

Copolímero comparativo

Muestra No.	Muestra	Viscosidad @ 177 C (cP)	Viscosidad @ 190 C (cP)	Densidad (g/cc)	Dureza Shore A (g)	Punto de reblandecimiento (C)	Penetración de la aguja (dmm @ 25C)	% en peso de comonomero	% en moles de comonomero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
C-1	REXTAC 2730 ¹	4.150	3.110	0,8621	26	114	38	43	35,9	35.000	3.930	8,91

¹REXTAC 2730 es un copolímero amorfo de propileno/buteno preparado por catálisis de Ziegler-Natta y disponible de Huntsman Polymers.

Tabla 1-C-2

Copolímero comparativo

Muestra No.	T_m (C)	T_{m2} (C)	T_{me} (C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	T_c (C)	T_{co} (C)	T_g (C)	Tensión de rotura (kPa/6,89)	Límite elástico (kPa/6,89)	% de alargamiento en rotura	Módulo de Young (kPa/6,89)	Energía de rotura (J/0,113)	Índice de asimetría
C-1	89	ND	144	14	8	41	87	-21	90	88	325	697	2,18	1,19
ND – No detectado														

La muestra 33 y las muestras comparativas 34, 35, y 36 se pueden comparar con Rextac 2730 (muestra C-1). Estos ejemplos son similares en viscosidad y cristalinidad en comparación con Rextac 2730; cada una tiene un comonomero diferente de etileno, buteno, hexeno, y octeno. En todos los casos hay una clara distinción entre los ejemplos de la invención y el ejemplo comparativo en términos de distribución de pesos moleculares, siendo la distribución de pesos moleculares mucho más estrecha para los ejemplos de esta invención en comparación con Rextac 2730 (para estos ejemplos la MWD = 2,22 – 3,23 en comparación con la de Rextac 2730 de 8,91). Las muestras de distribución de pesos moleculares más estrecha son deseables en que los polímeros con el peso molecular y o viscosidad deseados se producen de modo más reproducible conduciendo a una mejor consistencia.

Además, una MWD más estrecha significa que los materiales de esta invención tienen menos fracciones de peso molecular más bajo y más alto y más fracción del peso molecular deseado del polímero. Las fracciones de peso molecular más bajo pueden conducir a exudación en adhesivos que pueden manchar la superficie de los artículos a los que se adhiere el adhesivo, y también disminuyen la adhesión del adhesivo al sustrato.

Además, los puntos de fusión son inferiores para los ejemplos de esta invención en comparación con Rextac 2730 a viscosidad y cristalinidad equivalentes. Para estos ejemplos los puntos de fusión están en el intervalo de 60-65C en comparación con 89C para Rextac 2730. Esto se refleja también en puntos de reblandecimiento de 72-79C en comparación con 114C para Rextac 2730. Como resultado, los materiales de esta invención se pueden procesar a temperaturas inferiores, lo que mejora la seguridad para los usuarios.

Más aún, como los materiales no necesitan ser calentados a una temperatura tan alta, menos energía se usa para procesar/adherir el adhesivo. Las temperaturas de transición vítrea de los ejemplos de esta invención son iguales o inferiores a la de Rextac 2730 (-21 a -32C para los primeros, -21C para el último). Estas temperaturas de transición vítrea inferiores conducirán a temperaturas de uso inferiores de los adhesivos; es decir, que se pueden adherir a los sustratos a temperaturas inferiores a la del ejemplo comparativo.

Los materiales de esta invención son sustancialmente más duros (6, 7, 18, y 35 dmm de penetración de aguja) en comparación con una penetración de 38 dmm para el Rextac 2730. El material más duro proporciona mejor integridad del polímero, y mejor resistencia a la abrasión y separación en su forma final.

Las propiedades mecánicas de los polímeros de esta invención son también normalmente superiores a las de Rextac 2730. Estas propiedades están claramente diferenciadas e ilustran las propiedades de unión del polímero y su resistencia a la deformación y su capacidad para alargarse sin fracturarse.

Ejemplo 2 (Cálculo del valor B)

Catalizados por metaloceno:

Este ejemplo demuestra el cálculo de valores B para copolímero de propileno-etileno preparado usando un catalizador metalocénico sintetizado según el ejemplo 15 del documento USP 5.616.664, usando tanto una interpretación algebraica de Koenig J.L. (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society, Washington, DC, 1992) como el método matricial, como se ha descrito anteriormente. El copolímero de propileno-etileno se fabrica según el ejemplo 1 de la solicitud de patente de U.S. 2003/0204017. El copolímero de propileno-etileno se analiza como sigue. Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian UNITY Plus de 400 MHz correspondiente a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,4 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionan para garantizar la adquisición de datos de ^{13}C cuantitativos en presencia del agente de relajación. Los datos se adquieren usando desacoplamiento de ^1H selectivo, 4000 barridos de datos por archivo de datos, un retardo de repetición entre pulsos de 7 s, anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de archivo de 32K de puntos de datos, con la cabeza de la sonda calentada a 130°C. La muestra se prepara añadiendo aproximadamente 3 mL de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que es 0,025 M de acetilacetato de cromo (agente de relajación) a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. El espacio de cabeza del tubo se purga del oxígeno por desplazamiento con nitrógeno puro. La muestra se disuelve y homogeneiza calentando el tubo y sus contenidos a 150C con flujo periódico iniciado por pistola térmica.

Después de la recogida de datos, los desplazamientos químicos se refieren internamente a la péntada mmmm a 21,90 ppm.

Cuando se usa el método algebraico de Koenig para copolímeros de propileno/etileno metalocénicos, se usa el siguiente procedimiento para calcular el porcentaje de etileno en el polímero usando las asignaciones de regiones integrales identificadas en el Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, "Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics", C29 (2&3), 201-317, (1989).

Tabla 2-A

Regiones integrales para calcular % de etileno

Nombre de la región	Intervalo de desplazamiento químico / ppm	Area integral
A	44-49	259,7
B	36 - 39	73,8
C	32,8 - 34	7,72
P	31,0 - 30,8	64,78
Q	Pico a 30,4	4,58
R	Pico a 30	4,4
F	28,0 - 29,7	233,1
G	26 - 28,3	15,25
H	24 - 26	27,99
I	19 - 23	303,1

La region D se calcula como sigue: $D = P - (G - Q)/2$.

5 La región E se calcula como sigue: $E = R+Q+(G-Q)/2$.

Las triadas se calculan como sigue:

Tabla 2-B

Cálculo de triadas
$PPP = (F + A - 0,5D)/2$
$PPE = D$
$EPE = C$
$EEE = (E-0,5G)/2$
$PEE = G$
$PEP = H$
Moles de P = $(B + 2A) / 2$
Moles de E = $(E + G + 0,5B + H)/2$

Para este ejemplo, se calcula que el % en moles de etileno es 13,6% en moles.

10 Para este ejemplo, se calcula que las fracciones molares de triadas son como sigue:

Tabla 2-C

Cálculo de moles de triadas
$PPP = 0,6706$
$PPE = 0,1722$
$EPE = 0,0224$
$EEE = 0,0097$
$PEE = 0,0442$
$PEP = 0,0811$

A partir de aquí se calcula que el valor B es $[(0,172/2)+0,022+(0,044/2)+0,081]/[2 (0,136*0,864)]= 0,90$ según el método algebraico.

Usando el método matricial como se ha descrito anteriormente, para el mismo copolímero, el valor B se calcula que es = 0,90. Este ejemplo muestra que el método matricial produce resultados similares a los obtenidos usando el método de cálculo convencional.

Copolímeros preparados con un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal:

Los valores B para copolímeros de propileno/etileno preparados usando un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal, tal como se describe en la solicitud de patente de U.S. 2003/0204017, se pueden calcular según Koenig usando los métodos algebraico y matricial como se ha descrito anteriormente. Para el método algebraico y matricial, se utilizan los intervalos de desplazamientos químicos (A-Q) descritos anteriormente para el método matricial.

Ejemplo 3 (Cálculo del valor B)

Catalizados por un no metaloceno de ligando heteroarilo centrado en el metal:

Este ejemplo demuestra el cálculo de valores B para copolímero de propileno/etileno preparado usando un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal, tal como se describe en la solicitud de patente de U.S. 2003/0204017, que se polimerizan usando un proceso de polimerización en bucle en disolución similar al descrito en el documento USP 5.977.251 de Kao et al. La Tabla 3 muestra los valores B obtenidos usando la definición de Koenig J.L. (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society, Washington, DC, 1992), y el método matricial, como se ha descrito anteriormente. Como se observa en la Tabla 3, los copolímeros de propileno-etileno de este ejemplo presentan valores B mucho más altos que los mostrados por los copolímeros preparados usando un catalizador de metaloceno.

Tabla 3

Valores B de polímeros de propileno seleccionados

Muestra	Densidad (g/cc)	% en moles de comonomero	Valor B	M _n (g/mol)	Muestra	Densidad (g/cc)	% en moles de comonomero	Valor B	M _n (g/mol)
1	0,8887	7,6	1,07	3.940	19	0,8637	16,5	1,10	13.700
3	0,8778	12,2	1,04	3.830	22	0,8735	8,4	1,09	10.800
4	0,8803	11,3	1,07	5.970	23	0,8634	18,0	1,09	9.780
6	0,8767	12,6	1,07	15.300	24	0,8555	23,9	1,12	9.580
7	0,8781	11,4	1,09	16.500	25	0,8574	21,3	1,13	9.560
8	0,8685	14,2	1,11	3.310	26	0,8570	22,2	1,13	10.700
9	0,8696	14,9	1,10	5.780	27	0,8560	22,2	1,13	11.000
10	0,8627	16,7	1,11	8.650	31	0,8851	9,4	1,06	26.100
11	0,8691	15,1	1,11	14.900	32	0,8835	10,0	1,06	31.400
12	0,8694	14,9	1,10	17.700	33	0,8595	18,3	1,11	9.130
13	0,8722	14,4	1,07	24.700	37	0,8678	15,2	1,10	11.700
14	0,8659	16,5	1,12	7.010	38	0,8685	15,5	1,09	17.100
15	0,8881	16,8	1,12	10.600	39	0,8680	14,0	1,10	10.700
16	0,8645	17,0	1,12	18.400	40	0,8695	14,1	1,10	8.050
17	0,8651	16,1	1,10	22.800	41	0,8827	10,1	1,01	26.900
18	0,8648	17,1	1,12	24.800	46	0,8796	10,6	1,07	23.500

Aunque no se describe con detalle en la presente memoria, un método alternativo para calcular un valor B para los polímeros de interés sería utilizar el método expuesto en la solicitud publicada de patente de U.S. No. 2003/0204017 A1. El método descrito en ella es más discriminante que el método de Koenig y acentúa las diferencias entre copolímeros preparados usando diversos sistemas catalíticos. Cabe señalar que el copolímero del ejemplo 2 anterior presentaría un valor B de aproximadamente 1,36 según este método alternativo frente al valor B de 0,90 obtenido a partir de ambas implementaciones del método de Koenig. Para el método alternativo de cálculo del valor B, un valor

5 B de 1,53 corresponde a un valor B de aproximadamente 1,03 según Koenig, un valor B de 1,55 corresponde a un valor B de aproximadamente 1,04 según Koenig, un valor B de 1,57 corresponde a un valor B de aproximadamente 1,05 según Koenig, un valor B de 1,58 corresponde a un valor B de aproximadamente 1,08 según Koenig, y un valor B de 1,67 corresponde a un valor B de aproximadamente 1,19 según Koenig. La Figura 7 es una representación gráfica de los valores B de diversos copolímeros de P/E catalizados. Los copolímeros de P/E preparados con un catalizador no metalocénico de ligando heteroarilo centrado en el metal presentan valores B mayores (es decir, son más aleatorios) que los preparados con un catalizador de Ziegler-Natta o metalocénico.

Ejemplo 4 (Método de RMN de ^1H para copolímeros de P/E)

Experimental:

10 Se usa la espectroscopía RMN de ^1H para caracterizar la insaturación en polímeros. Las muestras se preparan añadiendo 2,5 mL de una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 y percloroetileno a 0,100 g de polímero en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se calientan y agitan en vórtice a 130°C para disolver los polímeros. Los datos de RMN de ^1H se adquieren en un espectrómetro de RMN de 400 MHz Varian Unity Plus usando una sonda de 10 mm X $\{^1\text{H}\}$. Se adquirieron dos espectros para cada muestra de polímero, un espectro control y un espectro de supresión de picos. Se usa un patrón interno para referir la concentración de insaturación a los protones de la cadena principal entre los dos espectros. Los espectros se adquieren en condiciones de supresión de picos para aumentar el rango dinámico eliminando la gran señal protónica de los carbonos de la cadena principal. Los parámetros de adquisición de datos son como sigue: 120C, 90 grados de ángulo de inclinación, 10 kHz de anchura de barrido, 32K de tamaño de bloque, 400 barridos, 4,4 s de retardo de relajación, retardo de saturación de 20 4,00 s con una potencia de saturación de 16.

Análisis de datos:

25 Los datos se procesan usando ensanchamiento de línea de 1 Hz con desplazamiento químico referido al 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 a 6,00 ppm. Las áreas relativas de los picos se miden por integración y se normalizan a las integrales de protones de la cadena principal. Para los copolímeros de P/E se usa la concentración de comonomero para normalizar la respuesta relativa de las señales protónicas de propileno y etileno. Los desplazamientos químicos son como sigue (Resconi, L. "On the Mechanisms of Growing-Chain-End Isomerization and Transfer Reactions in Propylene Polymerization with Isospecific, C_2 -Symmetric Zirconocene Catalysts", Journal of Molecular Catalysis A: 146(1999) 167-178):

Estructura Molecular	Desplazamiento Químico / ppm
vinilo interno (cis/trans)	5,6-5,3
vinilo trisustituido	5,1-5,3
vinilo terminal	4,9-5,1
vinilideno	4,7-4,8

30

Ejemplo de cálculo de insaturación por cadena usando datos de GPC y RMN:

Para calcular el número de insaturaciones por cadena para una resina con $M_n=82400$ g/mol y contenido de E =8,3% en moles

$$[\text{Mn}/((\text{contenido de E} \cdot 28) + (\text{contenido de P} \cdot 42))] \cdot \text{contenido de P} \cdot 0.000116,$$

35 por tanto $[82400/((0,083 \cdot 28) + (0,917 \cdot 42))] \cdot 0,917 \cdot 0,000116 = 0,215$ insaturaciones por cadena

Tabla 4

Insaturación de polímeros de propileno seleccionados

Muestra	Densidad (g/cc)	% en moles de comonomero	% en moles de insat. total/mol de propileno	Insaturaciones totales por cadena	Muestra	Densidad (g/cc)	% en moles de comonomero	% en moles de insat. total/mol de propileno	Insaturaciones totales por cadena
1	0,8887	7,6	0,0255	0,0226	16	0,8645	17,0	0,0157	0,0605
2	0,8881	7,4	0,0262	0,0392	17	0,8651	16,1	0,0173	0,0832
3	0,8778	12,2	0,0164	0,0137	18	0,8648	17,1	0,0185	0,0959
4	0,8803	11,3	0,0150	0,0197	19	0,8637	16,5	0,0114	0,0328
5	0,8786	11,9	0,0170	0,0341	22	0,8735	8,4	0,0123	0,0299
6	0,8767	12,6	0,0217	0,0720	23	0,8634	18,0	0,0151	0,0306
7	0,8781	11,4	0,0174	0,0629	24	0,8555	23,9	0,0143	0,0269
8	0,8685	14,2	0,0255	0,0181	25	0,8574	21,3	0,0145	0,0279
9	0,8696	14,9	0,0226	0,0278	26	0,8570	22,2	0,0155	0,0332
10	0,8627	16,7	0,0229	0,0416	27	0,8560	22,2	0,0155	0,0340
11	0,8691	15,1	0,0160	0,0508	31	0,8851	9,4	0,0195	0,1131
12	0,8694	14,9	0,0173	0,0651	38	0,8835	10,0	0,0164	0,1141
13	0,8722	14,4	0,0170	0,0900					
14	0,8659	16,5	0,0166	0,0246					
15	0,8881	16,8	0,0229	0,0510					

5 La insaturación por cadena en las moléculas de propileno de esta invención es 50% o menos que en moléculas similares preparadas usando catálisis metalocénica. Como se observa en la Tabla 4 anterior, la insaturación mínima por cadena para las moléculas de propileno de esta invención es aproximadamente 0,013 (muestra 3) y la máxima es aproximadamente 0,114 (muestra 38). Muestras similares preparadas usando catálisis metalocénica tienen una insaturación mínima de aproximadamente 0,151 y una máxima de aproximadamente 0,597. Asimismo, muestras similares preparadas usando catálisis de Ziegler-Natta tienen una insaturación mínima de aproximadamente 0,043 y una máxima de aproximadamente 0,288.

10 La insaturación por mol de propileno se muestra también en la Tabla 4. Como se observa en esta tabla y en la Figura 8, los valores del porcentaje insaturado total por mol de propileno están por debajo de 0,05%. Muestras similares preparadas usando catálisis metalocénica tienen una insaturación mínima por mol de propileno de aproximadamente 0,1%. Asimismo, muestras similares preparadas usando catálisis de Ziegler-Natta tienen una insaturación mínima mayor que 0,05% y una máxima de aproximadamente 0,45%. Los copolímeros de propileno de esta invención tienen de modo característico bajos niveles de insaturación.

Ejemplo 5

20 La Tabla 5 repite los datos de Mw y viscosidad @ 190C de las Tablas 1-B, y además añade el log en base 10 de estos puntos de datos. Los puntos de datos de log en base 10 para el Mw y viscosidad @ 190C se representan además unos frente a otros en la Figura 9. Como resulta fácilmente evidente de una comparación de estos datos, los copolímeros de propileno usados en la práctica de esta invención siguen una relación lineal cuando el logaritmo en base 10 de la viscosidad a 190 C se representa frente al logaritmo en base 10 del peso molecular medio ponderado Mw.

Tabla 5

Relación del peso molecular medio ponderado con la viscosidad

Muestra	M_w (g/mol)	Viscosidad @ 190°C (cP)	$\log(M_w)$	$\log(\text{Viscosidad @ 190°C (cP)})$
1	10.000	84	4,0000	1,9243
2	17.100	285	4,2330	2,4548
3	10.400	89	4,0170	1,9494
4	16.000	275	4,2041	2,4393
5	24.500	927	4,3892	2,9671
6	34.800	3.053	4,5416	3,4847
7	38.600	4.067	4,5866	3,6093
8	8.820	70	3,9455	1,8451
9	17.200	343	4,2355	2,5353
10	24.400	901	4,3874	2,9547
11	33.300	2.464	4,5224	3,3916
12	40.300	5.779	4,6053	3,7619
13	59.100	22.105	4,7716	4,3445
14	22.000	662	4,3424	2,8209
15	30.500	1.650	4,4843	3,2175
16	39.700	4.769	4,5988	3,6784
17	56.100	18.566	4,7490	4,2687
18	56.000	17.576	4,7482	4,2449
19	36.500	3.269	4,5623	3,5144
Comparativa 20	45.100	2.559	4,6542	3,4081
Comparativa 21	33.400	1.122	4,5237	3,0500
22	27.700	1.160	4,4425	3,0645
23	30.800	2.019	4,4886	3,3051
24	30.100	2.575	4,4786	3,4108
25	28.400	1.932	4,4533	3,2860
26	31.400	2.684	4,4969	3,4288
27	32.200	2.904	4,5079	3,4630
Comparativa 28	36.900	2.238	4,5670	3,3499
Comparativa 29	38.100	2.489	4,5809	3,3960
Comparativa 30	38.500	3.095	4,5855	3,4907
31	80.800	64.386	4,9074	4,8088
32	82.600	66.085	4,9170	4,8201
33	29.500	2.364	4,4698	3,3736
Comparativa 34	34.800	2.400	4,5416	3,3802
Comparativa 35	37.700	2.539	4,5763	3,4047
Comparativa 36	42.000	2.465	4,6232	3,3918
37	39.000	5.423	4,5911	3,7342

Muestra	M_w (g/mol)	Viscosidad @ 190°C (cP)	$\log(M_w)$	$\log(\text{Viscosidad @ 190°C (cP)})$
38	48.900	12.177	4,6893	4,0855
39	35.000	3.739	4,5441	3,5728
40	24.200	1.082	4,3838	3,0342
41	79.400	69.085	4,8998	4,8394
Comparativa 42	89.600	66.585	4,9523	4,8362
Comparativa 43	96.400	69.885	4,9841	4,8444
Comparativa 44	88.600	66.786	4,9474	4,8247
Comparativa 45	91.300	69.985	4,9605	4,8450
46	61.700	25.245	4,7903	4,4022

Ejemplo 6

5 Las composiciones adhesivas de esta invención se prepararon fundiendo todo excepto los polímeros conjuntamente en una pinta en un horno de aire forzado fijo a 177C. Cuando esta parte de cada formulación se fundió, los recipientes se transfirieron a una manta calefactora Glas-Col fija a 177C y se agitaron con un mezclador Caframo. Después se añadieron lentamente a la pinta pequeños trozos de copolímeros de propileno de esta invención y se mezclaron con los otros ingredientes hasta uniformidad completa. A partir de la mezcla uniforme relativamente homogénea se prepararon después ejemplares de muestras para las pruebas siguientes.

10 Se prepararon muestras para tracción y alargamiento fundiendo cada producto a 120C. Usando una varilla de vidrio calzada a 20 milésimas de pulgada (0,5 mm) se preparó una película de cada material vertiendo un charco de adhesivo sobre papel de liberación de silicona y tirando de la varilla de vidrio por encima del adhesivo. Tras enfriar, las películas se separaron del revestimiento de liberación de silicona, y en algunos casos se trataron con talco para reducir la adhesividad a superficies. Se usaron una prensa Carver y una matriz ASTM D-638-4 para cortar probetas en forma de hueso de perro para pruebas de tracción y alargamiento.

15 Se probó la temperatura de fallo de adhesión por cizalladura (SAFT) y la temperatura de fallo de adhesión por desprendimiento (PAFT) usando la norma ASTM D-4498. Se usó un peso de 500 gramos para SAFT y un peso de 100 gramos para PAFT. La viscosidad Brookfield Thermosel se probó usando la norma ASTM D-3236.

20 Se prepararon muestras para cizalladura de juntas solapadas como piezas de una pulgada por tres pulgadas por 0,125 pulgadas (1 cm x 7,62 cm x 0,31 cm) de poli(propileno) y poli(etileno) de alta densidad. Se preparó una unión de una pulgada por una pulgada (2,54 cm x 2,54 cm) calentando cada adhesivo a 177C usando una pistola Nordson Mini Squirt III para aplicar un charco de adhesivo sobre un extremo de la pieza de prueba. Inmediatamente después de la aplicación se colocó la segunda pieza de prueba sobre el adhesivo fundido y se mantuvo en su lugar hasta que el adhesivo solidificó. Tras enfriar, el exceso de adhesivo se recortó usando un cuchillo caliente ZTS-20 produciendo un área de unión de una pulgada por una pulgada (2,54 cm x 2,54 cm). Se realizaron pruebas de cizalladura de juntas solapadas usando la norma ASTM D-5868; se usó una velocidad de cruceta de 1,27 cm/minuto (0,5 pulgadas/minuto).

30 La muestra comparativa 44 y muestra comparativa 46 se formularon como se muestra en la Tabla 6-A con 30% de polímero, 50% de Escorez 5380, y 20% de aceite Kaydol. Las viscosidades a 180C y 190C se muestran en la Tabla X. La adición de agente adherente y aceite bajó la viscosidad a un intervalo aceptable para la aplicación. Las SAFT de ambas formulaciones son buenas (74C y 94C), que indican buen comportamiento adhesivo a altas temperaturas. La PAFT de la formulación 2 fue especialmente sorprendente a 68C. Los materiales formulados presentaron buenas propiedades mecánicas, en particular buen alargamiento en rotura.

Tabla 6-A

Propiedades de las composiciones adhesivas

Muestra	Formulación	
	1 (% en peso)	2 (% en peso)
Comparativa 44	30	
46		30

Muestra	Formulación	
	1 (% en peso)	2 (% en peso)
Scorez 5380	50	50
Aceite Kaydol	20	20
Viscosidad (cP)		
@ 180 C	860	1.785
@ 190 C	690	1.435
SAFT (C)	74	94
PAFT (C)	32	68
Pico de tensión (kPa/6,89)	104	193
Módulo (kPa/6,89)	193	228
Deformación @ 5% (kPa/6,89)	69	82
Alargamiento en rotura (%)	355	799
Deformación @ 10% (kPa/6,89)	78	92

5 Las SAFT y PAFT se midieron en REXTAC 2730 y en la muestra 33 y en las muestras comparativas 34, 35 y 36 como se muestra en la Tabla 6-B. Las SAFTs de estas muestras eran comparables a REXTAC 2730 (82C) a 65, 68, 68, y 73C respectivamente. Las PAFTs eran comparables o superaban a la de REXTAC 2730 (44C) a 32, 59, 56, y 52C, respectivamente. Esto indica que estos materiales se pueden aplicar puros (no formulados) y dan buen resultado a altas temperaturas tanto en el modo de desprendimiento como de cizalladura. La cizalladura de juntas solapadas para poli(propileno) mostró valores que superan (462, 326, 709, 705N) o son comparables a Rextac™ 2730 (682N), y para poli(etileno) valores de 378, 40, 168 y 392N en comparación con 252N para Rextac™ 2730.

Tabla 6-B

10 Propiedades de las composiciones adhesivas

Muestra	SAFT (C)	PAFT(C)	Resultados de cizalladura de juntas solapadas (N)	
			PP	PE
C-1	82	44	682	252
33	65	32	462	378
Comparativa 34	68	59	326	40
Comparativa 35	58	56	709	168
Comparativa 36	73	52	705	392

15 Las muestras 37 y 39 se formularon como se muestra en la Tabla 6-C con 30% de polímero, 35% de Eastotac H-130R, y 35% de Paraflint H-1 (una cera sintética preparada por el procedimiento de Fischer-Tropsch producida por Sasol). Las viscosidades Brookfield se midieron en estas formulaciones. Ambas formulaciones presentaron excelentes propiedades adhesivas a altas temperaturas, con SAFTs de 93 y 92C, respectivamente, y PAFTs de 63 y 67C respectivamente.

Tabla 6-C

Propiedades de las composiciones adhesivas

Muestra	Formulación 3 (% en peso)	Formulación 4 (% en peso)
37	30	
39		30
Eastotac H-130R	35	35
Parafint H-1	35	35
Viscosidad (cP)		
@ 180 C	489	380
@ 190 C	257	212
SAFT (C)	93	92
PAFT (C)	63	67

- 5 Aunque la invención se ha descrito con considerable detalle a través de la memoria descriptiva y ejemplos, un experto en la técnica reconocerá que se pueden hacer muchas variaciones y modificaciones sin separarse del espíritu y alcance de la invención como se describe en las reivindicaciones siguientes. Todas las patentes de U.S. y solicitudes de patente de U.S. permitidas citadas en la memoria descriptiva o ejemplos se incorporan aquí por referencia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende:
- (A) un copolímero de propileno, catalizado por un ligando heteroarilo no metalocénico centrado en el metal, que comprende unidades derivadas de propileno y etileno, teniendo el copolímero:
- 5 (i) un contenido de unidades derivadas de propileno mayor que 50% en moles y una insaturación total por mol de propileno inferior o igual a 0,05%;
- (ii) una viscosidad Brookfield medida según el método ASTM D3236 a 190C de 50×10^{-3} Pa.s a 100.000×10^{-3} Pa.s (50 a 100.000 cP),
- (iii) una MWD de 1,5 a 6,
- 10 (iv) contiene menos de 50 ppm de metal,
- (v) una triada isotáctica (mm) medida por RMN de ^{13}C mayor que 0,85; y
- (B) un agente adherente.
2. La composición adhesiva de la reivindicación 1 en la que el copolímero de propileno (A) tiene una triada isotáctica (mm) medida por RMN de ^{13}C mayor que 0,92.
3. La composición adhesiva de la reivindicación 1 que comprende un componente seleccionado del grupo que
- 15 consiste en un plastificante, una cera, un antioxidante, y sus combinaciones.
4. La composición adhesiva de la reivindicación 1 que comprende un segundo componente polimérico (C) seleccionado del grupo que consiste en un homopolímero de propileno y un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/ α -olefina, un homopolímero de propileno catalizado por Ziegler-Natta, un copolímero de propileno catalizado por metaloceno, un copolímero de
- 20 butileno/ α -olefina, un copolímero de etileno/estireno, etileno acetato de vinilo (EVA), y estireno-butadieno-estireno (SBS).
5. La composición adhesiva de la reivindicación 4 en la que el copolímero de propileno (A) comprende de 5% en peso a 90% en peso de la composición, más preferiblemente de 15% en peso a 40% en peso basado en el peso de la composición.
- 25 6. La composición adhesiva de la reivindicación 4 en la que el segundo componente polimérico (C) es un homopolímero de propileno que tiene una triada isotáctica (mm) medida por RMN de ^{13}C mayor que 0,85.
7. Un artículo que comprende la composición adhesiva de la reivindicación 1.
8. El artículo de la reivindicación 7 seleccionado del grupo que consiste en envases alimentarios, envases no alimentarios, pañales, y cintas.
- 30 9. El artículo de la reivindicación 7 seleccionado del grupo que consiste en techados de betún, señalización de carreteras, fibras, ceras, laminaciones de papel, alambres y cargas para cables, respaldos de losetas de moqueta, y carpintería.

Figura 1

Curva TREF para un copolímero de P/E*

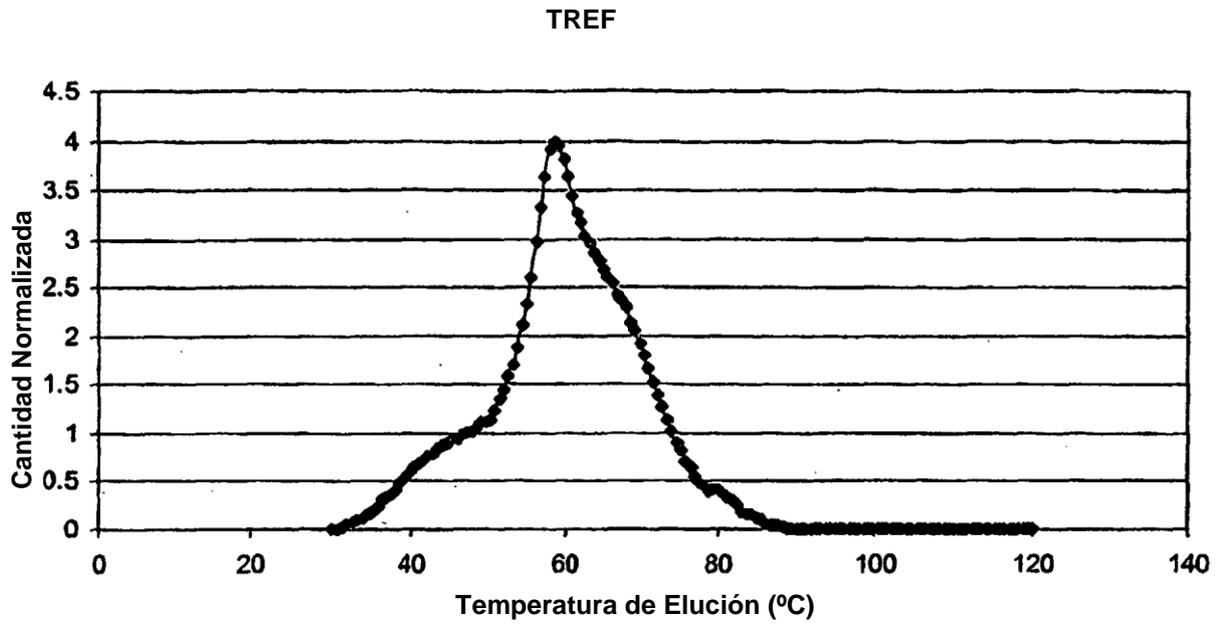


Figura 2
Gráfico de DSC de la Muestra 11

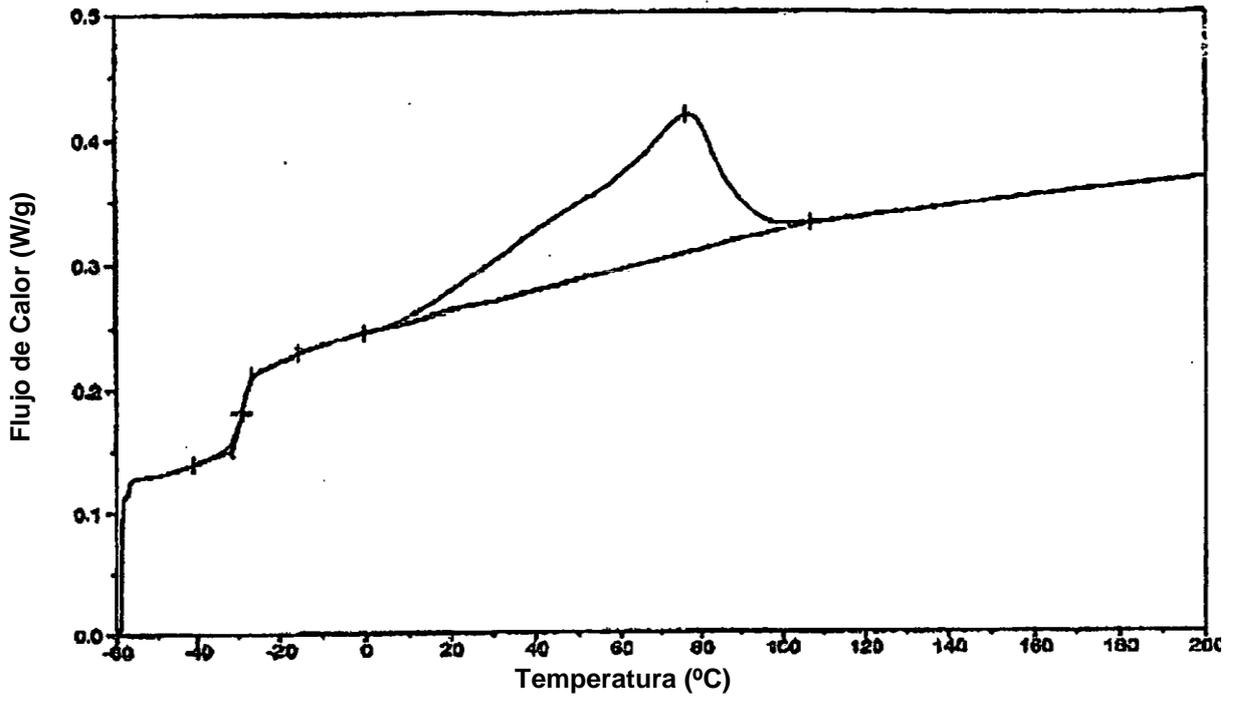


Figura 3

Gráfico de DSC de la Muestra 25

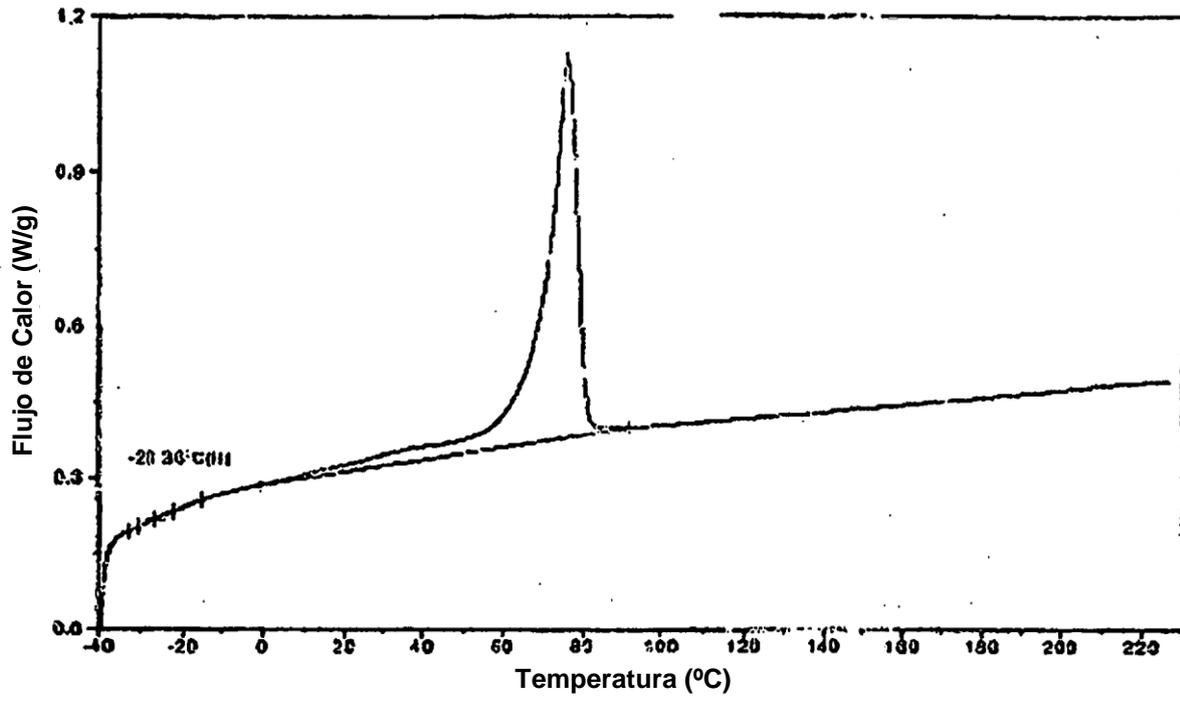


Figura 4

Gráfico de DSC de la muestra 20

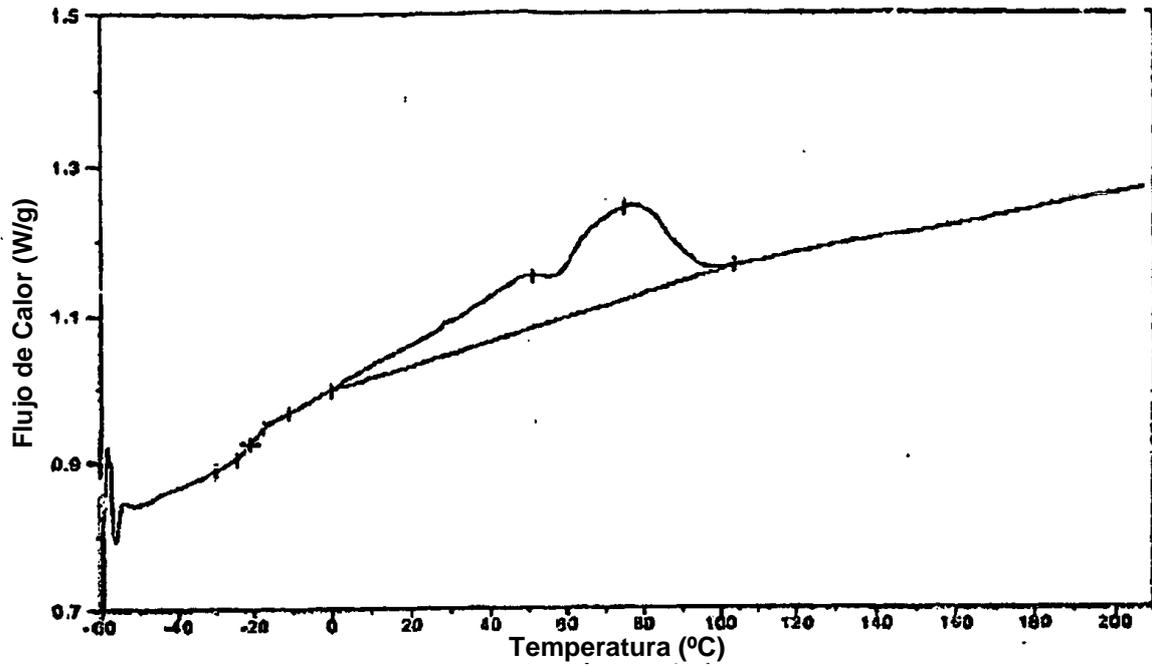


Figura 5

Gráfico de DSC de la Muestra 31

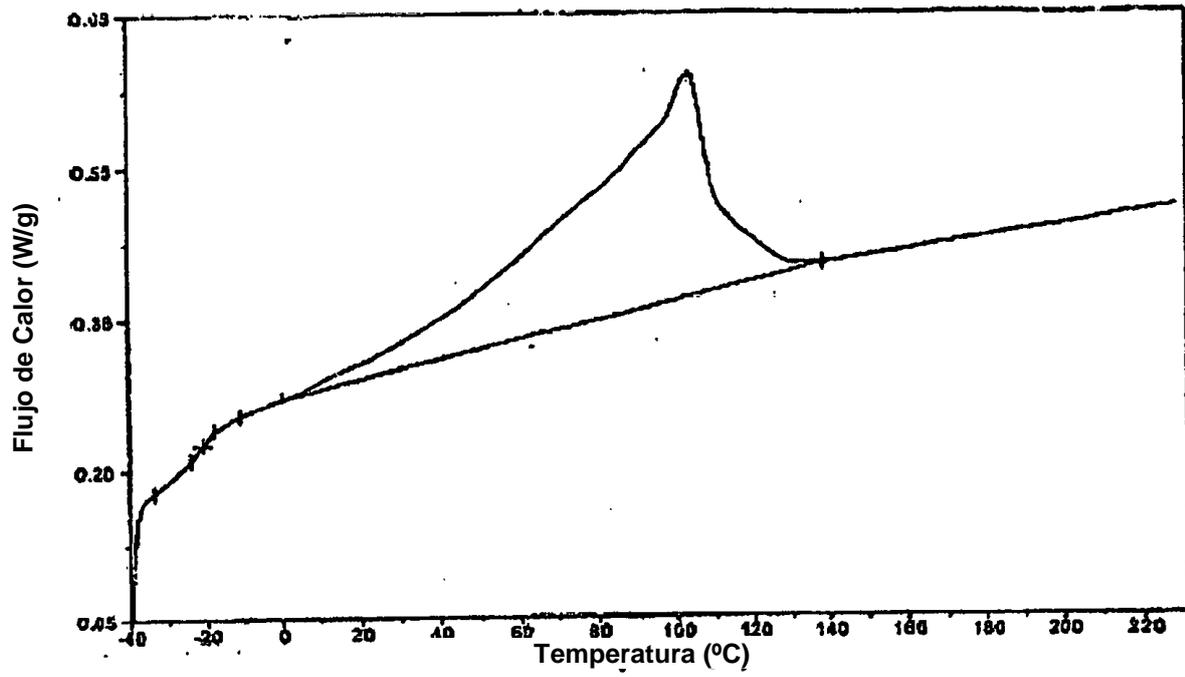


Figura 6A

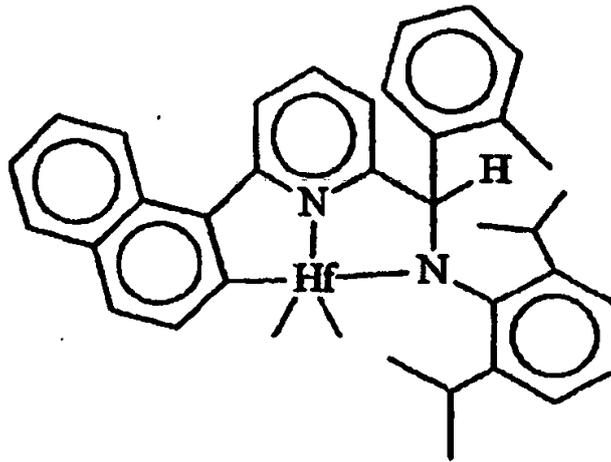


Figura 6B

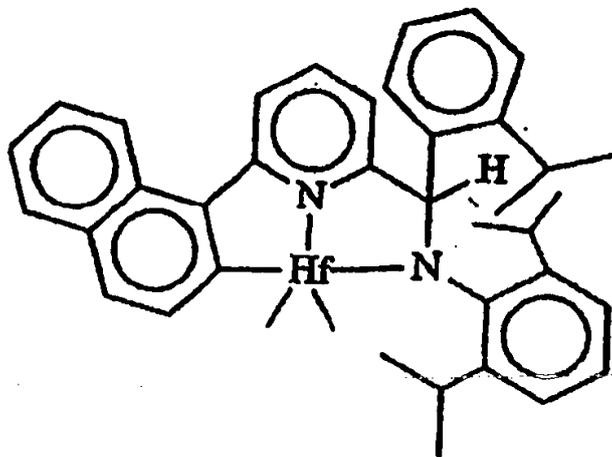


Figura 7
Valores B para Muestras Seleccionadas

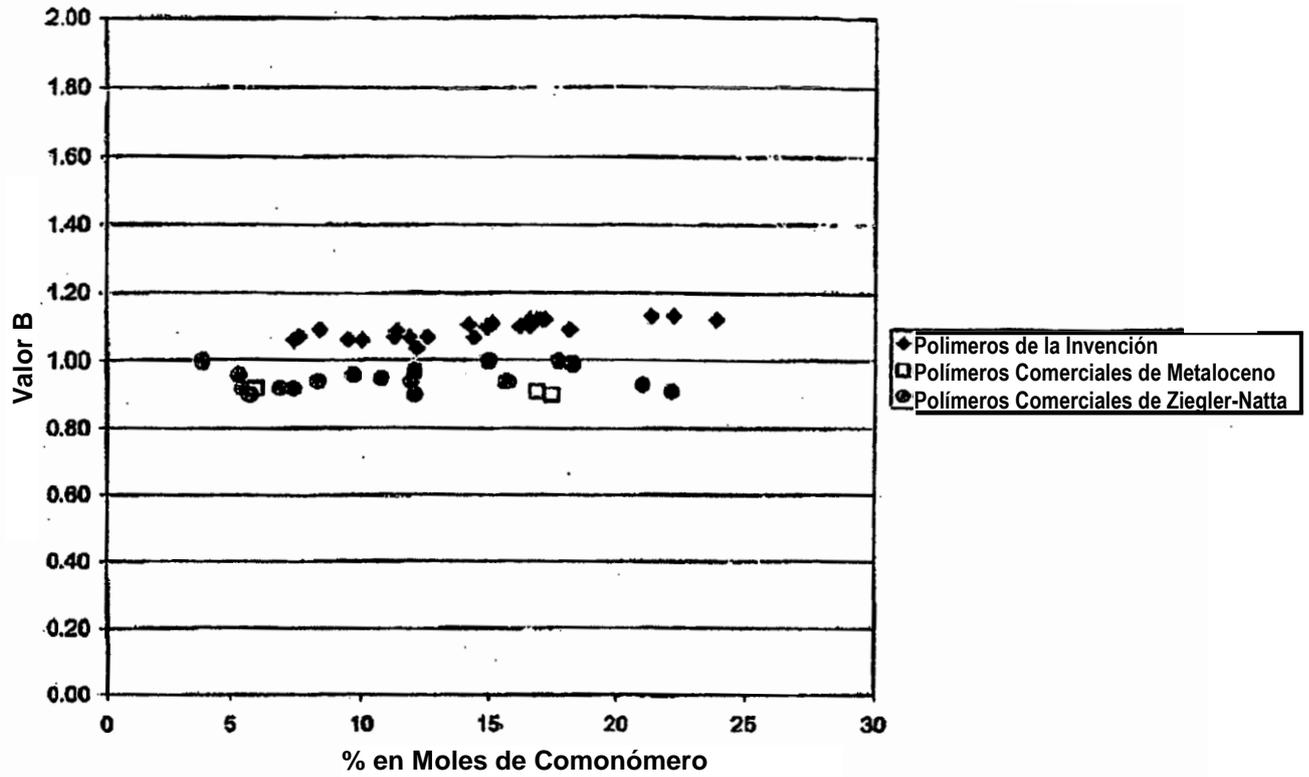


Figura 8

% de Insaturación Total por Mol de Propileno frente a % en Moles de Comonomero para Muestras Seleccionadas

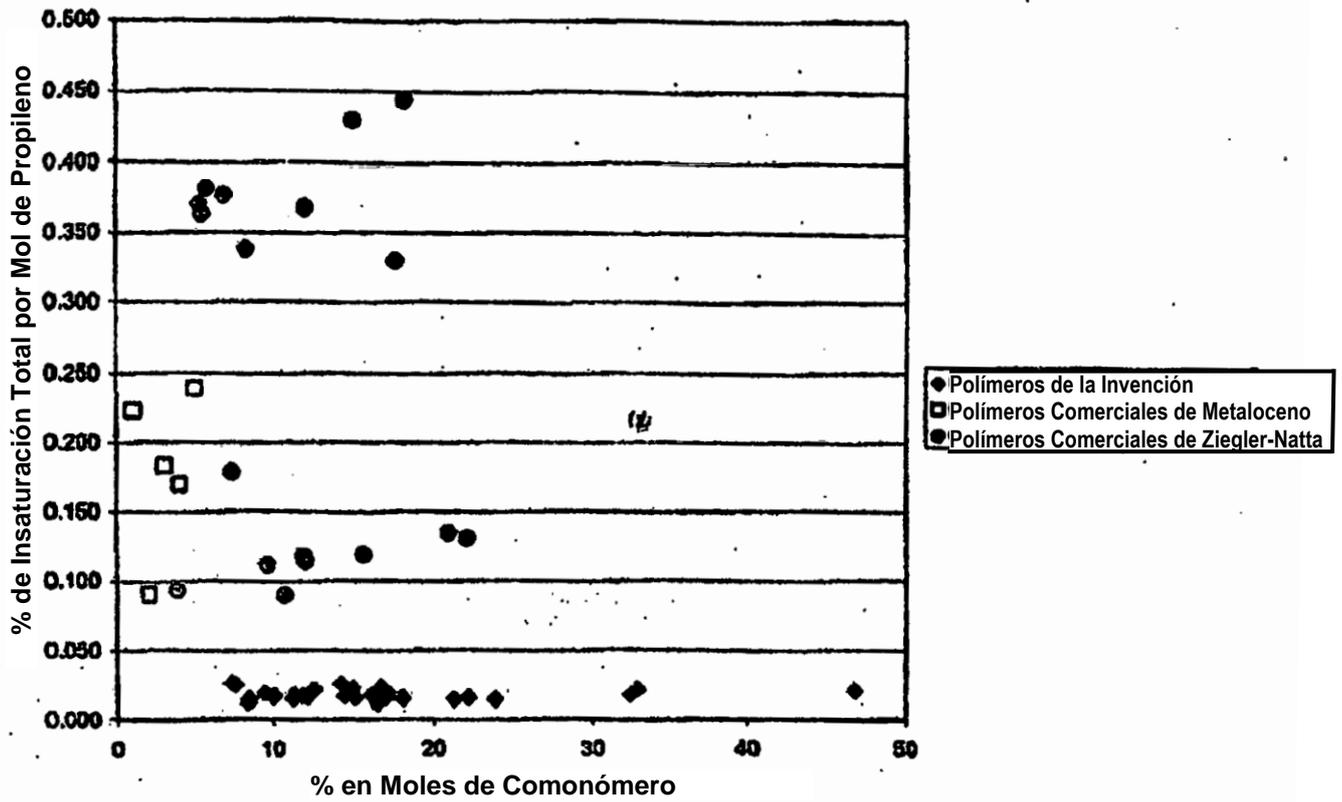


Figura 9
Log en Base 10 (Viscosidad @ 190C en cP) frente a
Log en Base 10 (Mw en g/mol)

