

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 990**

51 Int. Cl.:

C08F 255/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2006 E 11182251 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2407495**

54 Título: **Composiciones que comprenden polímeros de olefina injertados con silano**

30 Prioridad:

11.07.2005 US 698183 P

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

04.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YALVAC, SELIM;
KARJALA, TERESA P.;
ROZENBLAT, BENJAMIN R.;
RICKEY, CYNTHIA L. y
CONTALA, RANDALL M.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 490 990 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden polímeros de olefina injertados con silano

Campo de la invención

5 La invención del asunto pertenece a composiciones que contienen polímeros de poliolefina injertados con silano (o "silanados"), y en particular, a polímeros de propileno/ α -olefina injertados con silano que tienen una viscosidad de fusión menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), la preparación de formulaciones adhesivas útiles, otras aplicaciones y artículos fabricados a partir de las mismas y métodos para su fabricación. Los polímeros de propileno/ α -olefina injertados con silano se forman preferiblemente a partir de polímeros de propileno/ α -olefina que tienen una distribución de peso molecular de 1 a 3,5.

10 Antecedentes de la invención

Existe una necesidad de formulaciones adhesivas termofusibles de baja viscosidad (HMA) y de adhesivos sensibles a la presión (PSA), libres de disolventes, que mantengan la resistencia de adherencia a altas temperaturas de uso (por ejemplo, 40°C (104°F) y superiores).

15 También existe una necesidad de formulaciones adhesivas de baja viscosidad, libres de disolventes, que puedan usarse en una variedad de aplicaciones, que incluyen, aunque no están limitadas a, precintos de cajas y cartones, industria automotriz, artes gráficas, materiales no tejidos, montaje de paneles, cintas de alto rendimiento, adhesivos termofusibles de contacto, revestimientos de cartón, tintas, productos para el cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta para alfombras, y adhesivos para trabajar la madera.

20 Actualmente, algunos de los adhesivos sensibles a la presión de alto rendimiento (PSA) basados en copolímeros de bloque de estireno (SBC) de alto peso molecular (MW) sólo se pueden producir usando disolventes. No pueden aplicarse a partir de una cola fusible, debido a su alta viscosidad (peso molecular). La tendencia es a usar adhesivos libres de disolventes por razones tanto medioambientales como de costes. Además, las colas fusibles reactivas basadas en la química del uretano son costosas y tienen problemas de seguridad, puesto que utilizan la química del isocianato.

25 La Publicación de EE.UU. núm. 2005/0043455 describe ceras de homopolímero o copolímero de poliolefina cristalina, modificadas por radicales libres con un compuesto de silano, y que tiene una viscosidad, como se mide a 170°C, de entre 10 y 50.000 mPa.s, y un calor de fusión de >10 J/g. El compuesto de silano usado para la modificación incluye al menos un doble enlace olefínico y al menos un radical alcoxi unido directamente al silicio. Las ceras de poliolefina usadas para la modificación se preparan usando un catalizador de metalloceno (véase el resumen). Esta referencia describe el uso de altos niveles de iniciador de radicales libres, 0,1 a 10 por ciento en peso, en base a la cera de poliolefina, con respecto a la cantidad de silano empleada, 0,1 a 40 por ciento en peso, en base a la cera de poliolefina, (por ejemplo, véanse párrafos [0097], [0098] y [0116]). La Patente europea EP 0 944 670 B1 describe una composición elastomérica reticulable que incluye un elastómero de interpolímero de etileno y alfa-olefina injertado con silano con una dureza (Shore A) ≤ 85 , y, opcionalmente, un polímero de olefina cristalino. La exposición a la humedad convierte la composición reticulable en una composición elastomérica injertada y reticulada, no porosa, que tiene una dureza (Shore A) \leq de 85 y una resistencia a la abrasión que es mayor que la de la composición reticulable (véase el resumen). Esta patente describe el uso de una cantidad preferida de silano, 0,1 a 3,5 por ciento en peso, y niveles relativamente altos de iniciador, con una relación de silano a iniciador de 10:1 a 30:1 (por ejemplo, véanse los párrafos [0026] y [0027]).

30 La publicación internacional núm. WO 2005/100501 describe un artículo que comprende 1) un componente funcionalizado, 2) agente adherente y 3) un polímero de olefina, que comprende una o más de olefinas C3 a C40, opcionalmente una o más diolefinas, y menos de 5 moles de etileno, y que tienen un valor de ensayo de pelado en T de un Newton o mayor, un índice de ramificación (g') de 0,95 o menos, medido a la Mz del polímero; y un Mw de 100.000 o menos. El componente funcional se selecciona del grupo que consiste en polímeros funcionalizados, oligómeros funcionalizados y agentes beta nucleantes (véase el resumen). Los ejemplos experimentales en esta referencia se dirigen principalmente a polímeros con base de polipropileno injertados con anhídrido maleico.

35 La patente de EE.UU. 5.824.718 describe polímeros de etileno esencialmente lineales injertados con silano, curables, que son útiles como revestimientos de alambres y cables, burletes herméticos, fibras. Estos polímeros injertados con silano pueden estar o bien cargados o sin cargar, y curan rápidamente con respecto a muchos revestimientos comerciales (véase el resumen). Esta patente describe polímeros con base de etileno/ α -olefina con un índice de fusión preferido (I2) de 0,5 a 200 g/10 min (por ejemplo, véase la columna 4, líneas 7-10). Véanse también las patentes relacionadas, Patente de EE.UU. 5.741.858 y Patente de EE.UU. 6.048.935. La Patente de EE.UU. 4.806.594 describe una composición curable en agua que comprende: (a) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros injertados con silano de etileno, propileno o 1-buteno (véase el resumen). En los ejemplos de esta patente, se silaniza un polietileno de peso molecular relativamente alto (véanse Ejemplos 1-19).

La Patente de EE.UU. 5.995.474 describe una composición adhesiva que comprende una poli- α -olefina, principalmente amorfa, injertada con silano, preparada injertando en esta poli- α -olefina amorfa, un compuesto de silano que tiene de 1-3 grupos alcoxi, unidos directamente al silicio, y al menos un resto que contiene un doble enlace olefínico, y reticulando después la composición adhesiva por medio de agua (véase el resumen). Esta patente se dirige principalmente a polímeros con base de polipropileno. Polímeros injertados adicionales se describen en la Patente de EE.UU. 5.994.474; Patente de EE.UU. 5.705.565; Patente de EE.UU. 6.414.102; Patente de EE.UU. 6.043.401; Patente de EE.UU. 5.498.809; Patente de EE.UU. 5.266.627; y el documento EP 0850138B1. Composiciones de mezcla injertadas se describen en las Patentes de EE.UU. 6.395.791; 6.583.222; 6.583.188. Las siguientes patentes/solicitudes se dirigen en primer lugar a polímeros base: Patente de EE.UU. 6.172.015; Patente de EE.UU. 6.335.410; Patente de EE.UU. 4.039.560; U.S. 2003114322 (documento WO 01/072855); WO 03/087178; WO 03/040201; WO 90/01503; WO 04/031292; y WO 04/035680.

Hay una necesidad de poliolefinas silanadas, con excelentes propiedades de adherencia para usar en composiciones adhesivas. Hay además una necesidad de adhesivos libres de disolventes por razones tanto medioambientales como de costes. Estos problemas se han satisfecho por las poliolefinas silanadas de la invención, y las formulaciones adhesivas basadas en estas poliolefinas. Los polímeros silanados usados en las formulaciones adhesivas tienen un rendimiento similar al de las cintas de alto rendimiento basadas en SBC, sin necesidad de un disolvente. Además, los polímeros de poliolefinas silanados descritos en esta memoria son más económicos y seguros de usar. Asimismo, la química del silano curable en humedad permite el uso de adhesivos termofusibles, tal como en la industria automotriz, aplicaciones bajo el capó, que requieren capacidades de rendimiento a alta temperatura de 40°C (104°F) o superiores). Las poliolefinas silanadas de la invención pueden usarse para preparar formulaciones adhesivas, tanto para aplicaciones termofusibles como sensibles a la presión.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad de fusión de menos que 50.000 cP a 177°C (350°F), y en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de polímero de propileno/ α -olefina que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,5 a 3,5, una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³ y una viscosidad de fusión de 1.000 a 50.000 cP a 177°C (350°F).

La invención también proporciona otras poliolefinas injertadas con silano, tales como polímeros de propileno/ α -olefina injertados con silano, y proporciona mezclas de poliolefinas injertadas con silano, como se trata a continuación.

Las poliolefinas injertadas con silano de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones, como se describe en esta memoria.

Las composiciones de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones, como se describe en esta memoria.

Los métodos o procedimientos de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones, como se describe en esta memoria.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 representa perfiles de tensión-deformación de resinas injertadas con silano curadas y las respectivas resinas base (EO1 y EO2).

La Figura 2 representa perfiles de "módulo de almacenamiento (G') frente a temperatura" de las resinas injertadas con silano curadas y las respectivas resinas base (EO1 y EO2).

La Figura 3 representa perfiles de TMA (análizador termomecánico) de resinas injertadas con silano curadas y las respectivas resinas base (EO1 y EO2).

La Figura 4 representa perfiles de "adherencia por pelado al acero inoxidable frente a tiempo" de dos resinas silanadas curadas.

La Figura 5 representa perfiles de "SAFT (temperatura de fallo de adherencia por cizalla) frente a tiempo" de dos resinas silanadas curadas.

Descripción detallada de la invención

Poliolefinas silanadas

La presente invención se aplica a poliolefinas y mezclas de poliolefinas injertadas con silano que tienen una viscosidad de fusión menor que 50.000 cP a 177°C (350°F), y composiciones basadas en estos polímeros. Los polímeros de propileno/ α -olefina injertados con silano se forman a partir de polímeros de propileno/ α -olefina que tienen una distribución de peso molecular de 1 a 3,5. Los polímeros de propileno/ α -olefina injertados con silano

pueden curarse (reticularse) por exposición a la humedad, y la reacción de curado puede acelerarse en presencia de un catalizador de curado o activador. Las formulaciones adhesivas preparadas a partir de dichos polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano también se conocen.

5 Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano pueden tener una viscosidad de fusión de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y subintervalos de 2.000 cP a 50.000 cP se incluyen y describen en esta memoria. La viscosidad de fusión se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad de fusión es de 4.000 cP a 40.000 cP, y más preferiblemente de 5.000 cP y 30.000 cP. En otra realización, la viscosidad de fusión es de 4.000 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente entre 6.000 cP y 18.000 cP.

10 Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano pueden tener un peso molecular promedio en número de 5.000 a 25.000, preferiblemente de 6.000 a 20.000, y más preferiblemente de 7.000 a 16.000. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de 5.000 a 25.000, y se describen en esta memoria. En otra realización, el peso molecular promedio en número es de 6.000 a 15.000, y más preferiblemente de 7.000 a 14.000. Todos los pesos moleculares, como se describen en esta memoria, tienen la unidad "g/mol."

15 Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano pueden tener un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 50.000, preferiblemente de 12.000 a 40.000, y más preferiblemente de 14.000 a 32.000. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de 10.000 a 50.000 y se describen en esta memoria. En otra realización, el peso molecular promedio en peso es de 10.000 a 40.000, preferiblemente de 11.000 a 30.000, y más preferiblemente de 12.000 a 26.000. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de 10.000 a 40.000, y se describen en esta memoria.

20 Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano pueden tener una distribución de peso molecular de 1 a 5, preferiblemente de 1,5 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de la distribución de peso molecular de 1 a 5, y se describen en esta memoria.

25 Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano pueden tener una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferiblemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de densidad de 0,84 g/cm³ a 0,93 g/cm³ y se describen en esta memoria.

Los polímeros de etileno injertados con silano pueden prepararse, injertando restos silano a insaturaciones residuales en la cadena polimérica y/o a grupos saturados en la cadena polimérica de un polímero de etileno/ α -olefina. El polímero puede estar presente en una mezcla de dos o más poliolefinas.

30 La cantidad de silano usado en la reacción de injerto puede ser mayor que, o igual a, 2 por ciento en peso, preferiblemente mayor que, o igual a, 3 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 5 por ciento en peso, en base al peso total de la composición reactiva, y la relación en peso de silano a iniciador, es de 20:1 a 400:1, preferiblemente de 30:1 a 400:1, más preferiblemente de 30:1 a 200:1, e incluso más preferiblemente de 30:1 a 100:1, incluyendo todas las relaciones individuales y subintervalos de 20:1 a 400:1. Estas relaciones individuales y subintervalos se describen en esta memoria. En otra realización, la relación en peso de silano a iniciador es de 40:1 a 400:1, preferiblemente de 40:1 a 300:1, más preferiblemente de 40:1 a 200:1, e incluso más preferiblemente de 40:1 a 100:1.

35 La cantidad de constituyente de silano injertado en la cadena de poliolefina puede ser mayor que 0,5 por ciento en peso, en base al peso total de la composición reactiva (o en base al peso inicial del(de los) compuesto(s) de silano añadido(s) a la composición reactiva), como se determina mediante análisis por FTIR. En una realización más, esta cantidad es mayor que uno por ciento en peso, y en aún una realización adicional, esta cantidad es mayor que dos por ciento en peso. Todos los valores individuales y subintervalos mayores que 0,5 por ciento en peso se consideran dentro del alcance de esta invención, y se describen en esta memoria.

45 El polímero de etileno/ α -olefina puede contener una relación de los grupos vinilo terminales a la suma de todas las insaturaciones (vinilo, vinilideno, cis, y trans), Rv, de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, como se determina por ¹H RMN. Todos los valores de relación individual y subintervalos de 0,001 a 0,5 se incluyen y describen en esta memoria.

50 También pueden proporcionarse composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y en donde la composición tiene una resistencia media a la rotura que es mayor que la resistencia media a la rotura de una composición similar, que comprende el polímero base de etileno/ α -olefina en lugar del polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado. En una realización preferida, la resistencia media a la rotura de la composición de la invención es mayor que la resistencia media a la rotura de la composición similar en al menos 15 por ciento, preferiblemente en al menos 25 por ciento, y lo más preferiblemente en al menos 50 por ciento.

55 Pueden proporcionarse composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/ α -olefina, y en donde la composición tiene un alargamiento medio a la rotura que es mayor que el alargamiento medio a la rotura de una composición similar, que comprende el

polímero base de etileno/α-olefina en lugar del polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado. En una realización preferida, el alargamiento medio a la rotura de la composición de la invención es mayor que el alargamiento medio a la rotura de una composición similar en al menos 15 por ciento, preferiblemente en al menos 25 por ciento, e incluso más preferiblemente en al menos 50 por ciento, y lo más preferiblemente en al menos 100 por ciento.

Pueden proporcionarse composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/α-olefina, y en donde la composición tiene una energía media a la rotura que es mayor que la energía media a la rotura de una composición similar, que comprende el polímero base de etileno/α-olefina en lugar del polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado. En una realización preferida, la energía media a la rotura de la composición de la invención es mayor que la energía media a la rotura de la composición similar en al menos 15 por ciento, preferiblemente en al menos 25 por ciento, incluso más preferiblemente en al menos 50 por ciento, y lo más preferiblemente en al menos 100 por cien o 125 por ciento.

Pueden proporcionarse composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado, y en donde la composición tiene un módulo de almacenamiento, G', de entre 10⁴ y 10⁶ dina/cm², a una temperatura de 100°C a 150°C.

Pueden proporcionarse composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado, y en donde la diferencia de porcentaje absoluto en el módulo de almacenamiento, G', de la composición de la invención a 150°C, y el módulo de almacenamiento de la composición de la invención a 100°C, es menor que 50 por ciento, preferiblemente menor que 25 por ciento, y más preferiblemente menor que 20 por ciento.

Pueden proporcionarse composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado, formado a partir de un polímero base de etileno/α-olefina, y en donde la composición tiene una "profundidad de penetración de sonda TMA a -1 mm" a una temperatura que es mayor que la "profundidad de penetración de sonda TMA a -1 mm" de una composición similar, que comprende el polímero base de etileno/α-olefina en lugar del polímero de etileno/α-olefina injertado con silano curado. En una realización preferida, la temperatura de la "profundidad de penetración de sonda TMA a -1 mm" de la composición de la invención es mayor que la temperatura a la "profundidad de penetración de sonda TMA a -1 mm" de la composición similar en al menos 4°C, preferiblemente en al menos 6°C, y más preferiblemente en al menos 8°C.

Silanos

Los silanos adecuados para el procedimiento de reticulado de silano incluyen, aunque no están limitados a, los de la fórmula general (I):



En esta fórmula, R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; x e y son 0 o 1, con la condición de que cuando x sea 1, y es 1; n es un número entero de 1 a 12 inclusive, preferiblemente de 1 a 4, y cada R' es independientemente un grupo orgánico, que incluye, aunque no están limitados a, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, metoxi, etoxi, butoxi), grupo ariloxi (por ejemplo, fenoxi), grupo araloxi (por ejemplo, benciloxi), grupo aciloxi alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, formiloxi, acetiloxi, propanoiloxi), grupos amino o amino sustituidos (alquilamino, arilamino), o un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de los tres grupos R' sea un alquilo. En otra realización, no más de dos de los tres grupos R' son un alquilo.

Además, cualquier silano o mezclas de silanos, que se injertarán y reticularán eficazmente a los polímeros de etileno, puede usarse en la práctica de esta invención. Los silanos adecuados incluyen silanos insaturados que comprenden tanto un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, tal como un grupo vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexenilo o γ-(met)acriloxialilo, como un grupo hidrolizable, tal como, un grupo hidrocarbilo, hidrocarboniloxi o hidrocarbamilamino. Los ejemplos de grupos hidrolizables incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi y alquil o arilamino. Son silanos preferidos los alcoxisilanos insaturados que pueden injertarse en el polímero. Estos silanos y su método de preparación se describen más completamente en la Patente de EE.UU. núm. 5.266.627 de Meverden, et al. Silanos preferidos incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (γ-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano), y mezclas de los mismos.

La cantidad de silano usada, puede variar dependiendo de la naturaleza del polímero de etileno, el silano, las condiciones de procesado, la eficiencia del injerto, la aplicación final y factores similares. Para aplicaciones adhesivas de la invención, la cantidad de silano usado en una extrusión reactiva para injertar una resina base es de al menos 2 por ciento en peso, preferiblemente de al menos 4 por ciento en peso, o de al menos 5 por ciento en peso, en base al peso de la composición reactiva. En otra realización, la cantidad de silano usada en una extrusión reactiva para injertar una resina base es de al menos 10 por ciento en peso, en base al peso total de la composición reactiva.

Reacción de injerto

Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar las reacciones de injerto mediante descomposición para formar radicales libres, que incluyen compuestos que contienen azo, peroxiácidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Muchos de estos compuestos y sus propiedades se han descrito (Referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1999, Sección II, págs. 1-76.). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del iniciador sea un radical libre con base de oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione a partir de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo, y peróxidos de diacilo.

El silano puede injertarse al polímero mediante cualquier método convencional, típicamente en presencia de un iniciador de radicales libres, por ejemplo, peróxidos y azo-compuestos, etc., o por radiación ionizante. Se prefieren los iniciadores orgánicos, tales como cualquiera de los iniciadores de peróxido, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peroxi)hexano, peróxido de laurilo y peracetato de terc-butilo, peróxido de t-butil- α -cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peroxibenzoato de t-amilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, α,α' -bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno, α,α' -bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino. Un azo-compuesto adecuado es nitrito de azobisisobutilo.

La cantidad de iniciador y de silano empleada afectará la estructura final del polímero injertado con silano, tal como, por ejemplo, el grado de injerto en el polímero injertado y el grado de reticulado en el polímero curado. La estructura resultante, a su vez, afectará a las propiedades físicas y mecánicas del producto final. Típicamente, la cantidad de iniciador y de silano empleada no excederá la que se determine que proporciona el nivel deseado de reticulado, y las propiedades resultantes en el polímero.

La reacción de injerto debería realizarse en condiciones que maximicen los injertos en el esqueleto del interpolímero y minimicen las reacciones secundarias, tal como la homopolimerización del agente de injerto, que no se injerta en el interpolímero de olefina. La reacción de injerto puede realizarse en masa fundida, en disolución, en estado sólido, en un estado de hinchazón. La silanación puede realizarse en una amplia variedad de equipos, tales como, aunque no están limitados a, extrusoras de doble husillo, extrusoras de un solo husillo, dispositivos Brabender, reactores por carga.

La cantidad de iniciador puede variar, pero para aplicaciones adhesivas de la invención, se usan al menos 100 ppm de iniciador, preferiblemente al menos 300 ppm de iniciador, en base a la cantidad total de la composición reactiva. El iniciador puede estar presente en una cantidad de 300 ppm a 1.500 ppm o 2.000 ppm. Todos los valores individuales y los subintervalos entre 300 ppm y 2.000 ppm se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria. La relación en peso de silano a iniciador también puede variar, pero para las aplicaciones adhesivas de la invención, la relación en peso silano:iniciador es preferiblemente de 20:1 a 400:1, y más preferiblemente de 30:1 a 400:1, e incluso más preferiblemente de 48:1 a 350:1, o de 55:1 a 333:1. En otra realización, la relación en peso de silano:iniciador es preferiblemente de 30:1 a 300:1, y más preferiblemente de 30:1 a 200:1, e incluso más preferiblemente de 30:1 a 100:1. En otra realización, la relación en peso de silano:iniciador es de 40:1 a 400:1, preferiblemente de 40:1 a 300:1, y más preferiblemente de 40:1 a 200:1, e incluso más preferiblemente de 40:1 a 100:1. Estas relaciones de silano a iniciador, equilibradas con la eficiencia de injerto de la reacción, han dado por resultado polímeros injertados con silano que proporcionan excelentes propiedades de adherencia.

Se ha encontrado que mezclar la resina con el silano y el iniciador en la primera etapa de una extrusora, a temperaturas de fusión típicamente de 120°C a 260°C, preferiblemente de 130°C a 250°C, ha producido resinas suficientemente silanadas. Todos los valores de temperatura individuales y los intervalos de 120°C a 260°C se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria.

Como se trata anteriormente, la reacción de injerto debería realizarse en condiciones que maximicen los injertos en el esqueleto del interpolímero, y minimicen las reacciones secundarias, tal como la homopolimerización del agente de injerto, que no está injertado en el polímero de olefina. Algunos agentes de silano experimentan una mínima o ninguna homopolimerización, debido a características estéricas de la estructura molecular, baja reactividad y/u otras razones.

Curado de poliolefina silanada

El curado (reticulado) se potencia con un catalizador de reticulado, y puede usarse cualquier catalizador que potencie eficazmente el reticulado del silano injertado en particular. Estos catalizadores incluyen generalmente bases orgánicas, ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos, que incluyen titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, zinc y estaño. Puede usarse dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de zinc y naftenato de cobalto. La cantidad de catalizador dependerá del sistema particular en cuestión. Un catalizador o una mezcla de catalizadores pueden estar presentes en una cantidad de 0,01 por ciento

en peso a 1,0 por ciento en peso, incluyendo todas las cantidades individuales y subintervalos intermedios, y en base al peso total de los componentes de la composición en cuestión.

- 5 En ciertas realizaciones de la invención reivindicada, pueden emplearse de forma eficaz sistemas de reticulado doble, que usan una combinación de etapas de radiación, calor, humedad y reticulado. Por ejemplo, sería deseable emplear agentes de reticulado de peróxido en combinación con agentes de reticulado de silano, agentes de reticulado de peróxido en combinación con radiación, o agentes de reticulado que contienen azufre en combinación con agentes de reticulado de silano. Sistemas de reticulado doble, se describen y se reivindican en las patentes de EE.UU. núms. 5.911.940 y 6.124.370.

Polímeros de etileno/ α -olefina

- 10 Los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de los polímeros injertados con silano son interpolímeros de etileno y al menos un comonomero adecuado.

- 15 Los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) menor que, o igual a 5, y preferiblemente menor que, o igual a 4. Más preferiblemente, los polímeros de etileno/ α -olefina tienen una distribución de peso molecular de 1 a 3,5, y más preferiblemente de 1 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 5 se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria.

- 20 Los comonomeros preferidos incluyen, aunque no están limitados a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno halosustituido, estireno alquilsustituido, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, compuestos nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el etileno se copolimeriza con una α -olefina C_3 - C_{20} . Los comonomeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 25 Los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen una viscosidad de fusión de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y los subintervalos de 2.000 cPa 50.000 cP se incluyen y describen en esta memoria. La viscosidad de fusión se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad de fusión es de 4.000 cP a 40.000 cP, y más preferiblemente de 5.000 cP a 30.000 cP. En otra realización, la viscosidad de fusión es de 4.000 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP a 18.000 cP.

- 30 En una realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen un índice de fusión (I_2) de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferiblemente de 250 g/10 min a 1.900 g/10 min y más preferiblemente de 300 g/10 min a 1.500 g/10 min, como se determina usando la norma ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga). Todos los valores individuales y los subintervalos de 200 g/10 min se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria. En otra realización, el índice de fusión (I_2) es de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferiblemente de 450 g/10 min a 1.900 g/10 min, y más preferiblemente de 450 g/10 min a 1.500 g/10 min, como se determina usando la norma ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga).

- 35 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000, preferiblemente de 5.000 a 25.000, y más preferiblemente de 6.000 a 14.000. En otra realización, el peso molecular promedio en número es de 5.000 a 15.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 4.000 a 30.000, y se describen en esta memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en esta memoria, tienen la unidad "g/mol."

- 45 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y más preferiblemente de 12.000 a 26.000. En otra realización, el peso molecular promedio en peso es de 10.000 a 30.000. Todos los valores individuales y los subintervalos se incluyen en el intervalo de 8.000 a 60.000, y se describen en esta memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en esta memoria, tienen la unidad "g/mol."

- 50 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen un porcentaje de cristalinidad de menos que, o igual a, 60 por ciento, preferiblemente menos que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menos que, o igual a, 35 por ciento, e incluso más preferiblemente menos que, o igual a, 25 por ciento o 15 por ciento, como se mide mediante DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Dichos valores individuales y subintervalos se describen en esta memoria.

- 55 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 2% en moles, preferiblemente

mayor que 3% en moles, en base a los moles totales de monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonomero puede ser mayor que 6% en moles, e incluso puede ser mayor que 10% en moles, en base a los moles totales de monómeros polimerizables.

5 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferiblemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³ están incluidos en esta memoria y se describen en esta memoria.

10 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de menos que, o igual a, 25.000, siendo los más preferidos pesos moleculares promedio en número de 5.000 a 25.000, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 5.000 a 25.000. Estos valores individuales y los subintervalos se describen en esta memoria.

15 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de menos que, o igual a, 40.000, siendo los más preferidos pesos moleculares promedio en peso de 10.000 a 40.000, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 10.000 a 40.000. Estos valores individuales y los subintervalos se describen en esta memoria.

20 Ejemplos de copolímeros de etileno/ α -olefina incluyen los polímeros AFFINITY™, disponibles de The Dow Chemical Company. Otros ejemplos de polímeros de etileno/ α -olefina incluyen los polímeros de etileno de bajo peso molecular descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810. Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloque de etileno- α -olefinas, y otros copolímeros e interpolímeros de bloque basados en etileno conocidos en la técnica.

25 Los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano pueden ser polímeros "homogéneos" u "homogéneamente ramificados" preparados usando los catalizadores de geometría restringida, como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; 6.034.021; 5.321.106 (documento EP 0 468 651); 6.118.013 (documento EP 0 514 828); y documento WO 93/19104 (Patentes de EE.UU. núms. 5.374.696; 5.532.394; 5.723.398); y documento WO 95/00526 (Patentes de EE.UU. núms. 5.470.993; 5.556.928; 5.624.878). Otra clase adecuada de catalizadores usada para preparar dichos polímeros es la de los catalizadores de metaloceno descritos en las patentes de EE.UU. Núms. 5.044.438; 5.057.475; 5.096.867; y 5.324.800. Los catalizadores de geometría restringida pueden considerarse como catalizadores de metaloceno, y ambos se denominan a veces como "catalizadores de sitio único". Otros polímeros adecuados para usar en la invención se describen en las patentes de EE.UU. Núms. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810.

30 Los polímeros de etileno/ α -olefina que pueden usarse en la preparación de polímeros injertados con silano pueden polimerizarse en dos reactores, polimerizándose un primer polímero en un primer reactor, y polimerizándose un segundo polímero (de mayor peso molecular y/o de diferente densidad, y/o que es heterogéneo) en un segundo reactor, que está conectado en serie o en paralelo al reactor en el que se produce el primer polímero. Dicha polimerización doble se usa para preparar mezclas poliméricas en el reactor que tienen propiedades deseadas. Un ejemplo de esto se describe en el documento WO 94/00500.

Polímeros de propileno/ α -olefina

35 Las reacciones de silanación y/o curado anteriores pueden usarse para silanar y/o curar polímeros basados en olefina. Por ejemplo, la silanación y el curado, como se describe anteriormente, de polímeros de propileno/ α -olefina, que contienen al menos 50% en moles de propileno polimerizado, se incluyen dentro de la invención. Los polímeros base de polipropileno adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman) y polímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloque de propileno- α -olefinas y otros copolímeros e interpolímeros de bloque con base de propileno conocidos en la técnica. La invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad de fusión menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

40 Los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen una distribución de peso molecular de 1,5 a 3,5, y preferiblemente de 2 a 3. Todos los valores individuales y los subintervalos de 1,5 a 3,5 están incluidos en esta memoria y se describen en esta memoria.

45 Los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano son interpolímeros de propileno y al menos un comonomero adecuado. Los comonomeros preferidos incluyen, aunque no están limitados a, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno halosustituido, estireno alquilsustituido, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno, compuestos nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el comonomero es una α -olefina C₂ o una C₄-C₂₀. Los

comonómeros preferidos incluyen: etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno y más preferiblemente incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

5 En una realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un porcentaje de cristalinidad menor que, o igual a, 60 por ciento, preferiblemente menor que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menor que, o igual a, 35 por ciento, como se mide mediante DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y los subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Dichos valores individuales y subintervalos se describen en esta memoria.

10 En otra realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen una incorporación de comonómero en el polímero final mayor que 2% en moles, preferiblemente mayor que 3% en moles, en base a los moles totales de monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonómero puede ser mayor que 6% en moles, e incluso puede ser mayor que 10% en moles en base al peso total de monómeros polimerizables.

15 Los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de polímeros injertados con silano de la invención tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,89 g/cm³, y más preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,88 g/cm³. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³ se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria.

20 Los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano tienen una viscosidad de fusión de 1000 a 50.000 cP, y preferiblemente de 250 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y los subintervalos de 250 cP a 50.000 cP se incluyen y describen en esta memoria. La viscosidad de fusión se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad de fusión es de 500 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 1.000 cP a 10.000 cP.

25 En otra realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en número de 3.000 a 35.000, preferiblemente de 5.000 a 20.000, y más preferiblemente de 6.000 a 15.000. Todos los valores individuales y los subintervalos de 3.000 a 35.000 se incluyen y describen en esta memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en esta memoria, tienen la unidad "g/mol."

30 En otra realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen un peso molecular promedio en peso de 6.000 a 70.000, preferiblemente de 10.000 a 40.000, y más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los valores individuales y los subintervalos de 6.000 a 70.000 se incluyen y describen en esta memoria.

Mezclas de poliolefinas silanadas

En otra realización de la invención, una mezcla de dos o más poliolefinas se somete a silanación y/o curado, usando los silanos y agentes de curado como se trata anteriormente.

35 El silano puede hacerse reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefinas mezclando los polímeros individuales con el silano y el iniciador en la primera etapa de una extrusora de reactor. Las temperaturas de procesado a las que tiene lugar la reacción (injerto de silano) están típicamente entre 150°C y 260°C, preferiblemente entre 200°C y 235°C, dependiendo del tiempo de residencia y de la vida media del iniciador. La reacción de injerto se realizaría en condiciones que maximicen los injertos en el esqueleto polimérico, y minimicen las reacciones secundarias.

40

En una realización, la mezcla de resinas contiene un polímero de etileno/ α -olefina y un polímero de propileno/ α -olefina. Los polímeros de etileno/ α -olefina y los polímeros de propileno/ α -olefina adecuados incluyen, aunque no están limitados a, los descritos anteriormente.

Aditivos

45 Típicamente, los polímeros y las resinas usados en la invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procedimientos de fusión. Otros aditivos poliméricos incluyen, aunque no están limitados a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, agentes antideslizantes de cargas, retardantes del fuego, plastificadores, auxiliares de proceso, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo,

50 agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes.

Composiciones adhesivas

Las composiciones adhesivas (adhesivo termofusible (HMA) y adhesivos sensibles a la presión (PSA)), basadas en uno o más polímeros injertados con silano o mezclas, como se describe anteriormente, pueden prepararse mediante

- técnicas convencionales, tal como mezclando en fusión los constituyentes de la formulación en un dispositivo de mezcla, con o sin catalizadores de curado. Las composiciones adhesivas de la presente invención muestran mejor resistencia al calor en comparación con adhesivos termofusibles de calidad estándar de empaquetado, diseñadas para las temperaturas de aplicación de 177°C (350°F), y también tienen viscosidades que son flexibles a temperaturas de aplicación menores que 149°C (300°F).
- La viscosidad de las composiciones adhesivas dependerá de la aplicación de uso final. Para adhesivos de cartón y sellado, las viscosidades en el intervalo de 500-1500 cP, a 177°C (350°F), son típicas.
- Las composiciones adhesivas se caracterizan además por tener bajas densidades flexibles para procedimientos de reciclado y repulpado. Los adhesivos muestran excelente resistencia al calor, tienen unos valores de temperatura de adherencia por pelado (PAFT) mayores que 43°C (110°F), preferiblemente mayores que 50°C (122°F), y más preferiblemente mayores que 60°C (140°F). Los adhesivos también muestran excelente flexibilidad a temperatura fría. Esta combinación de propiedades hacen que estos adhesivos sean adecuados como adhesivos para empaquetado a baja temperatura de aplicación además de como adhesivos para empaquetado de uso general.
- Los polímeros o mezclas injertados con silano, como se trata anteriormente, estarán presentes preferiblemente en cantidades de 20 por ciento a 65 por ciento en peso, en base al peso total de la formulación adhesiva. Todos los valores individuales y los subintervalos de 20 por ciento a 65 por ciento en peso se incluyen en esta memoria y se describen en esta memoria. Preferiblemente, los polímeros o mezclas injertados con silano, estarán presentes en una cantidad de 25 por ciento a 45 por ciento en peso, y más preferiblemente de 30 por ciento a 40 por ciento en peso.
- Adicionalmente, o alternativamente, los polímeros o mezclas injertados con silano pueden combinarse con los siguientes: (a) otros homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno, que incluyen, aunque no están limitados a, polietileno de baja densidad, además de versiones injertadas o maleadas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de n-butilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo; (b) homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de propileno; (c) copolímeros de bloque de tipo caucho, que incluyen los que tienen la configuración general tribloques A-B-A, multibloques A-B-A-B-A-B, dibloques A-B y copolímeros en bloque radiales; y (d) otros polímeros con base de olefinas. Los polímeros adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), polímeros VESTOPLAST™ (Degussa), y polipropileno de alto impacto. Otros polímeros adecuados incluyen poliolefinas de bajo peso molecular, como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 5.917.100; 5.750.813 y 6.107.530. Los polímeros adicionales pueden usarse en cantidades de hasta aproximadamente 20 por ciento en peso, sin embargo, la cantidad de los polímeros adicionales puede aumentar o disminuir, y dependerá de las propiedades y aplicación(ones) deseadas del adhesivo final.
- Se conoce una composición adhesiva que contiene al menos lo siguiente:
- a) de 20 por ciento a 65 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad de fusión menor que 50.000 cP (a 350°F (177°C)), una distribución de peso molecular mayor que 1, y menor que, o igual a, 3,5, y una densidad de 0,855 a 0,895 g/cm³;
 - b) de 10 por ciento a 60 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos una resina adherente; y
 - c) de 0 a 40 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos una cera.
- En otra realización la composición adhesiva contiene al menos lo siguiente:
- (a) 25-100 por cien en peso en el adhesivo, de al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano, que tiene una densidad de 0,86 a 0,88 g/cm³, y una viscosidad de fusión a 350°F (177°C) de 3.500 a 50.000 cP, y preferiblemente de 3.500 a 20.000 cP;
 - (b) 0-50 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos un agente adherente.
 - (c) 0-35 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos una cera, que se selecciona preferiblemente de cera parafínica, cera cristalina, o una cera preparada a partir de un catalizador de metaloceno o de geometría restringida y que tiene una densidad de 0,885 a 0,97 g/cm³ y una viscosidad de fusión a 350°F (177°C) de 10 a 2.000 cP, o combinaciones de las mismas.
- En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/α-olefina injertado con silano, y donde el polímero o los polímeros injertados con silano están presentes en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, y la composición contiene además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente adherente, en base al peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un aceite, en base al peso total de la composición.

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y donde el polímero o los polímeros injertados con silano están presentes en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, y la composición comprende además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente adherente, en base al peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos una cera, en base al peso total de la composición.

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y la composición tiene un

a) una temperatura de fallo de adherencia por pelado (PAFT) mayor que, o igual a, 43°C (110°F), y/o

b) una temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT) mayor que, o igual a, 60°C (140°F).

En otra realización, pueden proporcionarse composiciones, que comprenden al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y al menos un polímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). En una realización adicional, la composición comprende además al menos un agente adherente, y/o al menos un aceite y/o al menos una cera.

Las ceras útiles en esta memoria incluyen, aunque no están limitadas a, ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras degradadas térmicamente, ceras de subproducto de polietileno, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas, tales como las ceras de hidroxí-estearamida y ceras de amidas grasas. Es común en la técnica usar la terminología "ceras sintéticas de alto punto de fusión" para incluir las ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de subproducto de polietileno y ceras de Fischer-Tropsch. Ceras adecuadas también incluyen las descritas en las Patentes de EE.UU. núms. 6.335.410; 6.054.544 y 6.723.810.

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

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

Pueden añadirse estabilizantes y antioxidantes para proteger el adhesivo de la degradación, provocada por las reacciones con oxígeno, que se inducen por cosas tales como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas. Disminuir la temperatura de aplicación, como en la presente invención, también ayuda a reducir la degradación. Dichos antioxidantes están comercialmente disponibles de Ciba-Geigy, situada en Hawthorn, N.Y. e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076 que son antioxidantes fenólicos impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como eliminadores de radicales libres y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168, disponible de Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, que no se usan generalmente solos y se usan principalmente como agentes de descomposición de peróxidos. Otros antioxidantes disponibles incluyen, aunque sin estar limitados a, Cyanox® LTDP, disponible en Cytec Industries en Stamford, Conn. y Ethanox® 1330, disponibles en Albemarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para uso por ellos mismos o en combinación con otros de dichos antioxidantes. Cuando se emplea, el antioxidante está típicamente presente en una cantidad menor que 0,5 por ciento en peso, preferiblemente menor que 0,2 por ciento en peso, en base al peso total de la formulación adhesiva.

El adhesivo puede comprender además un aceite. Los aceites se emplean típicamente para reducir la viscosidad del adhesivo sensible a la presión. Cuando se emplean, los aceites estarán presentes en una cantidad menor que 50, preferiblemente menor que 40, y más preferiblemente menor que 35 por ciento en peso, en base al peso total de la formulación adhesiva. Clases ejemplares de aceites incluyen, aunque no están limitados a, aceite mineral blanco (tal

como aceite Kaydol® disponible de Witco), y aceite nafténico Shellflex® 371 (disponible de Shell Oil Company) y Calsol 5550 (aceite nafténico de Calumet Lubricants).

Las formulaciones adhesivas pueden contener además uno o más catalizadores de reticulado, como se trata anteriormente.

- 5 Los adhesivos pueden prepararse mediante procedimientos estándar de mezcla en fusión. En particular, el polímero o mezcla injertada con silano, el o los agentes adherentes y otros componentes pueden mezclarse en estado fundido bajo una manta de un gas inerte hasta que se obtenga una mezcla homogénea. Cualquier método de mezcla que produce una mezcla homogénea sin degradar los componentes adhesivos es satisfactorio, tal como un recipiente equipado con un agitador y un mecanismo opcional de calentamiento. La mezcla de los componentes puede tener lugar a temperatura ambiente, o a una temperatura superior o inferior a la temperatura ambiente, dependiendo de la naturaleza de los componentes a mezclar.

Además, los componentes de una formulación adhesiva pueden añadirse a un revestidor por extrusión para su aplicación a un sustrato. Los adhesivos pueden proporcionarse en formas, tales como bolitas, almohadas, o cualquier otra configuración deseada.

- 15 Los adhesivos se ajustan de forma ideal para usar en la industria de empaquetado, para el sellado de cajas y cajas de cartón y para la conformación de bandejas. Estos paquetes pueden fabricarse a partir de materiales, tales como papel kraft virgen y reciclado, papel kraft de alta y de baja densidad, material aglomerado y diversos tipos de papel kraft y aglomerado, tratados y revestidos, y versiones corrugadas de estos materiales. Estos adhesivos también pueden unir materiales compuestos, tales como los tipos de paquetes usados para el envasado de bebidas alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir aglomerado laminado con una hoja de aluminio, el cual se
20 lamina adicionalmente a materiales de película, tales como polietileno, Mylar™, polipropileno, poli(cloruro de vinilideno), etileno acetato de vinilo y otros tipos diversos de películas. Dichos materiales de película también pueden unirse directamente a aglomerado o a papel kraft, en ausencia de hoja de aluminio. Un experto en la técnica reconocerá que las formulaciones adhesivas de la invención, se pueden usar con una variedad de sustratos en la
25 industria del empaquetado.

- Los adhesivos también pueden usarse en una variedad de aplicaciones, que incluyen, aunque no están limitados a, sellado de cajas y cajas de cartón, industria automotriz, artes gráficas, materiales no tejidos, montaje de paneles, cintas de alto rendimiento, HMA para trabajos de madera, adhesivos termofusibles de contacto, revestimientos de cartón, tintas, productos para el cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos,
30 adhesivos de cinta para alfombras, y adhesivos para trabajos de madera y adhesivos para envolver perfiles.

Otras aplicaciones basadas en los polímeros y mezclas injertados con silano

Los polímeros o mezclas injertados con silano pueden mezclarse con uno o más polímeros termoplásticos o termoestables, y usarse en otras aplicaciones.

- 35 Los polímeros termoplásticos incluyen las resinas naturales o sintéticas, tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque de estireno, cauchos, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-ácido carboxílico (EAA), copolímeros de acrilato de etileno, polibutileno, polibutadieno, náilon, policarbonatos, poliésteres, polipropileno, interpolímeros de etileno-propileno tales como caucho de etileno-propileno, cauchos de monómero de etileno-propileno-dieno, polietileno clorado, vulcanatos termoplásticos, polímeros de etilacrilato de etileno (EEA), interpolímeros de etileno y estireno (ESI), poliuretanos, además de polímeros de olefina modificados por injerto y combinaciones de dos o más de estos polímeros.
40

Las composiciones de mezcla de la presente invención, pueden usarse en una variedad de aplicaciones que incluyen termoconformado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y sobremoldeo, calandrado, procedimientos de conformado de fibras, alambre y cable, revestimiento por extrusión y dispersiones.

- 45 Los auxiliares de procesado, que también se denominan plastificantes, también pueden incluirse en cualquiera de los componentes de mezcla individuales o añadirse a la mezcla final. Estos incluyen, aunque no están limitados a, los ftalatos, tales como el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos a partir de refinado de petróleo, y resinas líquidas obtenidas de cargas de alimentación de colofonia o petróleo. Clases ejemplares de aceites útiles como auxiliares de procesado incluyen aceite mineral blanco, tal como aceite Kaydol™ (disponible de y una marca registrada de Witco) y aceite nafténico Shellflex™ 371 (disponible de y una marca registrada de Shell Oil Company). Otro aceite adecuado es
50 aceite Tuflo™ (disponible de y una marca registrada de Lyondell).

- Los polímeros injertados con silano de la presente invención también pueden usarse para mejorar la adherencia del polímero en adhesivos termofusibles, revestimientos por extrusión y sistemas de laminación, cuando se usan como
55 un componente de mezcla.

Aún otra ventaja de los polímeros injertados con silano de la presente invención es que sus bajas cristalinidades les permiten estar cargados de altos niveles de cargas (por ejemplo, talco, negro de humo, sílice, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, etc.) y/u otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010, un compuesto fenólico impedido; Irgafos 168, un fosfito; etc.), aditivos de adherencia (por ejemplo, poliisobutileno), aditivos antibloque, colorantes, pigmentos, ceras, agentes nucleantes, aceites extensores, retardantes de llama y agentes adherentes. La cantidad de carga que puede incorporarse en el polímero injertado con silano, está limitada sólo por la estructura molecular de la composición que contiene la carga y/o el grado hasta el cual la carga no interfiere con las otras mejoras causadas por el polímero. Pueden alcanzarse niveles de sólidos de 70 por ciento en peso, de 80 por ciento en peso o más, en base al peso combinado de la composición y la carga. Esta alta capacidad de carga es particularmente útil en aplicaciones de mezclas madres, por ejemplo, que usan una cantidad relativamente pequeña de polímero para introducir una o más cargas y/o aditivos en una cantidad mucho más grande de una composición.

Definiciones

Cualquier intervalo numérico enumerado en esta memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que una propiedad de la composición, física o mecánica, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fusión, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estén enumerados expresamente en esta memoria. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno, o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1,1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números menores de diez (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se va a considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se indican expresamente en esta solicitud. Se han enumerado intervalos numéricos, como se trata en esta memoria, en referencia a viscosidad de fusión, índice de fusión, peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso, distribución de peso molecular, varias temperaturas (T_m , T_c), porcentaje de cristalinidad, cantidad de silano, cantidad de iniciador, cantidad de catalizador de curado, silano: relación de iniciador, porcentaje de comonomero, cantidad de silano injertado, relación de insaturación de vinilo terminal, densidad y otras propiedades.

El término "composición," como se usa en esta memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," como se usan en esta memoria, quieren decir una mezcla de dos o más polímeros. Dicha combinación puede ser o no miscible. Dicha mezcla puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopia de transmisión electrónica.

El término "polímero," como se usa en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, bien del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero y el término interpolímero como se define a continuación. Los términos "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativos de interpolímeros como se describe posteriormente.

El término "interpolímero," como se usa en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, empleado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero de etileno/ α -olefina" como se usa en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene 50 por ciento en moles o más de monómeros de etileno polimerizados.

El término "polímero de propileno/ α -olefina" como se usa en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene 50 por ciento en moles o más de monómeros de propileno polimerizados.

El término "injetado con silano" como se usa en esta memoria, se refiere al enlace químico de restos que contienen silano, derivados de uno o más agentes de silano, en el esqueleto de una estructura polimérica. Dichos restos pueden unirse en la estructura polimérica (como grupos colgantes), o pueden unirse a un extremo de la estructura polimérica, y uno o más restos de silano pueden unirse entre sí en una posición particular a lo largo del esqueleto. Además, este término también incluye cantidades menores de restos de silano que conectan dos o más cadenas poliméricas mediante una reacción de reticulado, previamente a cualquier grado significativo de reticulado del polímero injertado.

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un polímero (o interpolímero) de etileno/ α -olefina, en el cual el comonomero de α -olefina está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula

de polímero dada y esencialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma relación de etileno a comonomero.

Los interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que pueden usarse en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros de etileno lineales, e interpolímeros de etileno esencialmente lineales.

5 Se incluyen entre los interpolímeros de etileno lineal homogéneamente ramificados los polímeros de etileno, que carecen de ramificaciones de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivados del comonomero polimerizado en el interpolímero y que están homogéneamente distribuidas, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Es decir, los interpolímeros de etileno lineal homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, justo como en el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad, preparados usando procedimientos de polimerización de distribución de ramificaciones uniformes, como se describe, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen polímeros TAFMER™ suministrados por Mitsui Chemical Company y polímeros EXACT™ suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

15 Los interpolímeros de etileno esencialmente lineales usados en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. Núms. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810; cuyos contenidos completos de cada una se incorporan en esta memoria por referencia. Los interpolímeros de etileno esencialmente lineales son aquellos en los que el comonomero se distribuye aleatoriamente en una molécula de interpolímero dada, y en los que esencialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonomero en ese interpolímero.

Además, los interpolímeros de etileno esencialmente lineales son polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomeros que el esqueleto de polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud del esqueleto del polímero. Típicamente, "esencialmente lineal" es en referencia a un polímero que está sustituido, de media, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales (que incluyen carbonos tanto del esqueleto como de las ramificaciones) a 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales.

Algunos polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales, más preferiblemente de 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales, y especialmente de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.

Ejemplos comerciales de polímeros esencialmente lineales incluyen polímeros ENGAGE™ y polímeros AFFINITY™ (ambos disponibles de The Dow Chemical Company).

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

Los interpolímeros de etileno esencialmente lineales, ramificados homogéneamente, útiles en la invención tienen excelente procesabilidad, incluso aunque tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2), según la norma ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno esencialmente lineales puede variarse ampliamente y esencialmente independientemente de la distribución de peso molecular (M_w/M_n o MWD). Este sorprendente comportamiento es completamente contrario a los interpolímeros de etileno lineales convencionales homogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992, y a los interpolímeros de polietileno lineales convencionales heterogéneamente ramificados polimerizados por Ziegler-Natta, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en la patente de EE.UU. 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno esencialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ramificados homogéneamente o heterogéneamente) tienen propiedades reológicas, de manera que, cuando aumenta la distribución de peso molecular, el valor I_{10}/I_2 también aumenta.

"Esqueleto" se refiere a una molécula discreta, y "polímero" o "polímero en masa", se refieren, en el sentido convencional, al polímero como se forma en el reactor.

"Ramificaciones de cadena larga (LCB)" puede determinarse mediante técnicas convencionales conocidas en la industria, tal como espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{13}C (^{13}C RMN) usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2 y 3), pág. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de

permeación en gel, acoplado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación en gel, acoplado con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes, han sido bien documentado en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17,1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs.103-112

En contraste con "polímero de etileno esencialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, típicamente, el polímero está sustituido con un promedio menor que 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales.

Medidas

La viscosidad de fusión se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento, usando un Viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories y cámaras de muestra desechables de aluminio. El huso utilizado, en general, es un huso termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se vierte en la cámara, que se inserta a su vez en un dispositivo Thermosel Brookfield y se cierra en el lugar. La cámara de muestra tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Thermosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra se calienta hasta la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida está aproximadamente a 2,54 cm (1 pulgada) (aproximadamente 8 gramos de resina) por debajo de la parte superior de la cámara de muestra. El aparato viscosímetro se baja y el huso se sumerge en la cámara de muestra. Se sigue bajando hasta que los soportes en el viscosímetro se alinean en el Thermosel. Se enciende el viscosímetro y se fija para operar a una velocidad de cizalla que conduce a una lectura de torque en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Las lecturas se toman cada minuto durante aproximadamente 15 minutos o hasta que los valores se estabilizan, en cuyo momento, se graba una lectura final.

Los pesos moleculares medios y las distribuciones de peso molecular para polímeros con base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste, o bien en un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y de cinta transportadora se hacen funcionar a 140°C para polímeros con base de polietileno. Las columnas son tres columnas Mixed-B de 10 µm (micrómetros) de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección es 100 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitro/minuto. La calibración del conjunto de columna de GPC se llevó a cabo con estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular, adquiridos de Polymer Laboratories (RU). Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0. Se llevaron a cabo cálculos de peso molecular equivalente de polietileno usando software Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para polímeros con base de polipropileno pueden determinarse usando relaciones de Mark-Houwink según la norma ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno, a = 0,702 y log K = -3,9 y para polipropileno, a = 0,725 y log K = -3,721. Para muestras con base de polipropileno los compartimientos de columna y de cinta transportadora se hacen funcionar a 160°C.

El término "MI," quiere decir índice de fusión, I₂, en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg para polímeros con base de polietileno (Condición 230°C/2,16 kg para polímeros con base de polipropileno). Los índices de fusión se determinan también a partir de la viscosidad de Brookfield como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 6.335.410; 6.054.544, 6.723.810.

La notación "I₁₀" se refiere a un índice de fusión, en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238, Condición 190°C/10,0 kg.

Se usa calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad en muestras basadas en polietileno (PE) y en muestras basadas en polipropileno (PP). Se prensa una muestra en una película fina a una temperatura de 190°C. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en una cubeta de DSC. La tapa se ajusta en la cubeta para asegurar una atmósfera cerrada. La cubeta de muestra se coloca en una célula de DSC, y después se calienta a una velocidad de aproximadamente 10°C/min, hasta una temperatura de 180°C para PE (230°C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta -60°C para PE (-40°C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta entonces a una velocidad de 10°C/min hasta que se funde por completo (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a

partir de la segunda curva de calentamiento, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP) y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % de cristalinidad = $(H/292 \text{ J/g}) \times 100$ (para PE)).

- 5 A menos que se indique lo contrario, el(los) punto(s) de fusión (T_m) de cada muestra de interpolímero (polímero base, polímero injertado con silano y polímero injertado con silano curado) se determina(n) a partir de la segunda curva de calentamiento obtenida por DSC, como se describe anteriormente. La temperatura de cristalización (T_c) se mide a partir de la primera curva de enfriamiento.

La densidad se mide según la norma ASTM D-792. La densidad medida fue una "densidad rápida", lo que quiere decir que la densidad se determinó después de 1 hora desde el momento del moldeo.

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

- 10 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) - Grupo final

- 15 El análisis de $^1\text{H-RMN}$ se usó para determinar la estructura del grupo final. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 0,100 g de polímero en 2,5 ml de disolvente en un tubo de RMN de 10 mm. El disolvente fue una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando y agitando en remolino el tubo y sus contenidos, a 110°C . Los datos se recogieron usando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus de 400 MHz. Los parámetros de adquisición usados para el experimento Presat incluyen una amplitud de pulsos de 30 μs , 200 transiciones por fichero de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 seg., una amplitud espectral de 10000 Hz, un tamaño de fichero de 32 K de puntos de datos, un punto establecido de temperatura de 110°C , un tiempo de retardo D1 de 4,40 seg., un retardo de saturación ("Satdly") de 4,0 seg., y una energía de saturación ("Satpwr") de 16.

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

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

- 25 donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, cis y trans en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente.

Análisis de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

- 30 La cantidad de silano en copolímeros aleatorios de etileno/octeno injertados con viniltrietoxisilano (VTES) se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Para otros polímeros y/u otros agentes de silanación, un experto en la técnica puede realizar las calibraciones apropiadas para determinar el contenido de silano a partir de FTIR.

- 35 A partir del polímero injertado con silano, se formó una película de muestra de $177,8 \mu\text{m}$ - $254 \mu\text{m}$ (7-10 mils) de espesor en una prensa hidráulica por calentamiento a baja presión (de contacto) a 75°C durante 2 minutos y a alta presión (140 MPa (20.000 psi)) durante 1 minuto. La muestra se retiró de la prensa y se enfrió a temperatura ambiente. La muestra se colocó después en un soporte de películas y se puso en un horno de vacío a 50°C durante 1 hora. Se recogieron espectros de FTIR después de que la muestra hubiera estado en el horno durante una hora y después de haberse mantenido la muestra durante 24 horas a temperatura ambiente. Con respecto a los espectros de FTIR, se recogieron 64 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en absorbancia. La absorbancia neta se calculó de los dos picos siguientes, usando una tangente de línea base a los dos mínimos registrados.

1105 cm^{-1} (Si-O) $1153 - 993 \text{ cm}^{-1}$

2023 cm^{-1} (espesor) $1955 - 2114 \text{ cm}^{-1}$

- 45 Se recogieron espectros después de 1 hora en el horno y de nuevo después de 24 horas a temperatura ambiente (el envejecimiento inicial en el horno eliminará el 95 por ciento del silano sin injertar). El porcentaje de viniltrietilosilano (% de VTES) se determina mediante la relación del pico de 1105 cm^{-1} al pico de 2023 cm^{-1} . Este valor de relación se usa en la siguiente ecuación para determinar el porcentaje de VTES.

% de VTES = $(0,1156 \times \text{altura de pico } 1105 \text{ cm}^{-1}) + 0,0345$ de altura de pico 2023 cm^{-1}

ES 2 490 990 T3

Análisis mecánicos

5 Se tiró de muestras microtensores a 12,7 cm (5")/min en un marco de tracción Instron Modelo 1125, según la norma ASTM D-1708. Las muestras se sujetaron con sujeciones accionadas por aire a 0,42 MPa ((60 psi)) y se monitorizaron usando una celda de carga calibrada de 453,6 kg (1000 lb). El ensayo se realizó a un intervalo a escala completa de 9,1 kg (20 lb).

Se recogieron datos de espectroscopia mecánica dinámica en estado sólido (DMS) en un modo de torsión, mediante un dispositivo ARES de Rheometrics (ahora TA) de - 100°C a ~180°C en etapas de 5°C a 1 rad/s en una purga de nitrógeno.

10 Se recogieron datos del analizador termomecánico (TMA) en muestras comprimidas en estado fundido a 190°C, que se enfriaron al aire a temperatura ambiente. Las muestras fueron de al menos aproximadamente 0,2 mm (8 mil) de espesor. La fuerza de sonda típica fue de 102 gm (1 N). Esta fuerza de sonda se aplicó de manera continua. El diámetro de sonda fue de 1,0 mm (40 mil). La muestra se calentó a una velocidad de 5°C/min en nitrógeno.

Ensayos de pelado en horno programado (100 g) y ensayos de cizalla en horno programado (500 g) (PAFT y SAFT)

15 Cada muestra se revistió en papel kraft manualmente usando varillas de vidrio o cuñas. El revestimiento resultante es una banda ancha de 2,5 cm (1 pulgada) que tiene 0,2 a 0,25 mm (8-10 mils o 0,008 a 0,010 pulgadas) de espesor. Las uniones de adhesivo se curaron a 25°C, a 54 por ciento de humedad relativa (RH) y se sometieron a ensayo a 8, 24, 48, 72, 96, 144, 192, 336 y 500 horas.

20 Los ensayos PAFT y SAFT se determinaron colocando muestras en un horno programado, con pesos de 100 gramos para el modo de pelado (PAFT) y pesos de 500 gramos para el modo de cizalla (SAFT), elevando la temperatura hasta 25°C a 175°C a una velocidad de 25°C/hora, según la norma ASTM D-4498. El horno graba automáticamente la temperatura a la que fallan las muestras. El resultado presentado es la temperatura media de fallo de cuatro a cinco enlaces.

Ensayo de desgarramiento de fibra

25 El desgarramiento de fibra se realizó en existencias de cartón ondulado de "alto rendimiento" de Inland Container, 100 por cien de contenido virgen, núm. 58. El porcentaje de desgarramiento de fibra en existencias de cartón kraft ondulado, se lleva a cabo según métodos de ensayo industriales estándar. El adhesivo se calienta a 177°C (350°F) y se aplica en las existencias de cartón cortadas en hojas rectangulares de 25 x 76 mm (1 x 3 pulgadas), con los surcos corrugados corriendo a lo largo de ellas. El adhesivo que se va a ensayar se aplica, de manera longitudinal, como una tira ancha de aproximadamente 5 mm (0,2 pulgadas) y se puede impregnar con una espátula o un aplicador de termoimpregnado. Después se aplica una segunda tira en 2 segundos y se deja laminar durante 5 segundos a presión moderada.

35 Las muestras se curaron durante 24 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de HR (humedad relativa), y en otro caso, se curaron durante 72 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de HR. Las uniones curadas durante 24 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de HR se desmontaron después a temperatura de ensayo de - 17,8°C, 1,7°C, 48,9°C o 60°C (0°F, 35°F, 120°F o 140°F). Las uniones curadas durante 72 horas a temperatura ambiente y 54 por ciento de HR se desmontaron a una temperatura de ensayo de 71,1°C (160°F). Con el fin de desgarrar la unión a la temperatura de ensayo, la unión se sometió a ensayo inmediatamente, tras terminar el período de acondicionamiento. La unión se desgarró insertando el filo de una espátula debajo de una esquina para doblar la esquina. La unión se colocó luego en una superficie horizontal, con el lado de la esquina doblada hacia arriba. La esquina doblada se sujetó con la mano, y se desgarró la unión. Manteniendo el laminado tan cerca como sea posible de la fuente de calentamiento o enfriamiento para mantener la temperatura de acondicionamiento, se tira manualmente de la esquina doblada tan rápidamente como sea posible, a aproximadamente un ángulo de 45 a 90 grados con respecto a cada eje longitudinal de la hoja para desgarrar la unión adhesiva. El porcentaje de fibra desgarrada se estima (desgarro de fibra o FT) en incrementos de 25 por ciento; es decir, 0 por ciento, 25 por ciento, 45 50 por ciento, 75 por ciento y 100 por cien. A menos que se indique otra cosa, el ensayo de FT se repite normalmente en cinco muestras repetidas y se recoge el promedio de estas cinco marchas.

Preparación de muestras de adhesivos termofusibles o sensibles a la presión

50 Se mezclaron juntos el agente adherente, el aceite y el catalizador a 150°C. La resina (inertada con silano) se añadió a la mezcla, y la composición final se mezcló hasta que resultó una mezcla homogénea y regular. En general, los adhesivos de la invención se pueden preparar mediante procedimientos de mezcla en masa fundida estándar. En particular, el(los) polímero(s), el(los) agente(s) adherente(s) y el(los) agente(s) de plastificado opcional(es), o la(las) cera(s) pueden mezclarse en fusión a una temperatura elevada (de 150°C a 200°C), bajo una manta de gas inerte, hasta obtenerse una mezcla homogénea. Cualquier método de mezcla que produce una mezcla homogénea, sin degradar los componentes, es satisfactorio, tal como a través del uso de un recipiente caliente equipado con un agitador.

55

Procedimiento de ensayo de pelado

Los adhesivos se aplicaron en estado fundido en película Mylar a 25 gsm (gramos por metro cuadrado), y se acondicionaron a 25°C y 54 por ciento de HR. En los siguientes períodos de tiempo 48, 72, 96, 144, 216, 264 y 336 horas, las tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de anchura se retiraron de la cámara de acondicionado, y se realizó el ensayo de pelado a acero inoxidable usando un protocolo de ensayo PSTC-1 a una velocidad de 30,5 cm (12")/minuto en un dispositivo para ensayo de pelado I-Mass. Los polímeros, las composiciones y los procedimientos de esta invención y su uso, se describen más completamente mediante los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la invención y no se deben interpretar como limitantes del alcance de la invención.

10 Ejemplos

Injerto con silano de poliolefinas de alto flujo de fusión usando extrusión reactiva

Se injertaron con silano tres copolímeros aleatorios de etileno/octeno, EO1, EO2 y EO (200 MI), con las propiedades tratadas posteriormente. La relación de silano a peróxido en la mezcla madre líquida varió de 55:1 a 333:1. La resina y la mezcla madre de silano/peróxido se alimentaron a la extrusora a un cierto % en peso de la mezcla madre. Los copolímeros tanto EO1 como EO2, se estabilizaron con Irganox™ 1010, disponible de Ciba Specialty Chemicals.

EO1 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con las siguientes propiedades: densidad de 0,87 g/cc, viscosidad de fusión de 8200 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 1000 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de alrededor de 16.

EO2 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad de fusión de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión aparente (I_2) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

EO (200 MI) es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,870 g/cc, y un índice de fusión aparente (I_2) de 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.

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

Procedimiento representativo

El copolímero EO1 y una mezcla madre líquida de silano/peróxido que contiene 10% en peso de viniltrióxosilano (VTES, 0,395 kg (0,87 lb) y 600 ppm de Trignox®101 (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peroxi)hexano, 4,1 g) se añadieron simultáneamente a la garganta de alimentación de una extrusora en continuo co-rotatoria de doble husillo (Werner & Pfleiderer-ZSK 30, con una extrusora de once secciones de barril). Cada sección de barril tenía 90 mm de longitud, y las secciones de barril se apilaron a lo largo. Las temperaturas de las secciones de barril internas 3-9 se ajustaron a 235°C, y las temperaturas internas variaron de 140°C a 235°C. Las secciones de barril 1, 2, 10 y 11 no se calentaron, aunque las temperaturas de las secciones de barril 10 y 11 aumentaron por medio de transferencia de calor desde la resina fundida. La producción total fue de 4,54 kg/h (10 lb/h), y la extrusora se operó a 300 rpm. El tiempo de residencia de la resina en la extrusora fue de aproximadamente 1-4 minutos. La mezcla se extruyó de manera continua a través de una placa de troquel, se apagó en un peletizador bajo agua, y se cortó en pelets. La temperatura del agua de peletización, se mantuvo por debajo de 23°C para facilitar la peletización y para prevenir los aglomerados de pelets. Durante la extrusión, se retiró una porción del silano sin reaccionar (aproximadamente 225 g) de la extrusora a través de ventilación al vacío, fijado a -635 mm de Hg (-25 pulgadas de Hg), situado en la sección de barril 9, que estaba situada al final de la extrusora.

El porcentaje en peso de silano dentro de la mezcla extrudida se determinó a partir del flujo másico de la resina, y el caudal volumétrico de la mezcla madre de silano/peróxido, que se convirtió a caudal másico en base a un calibrado. Una muestra de los pelets terminados, después de la extrusión, se conformó en una película, y luego se examinó mediante el método FTIR para determinar la cantidad inicial de silano presente en la resina. A continuación, la película se acondicionó en un horno de vacío, a una temperatura elevada de 50°C, durante al menos una hora, para evaporar silano residual sin unir. Se repitió la medida FTIR en la muestra de película acondicionada para obtener el nivel final de silano injertado en el polímero. El porcentaje del silano injertado se determinó mediante FTIR.

Para este procedimiento FTIR, el nivel absoluto de injerto de silano se mide en un correspondiente material de referencia estándar mediante activación por neutrones. El mismo material de referencia se mide a continuación mediante FTIR, y el pico en la frecuencia injertada de silano se correlaciona con el valor absoluto obtenido mediante el método de activación por neutrones. Se genera una curva de calibrado para la absorbancia de FTIR frente al nivel real de injerto, para el tipo específico de patrón polimérico. Se examinan entonces por FTIR las muestras injertadas, y se calculan los valores de silano injertado, en base a la ecuación de correlación establecida para el patrón.

La Tabla 1 proporciona un resumen de los porcentajes en peso de lo siguiente: el silano añadido en la extrusora, el silano que permanece en la mezcla extrudida y el silano injertado en la resina. El peso del silano y del peróxido se

5 basan cada uno en el peso total de la composición reactiva (resina (o formulación de resina) base más silano más peróxido). La Tabla 2 proporciona resultados de injerto adicionales, y también proporciona resultados de injerto para un índice de fusión mayor, copolímero aleatorio de etileno/1-octeno (índice de fusión aparente = 200 g/10 min), y para una mezcla que contiene 70 por ciento en peso de este copolímero y 30 por ciento en peso del copolímero EO2, como se describe anteriormente. Como se ve a partir de la Tabla 2, para una cantidad de silano de 10,5 por ciento en peso, 1000 ppm de peróxido proporcionaron mayores eficiencias de injerto.

Tabla 1: Resumen de resultados de injerto

Muestra núm.	Resina Base	Si injertado % en peso	Si sin unir tras extrusión % en peso	Si total, restante en la mezcla extrudida % en peso	Eficiencia de injerto de Si % en peso	Silano añadido a la extrusora % en peso	Peróxido añadido a la extrusora ppm
1	EO2	0,94	0,28	1,22	18,8	5	300
2	EO2	2,26	0,33	2,59	45,2	5	900
3	EO2	2,35	0,52	2,87	23,5	10	300
4	EO2	4,29	0,81	5,10	42,9	10	900
5	EO2	2,26	0,38	2,64	30,2	7,5	600
6	EO1	0,94	0,27	1,21	18,7	5	300
7	EO1	1,95	0,65	2,60	39,1	5	900
8	EO1	1,78	1,10	2,88	17,8	10	300
9	EO1	2,22	0,40	2,61	22,2	10	900
10	EO1	2,24	0,57	2,81	29,9	7,5	600

Tabla 2: Resultados de injerto adicionales

Muestra núm.	Resina Base	Si injertado, % en peso	Eficiencia de injerto de Si, % en peso	Silano añadido a la extrusora, % en peso	Peróxido añadido a la extrusora ppm
24	EO2	3,22	30,7	10,5	990
25	EO2	3,19	30,4	10,5	1.050
26	EO2	4,79	45,6	10,5	1.050
27	EO2	3,97	37,8	10,5	1.050
28	EO (200 MI)	4,92	46,8	10,5	1.000
29	30% de EO2 y 70% de EO (200 MI)	5,82	55,4	10,5	1.000

10 Dos polímeros injertados, muestras 4 y 10 (Tabla 1), se caracterizaron además en términos de propiedades físicas y mecánicas, y se formularon para el ensayo de adhesivos.

Curado y ensayo mecánico de poliolefinas injertadas con silano

Formación de mezcla de resina/activador y posterior curado en agua

15 Se curaron dos copolímeros EO de alta fluidez, injertados con silano (muestras 4 y 10) en presencia de agua, con dilaureato de di-butilestaño, como un activador. La resina injertada con silano se almacenó en una bolsa de hoja sellada. La resina injertada con silano y el dilaureato de di-butilestaño (ALDRICH 95%) se mezclaron en un cuenco Rheomix 3000 (310 ml/200 gramos) a 85°C. Antes de la adición de la resina, el cuenco Rheomix se precalentó a 85°C, y los rotores se hicieron funcionar a 70 rpm. La resina (200 gramos) se añadió inmediatamente al cuenco. La

resina se fundió y agitó mediante la rotación de los rotores durante 8 minutos, tras dicho tiempo, se detuvieron los rotores, se levantó el pistón y se añadió diluente de di-butilestano (0,17 ml). El pistón se bajó y los rotores se pusieron en marcha a 70 rpm. La mezcla se dejó mezclar durante unos 5 minutos adicionales. El polímero se retiró entonces y se comprimió en película Mylar, en una prensa a temperatura ambiente, para solidificar la muestra.

- 5 La muestra solidificada se moldeó entonces en dos placas de 12,7 cm x 12,7 cm (5"x 5"), 2032 μm (80 mil) de espesor, usando una prensa de laminado. Después las placas se colocaron en una bandeja de agua, que se había equilibrado térmicamente en un horno, calentada a 90°C. Las placas se trataron térmicamente (curaron) en agua, equilibradas a una temperatura entre aproximadamente 84°C y 87°C, durante 17 horas. Las placas se secaron, y se cortaron muestras de microtensión a partir de las placas usando un troquel.
- 10 Se prepararon y se probaron las muestras de microtensión de las muestras curadas, además de los polímeros base. Las muestras de microtensión troqueladas se estiraron a 12,7 cm/min (5"/min) en un bastidor de tracción Instron Modelo 1125, según la norma ASTM D-1708. Las muestras se sujetaron con sujeciones accionadas por aire a 0,42 MPa (60 psi) y se monitorizaron usando una celda de carga calibrada de 453,6 kg (1.000 lb). El ensayo se realizó en un intervalo a escala completa de 9,07 kg (20 lb).
- 15 Las propiedades físicas de las resinas base, resinas injertadas (muestras 4 y 10) y las respectivas resinas curadas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 - Propiedades físicas de la resina base, de la resina injertada y de la resina curada

	EO1	EO2	Silano-g-EO1 (muestra 10 - 2,24% en peso de Si injertado)	Silano-g-EO2 (muestra 4 - 4,29% en peso de Si injertado)	Silano-g- EO1 curada	Silano-g- EO2 curada
Densidad (g/cc)	0,8702	0,8738	0,8740	0,8803	NM	NM
Viscosidad @ 177°C (350°F) cP	7.858 (7.858 x 10 ⁻³ Pa·s)	15.747 (15.747 x 10 ⁻³ Pa·s)	6.707 (6.707x10 ⁻³ Pa·s)	14.367 (14.367 x 10 ⁻³ Pa·s)	No se fundió	No se fundió
T _m (°C)	69,4 (T _{m1}) 52,6 (T _{m2})	71,4 (T _{m1}), 57,2 (T _{m2})	67,8	71,0 (T _{m1}) 56,2 (T _{m2})	67,8	70,6
T _c (°C)	54,3 (T _{c1}) 35,0 (T _{c2})	53,1 (T _{c1}), 32,3 (T _{c2})	50,6 (T _{c1}), 39,5 (T _{c2})	52,6 (T _{c1}), 32,7 (T _{c2})	51,4 (T _{c1}) 32,9 (T _{c2})	54,2 (T _{c1}) 38,0 (T _{c2})
% de crist.	16	18	16	17	16	17
Mw (g/mol)	19.600	22.900	19.400	24.600	15.400*	16.700*
Mn (g/mol)	9.570	11.600	9.430	11.100	7.610*	8.830*
Mw/Mn	2,05	1,97	2,06	2,22	2,02*	1,89*
% de extraíbles en xileno	NM	NM	NM	NM	62,1	53,3

T_m = Temperatura de fusión

T_c = Temperatura de cristalización

% de Crist. = Porcentaje de cristalinidad

*GPC análisis en fracción soluble - Las muestras de GCP se filtraron para eliminar geles insolubles

NM = no medido

Las propiedades mecánicas de las resinas base y curada se muestran a continuación en la Tabla 4.

- 20 Tabla 4: Propiedades mecánicas de la resina base y de la resina curada

Muestra	Resistencia media a la rotura (mPa) ((Psi))	Límite elástico promedio (mPa) ((Psi))	Alargamiento medio a la rotura (%)	Modulo promedio de Young (mPa) ((Psi))	Energía promedio a la rotura (m-N)((in-lb))
EO1	1,58 (226)	1,10 (157)	89	8,92 (1274)	29,3 (1,8)
Si-g-EO1 curada (2,24% en peso de Si injertado)	2,21 (316)	1,86 (266)	211	11,3 (1616)	112,4 (6,9)
EO2	2,19 (313)	2,12 (303)	214	13,6 (1945)	109,1 (6,7)
Si-g-EO2 curada (4,29% en peso de Si injertado)	3,70 (528)	2,17 (310)	314	15,4 (2193)	245,9 (15,1)

5 El injerto de silano dio como resultado un ligero aumento en densidad y una pequeña disminución en viscosidad. Además, hubo muy poco cambio en la cristalinidad y en las temperaturas de fusión. Por otro lado, al curar la resina injertada, tanto el módulo como el alargamiento a la rotura, aumentaron significativamente. Además, la resina curada retuvo un fuerte módulo de almacenaje a mayor temperatura (más que aproximadamente 80°C). Las propiedades mecánicas (tensión/deformación y módulo de almacenaje G' según DMS) se representan en las Figuras 1 y 2.

Los resultados de TMA para las resinas base y las resinas injertadas con silano curadas, se muestran en la Figura 3. Las muestras curadas mantuvieron la estructura a mayores temperaturas antes de producirse una significativa penetración de sonda.

10 Ensayos de adhesivos - Aplicaciones para sellado de estuches y cajas de cartón

Las formulaciones adhesivas para sellados de estuches y cajas de cartón, se muestran a continuación en la Tabla 5. Estas formulaciones se sometieron a ensayo usando los siguientes ensayos, SAFT, PAFT y desgarramiento de fibra y viscosidad de Brookfield. Todas las cantidades están en porcentaje en peso, en base al peso total de la composición.

15 La muestra "Si-g-EO2" es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 4,29% en peso de injerto de silano (véase la muestra 4). La muestra "Si-g-EO1" es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 2,24% en peso de injerto de silano (véase la muestra 10). El porcentaje en peso de injerto se basa en el peso total de la composición reactiva (o el peso total del silano añadido a la composición reactiva) como se describe anteriormente. Un copolímero EO2 sin injertar sirvió de control. ESCOREZ 5637 es una resina adherente de ExxonMobil Chemical Co., y DABCO T-12 es un catalizador con base de estaño (para curar) fabricado por Air Products.

20

Tabla 5: Formulaciones adhesivas

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3
Si-g-EO2 (4,29% en peso de Si)	99,8		100		.		40	40	
Si-g-EO1(2,24% en peso de Si)		99,8		100	50	50			
DABCO T-12	0,2	0,2				0,2	0,2	0,5	
Escorez 5637					50	49,8	35	35	35
Cera PX-100							25	25	25
EO2 (control)									40

25 Las propiedades de adherencia, SAFT, PAFT y el porcentaje de desgarramiento de fibra, se muestran a continuación en la Tabla 6. Además, la estabilidad térmica de cada formulación adhesiva se determinó midiendo la viscosidad de fusión (viscosidad de Brookfield) de la formulación, a 177°C (350°F), en el tiempo. Los resultados de viscosidad también se muestran en las Tablas 6A y 6B.

ES 2 490 990 T3

Tabla 6A: Resultados de adherencia

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	Comp. B-3
Viscosidad inicial @ 177°C (350°F), cP	20.000	7.410	14.000	6.480	2.270	2.490	1.180	1.180	1.180
Viscosidad tras 4 hr @ 177°C (350°F), cP							1.260	1.340	1.160
Viscosidad tras 8 hr @ 177°C (350°F), cP	Gelificado	7.750	13.700	6.500	2.270	2.590	1.290	1.410	1.160
PAFT inicial, °C (°F)					53,3 (128)	53,3 (128)			
SAFT inicial, °C (°F)	78,3 (173)	71,1 (160)	75 (167)	68,9 (156)	58,9 (138)	59,4 (139)			
PAFT tras 8 hr, °C (°F)					53,9 (129)	52,8 (127)			
SAFT tras 8 hr, °C (°F)	80 (176)	71,1 (160)	75 (167)	68,9 (156)	59,4 (139)	60 (140)			
PAFT tras 24 hr, °C (°F)					48,9 (120)	51,1 (124)	60 (140)	61,7 (143)	63,3 (146)
SAFT tras 24 hr, °C (°F)	87,2 (189)	71,1 (160)	74,4 (166)	67,8 (154)	58,3 (137)	59,4 (139)	90 (194)	92,8 (199)	91,7 (197)
PAFT tras 48 hr, °C (°F)					53,9 (129)	52,8 (127)	61,1 (142)	60 (140)	
SAFT tras 48 hr, °C (°F)	124,4 (256)	73,9 (165)	74,4 (166)	68,3 (155)	58,9 (138)	61,7 (143)	92,2 (198)	104,4 (220)	

Observación, NF: No falló

Tabla 6B: Resultados de adhesión continuados

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	Comp. B-3
PAFT tras 72 hr, °C (°F)					50,6 (123)	55 (131)	61,7 (143)	63,3 (146)	
SAFT tras 72 hr, °C (°F)	117,8 (244)	75,6 (168)	75 (167)	69,4 (157)	60 (140)	62,2 (144)	102,8 (217)	115 (239)	
PAFT tras 96 hr, °C (°F)							63,9 (147)	63,9 (147)	
SAFT tras 96 hr, °C (°F)							107,8 (226)	108,9 (228)	
PAFT tras 144 hr, °C (°F)					51,1 (124)	60 (140)			
SAFT tras 144 hr, °C (°F)	NF	88,9 (192)	75,6 (168)	70 (158)	58,9 (138)	64,4 (148)			
PAFT tras 192 hr, °C (°F)							65 (149)	64,4 (149)	

ES 2 490 990 T3

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	Comp. B-3
(°F)							(149)	(148)	
SAFT tras 192 hr, °C (°F)							118,9 (246)	NF	
PAFT tras 336 hr, °C (°F)					51,1 (124)	64,4 (148)			
SAFT tras 336 hr, °C (°F)	NF	NF	75 (167)	70 (158)	60 (140)	75 (167)			
PAFT tras 500 hr, °C (°F)									
SAFT tras 500 hr, °C (°F)	NF	NF	75 (167)	70 (158)	59,4 (139)	80,6 (177)			
Enlaces en cartones Inland tras 24 hr de curado							PORCENTAJE DE DESGARRAMIENTO DE FIBRA		
-17,8°C (0°F)							50	75	50
1,67°C (35°F)							100	100	100
48,9°C (120°F)							100	100	100
60°C (40°F)							100	100	100
Curado 72 Hr @ 71,1°C (160°F)							0	0	0

Observación, NF: No falló

Resumen de resultados:

Todas las muestras, con la excepción de la formulación A-1, tuvieron bastante buena estabilidad térmica (a 177°C (350°F)) como se indica mediante la viscosidad de Brookfield (177°C (350°F)) a las 8 hr. La formulación A-1, se preparó dos veces y se gelificó ambas veces.

- 5 Las muestras sin catalizar no se curaron, incluso tras 500 horas a 54 por ciento de HR. Las SAFT de todas las muestras curadas catalizadas aumentaron. En muchos casos se observó un aumento significativo. Los enlaces en cartón corrugado Inland mostraron resultados de desgarramiento similares para EO silanadas compuestas y las de control sin silanar. Al aumentar el catalizador de 0,2 por ciento a 0,5 por ciento, aumentó ligeramente la velocidad de curado, aunque a expensas de la estabilidad térmica.
- 10 Ensayo de adhesivos - Formulaciones adhesivas termofusibles/sensibles a la presión

Las formulaciones adhesivas se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7 - Formulaciones de ensayo para adhesivos termofusibles/sensibles a la presión (% en peso)

	C1	C2
Si-g-EO2	40,0	40,0
CALSOL 5550 (aceite)	20,0	25,0
ESCOREZ 5400 (resina adherente de ExxonMobil)	39,8	-
ESCOREZ 5637 (resina adherente de ExxonMobil)	-	34,8
DABCO T-12 (catalizador de estaño)	0,2	0,2

ES 2 490 990 T3

La muestra "Si-g-EO2" es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 4,29% en peso de injerto de silano, como se describe anteriormente. ESCOREZ 5637 es una resina adherente de ExxonMobil Chemical Co., y DABCO T-12 es un catalizador con base de estaño (para curado) fabricado por Air Products. CALSOL 5550 es un aceite nafténico fabricado por Calumet Lubricants.

- 5 Las formulaciones adhesivas se examinaron usando un ensayo de cinta sensible a la presión (PSTC-1) y un ensayo SAFT. PSTC-1 corresponde al método de ensayo estándar ASTM D3330/D3330M-02 para adherencia de pelado de cinta sensible a la presión.

Se registraron los valores medios de pelado de tres pelados individuales. La adherencia de pelado a acero inoxidable se midió en varios intervalos de tiempo, de 0 a 336 horas, como se muestra en la Figura 4, y los resultados se enumeran en la Tabla 8, a continuación.

10

Tabla 8: Adherencia de pelado a acero

Tiempo (hr)	C1 (kg/m) ((lb/in))	C2 (kg/m) (lb/in)
0	67,0 (3,75)	67,0 (3,75)
48	92,9 (5,2)	11,6 (0,65)
72	93,8 (5,25)	33,9 (1,9)
96	89,3 (5)	44,6 (2,5)
144	103,6 (5,8)	22,3 (1,25)
216	90,2 (5,05)	21,4 (1,2)
264	93,8 (5,25)	8,04 (0,45)
336	78,1 (4,375)	2,68 (0,15)

Procedimiento de ensayo SAFT

Los valores de SAFT se muestran en la Figura 5 y se resumen en la Tabla 9, a continuación.

- 15 Tabla 9: Resultados de SAFT

Tiempo (hr)	C1 de SAFT (°C) ((°F))	C2 de SAFT (°C) ((°F))
0	53,3 (128)	53,3 (128)
48	58,9 (138)	57,8 (136)
72	61,7 (143)	60 (140)
96	70 (158)	63,9 (147)
144	79,4 (175)	73,9 (165)
216	90 (194)	76,7 (170)
264	148,9 (300)	92,2 (198)
336	148,9 (300)	81,7 (179)

Resumen de ensayos de adhesivos:

- El modo de fallo para el ensayo de pelado PSTC-1 para la formulación C1 fue cohesivo por naturaleza a lo largo de todo el período de ensayo.
- 20 - El modo de fallo para el ensayo de pelado PSTC-1 para la formulación C2 fue cohesiva inicialmente, y llegó a tener efecto cremallera y fue adhesiva por naturaleza al panel inoxidable a 48 horas del curado.

- Las viscosidades de estos materiales no se midieron, pero en base a la formulación B-1, la formulación C2 debería tener aproximadamente la misma viscosidad (1.180 cP @ 177°C (350°F)) y la formulación C1 debería ser ligeramente inferior en viscosidad.

5 - Parece que usando un mayor punto de fusión, el agente adherente de mayor peso molecular (SCOREZ 5637) dio como resultado un producto que curó a menor velocidad, o que no curó en la misma medida, y que no mantuvo sus propiedades de sensibilidad a la presión tras el curado.

- Aunque la viscosidad de la formulación C1 se estimó en aproximadamente 1.000 cP, a 177°C (350°F), tuvo una adherencia por pelado al acero inoxidable notablemente alta y resultados en SAFT ($\geq 148,9^\circ\text{C}$ ($\geq 300^\circ\text{F}$)) notablemente altos.

10 - La formulación C1 tuvo un nivel relativamente bajo de adherencia superficial, y produjo notablemente una alta fuerza de pelado.

- La compatibilidad única de los polímeros de EO (etileno/octeno) permitiría modificaciones de los productos, por ejemplo, con estireno etileno butileno estireno (SEBS).

Análisis de grupo terminal

15 El análisis de grupo terminal como se determina mediante ^1H RMN para el copolímero EO2, se muestra en la Tabla 10.

EO2, como se trata anteriormente, es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad de fusión de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fusión (I_2) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

20 Tabla 10: Resultados de ^1H RMN del copolímero EO2.

vinilo/1000C	(cis/trans)vinileno/1000C	vinilideno/1000C	R _v
0,018	0,087	0,079	0,096

Resultados de injerto de silano adicionales

25 Los resultados de injerto adicionales se muestran, usando una resina base EO2, en la Tabla 11, posterior. Cada reacción de injerto tuvo lugar en una extrusora, con una velocidad de husillo de 300-425 rpm, y una temperatura media (zonas 3-8) de 200-240°C. La velocidad de alimentación fue de 2,27-4,54 kg/h (5-10 lb/h). Los polímeros injertados se trataron al vacío para eliminar el silano libre (VTMS), y la cantidad de silano injertado se enumera en la Tabla 11.

Tabla 11: Resultados de injerto

Muestra núm.	Si injertado en EO, % en peso	Silano añadido a la extrusora (% en peso)	Peróxido (POX) añadido a la extrusora (ppm)
31	1,38	4	950
32	0,78	4	400
33	1,65	4	1500
34	1,2	6	600
35	1,53	6	950
36	1,93	6	1500
37	1,54	6	950
38	0,63	4	400
39	0,67	4	400
40	1,1	4	950
41	0,63	4	400

ES 2 490 990 T3

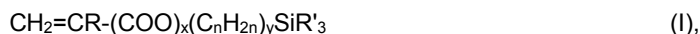
Muestra núm.	Si injertado en EO, % en peso	Silano añadido a la extrusora (% en peso)	Peróxido (POX) añadido a la extrusora (ppm)
42	1,25	6	950
43	1,51	6	1500
44	1,33	4	950
45	0,79	4	400
46	0,62	4	400
47	0,93	4	400
48	1,89	4	2000
49	1,33	3	1500
50	1,23	3	950
51	1,33	4	950
52	1,33	4,5	1200

5 Las muestras 31-52 tenían las siguientes propiedades: a) una viscosidad de fusión a 177°C que oscila de 14.500 a 16.000 cP; b) una viscosidad de fusión a 190°C que oscila de 10.900 a 12.300 cP; c) una densidad de 0,887 a 0,881 g/cc; d) un peso molecular promedio en número de 10.500 a 11.600 g/mol; e) un peso molecular promedio en peso de 23.800 a 25.100; f) una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 2,1 a 2,4 g) un punto de fusión pico (DSC) de 71°C a 73°C; h) una temperatura de cristalización (DSC) de 52°C a 55°C (pico principal) y de 30°C a 35°C (segundo pico); y un porcentaje de cristalinidad (DSC) de 18 a 20 por ciento.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición que comprende al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad de fusión de menos que 50.000 cP a 177°C (350°F), y en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de polímero de propileno/ α -olefina que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,5 a 3,5, una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³ y una viscosidad de fusión de 1.000 a 50.000 cP a 177°C (350°F).

2. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de al menos un silano representado por la Fórmula (I):



10 en donde, R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; x e y son 0 o 1, con la condición de que cuando x sea 1, y es 1; n es un número entero de 1 a 12, y cada R' es independientemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupos ariloxi, grupo araloxi, grupo aciloxi alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino o amino sustituidos, o un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y con la condición de que no más de dos de los tres grupos R' sea un alquilo.

15 3. La composición según la reivindicación 2, en donde el al menos un silano se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.

4. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de propileno/ α -olefina, que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2 a 3.

20 5. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de propileno/ α -olefina, que tiene un porcentaje de cristalinidad de menos que, o igual a 60 por ciento.

25 6. La composición según la reivindicación 5, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de propileno/ α -olefina, que tiene un porcentaje de cristalinidad de menos que, o igual a 35 por ciento.

7. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de propileno/ α -olefina, que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 35.000.

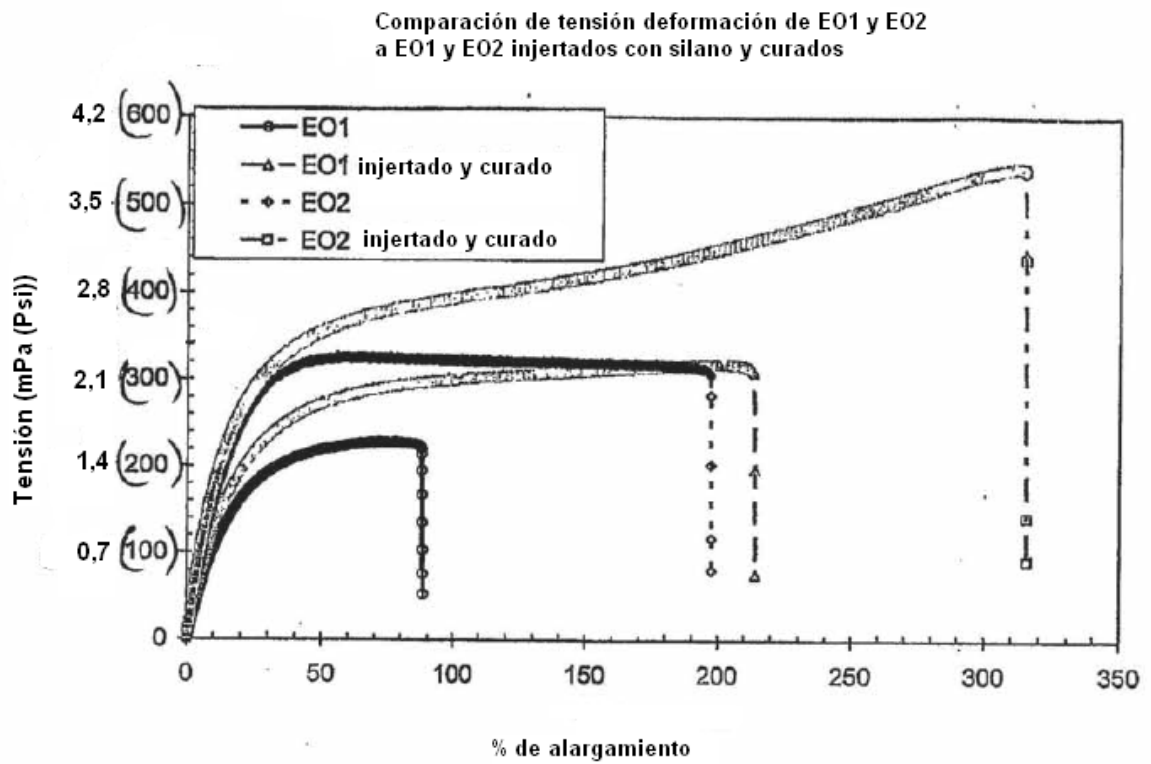
30 8. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de propileno/ α -olefina, que tiene un peso molecular promedio en peso de 6.000 a 70.000.

9. La composición según la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un copolímero de propileno y al menos una α -olefina C₂ o C₄-C₂₀.

35 10. La composición según la reivindicación 9, en donde la α -olefina C₂ o C₄-C₂₀ se selecciona del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

11. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un polímero de estireno-etileno-butileno-estireno.

12. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes adherentes, aceites, ceras y combinaciones de los mismos.



- FIGURA 1

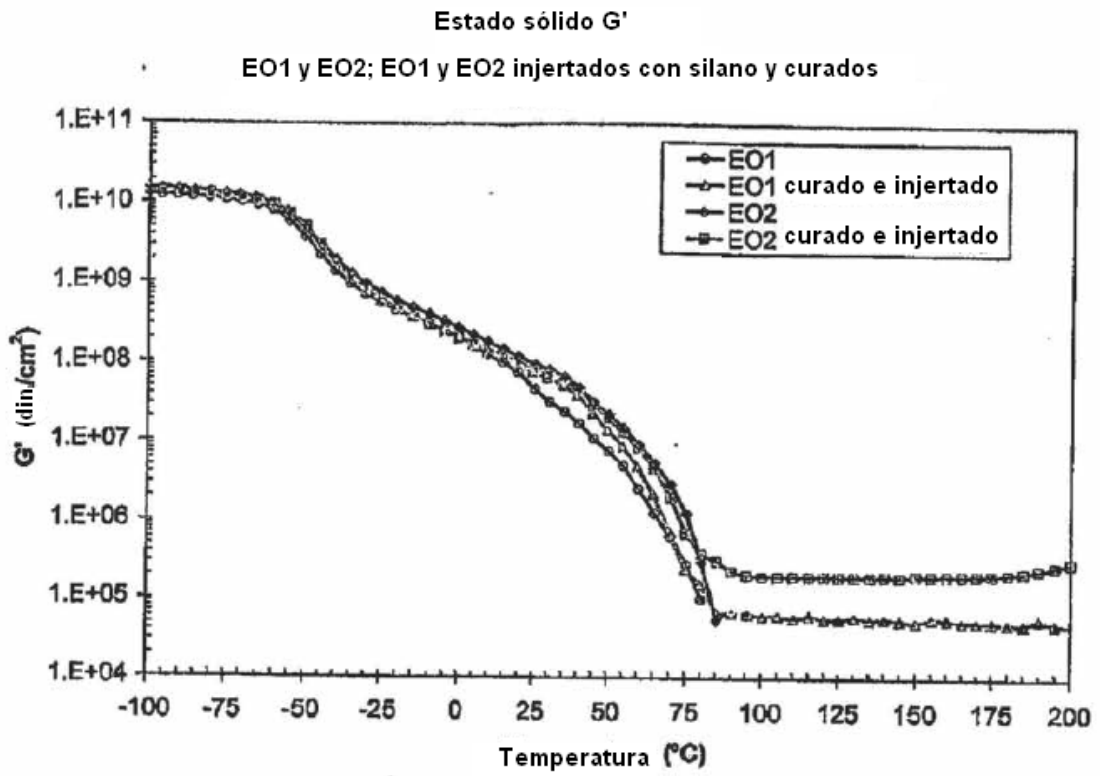


FIGURA 2

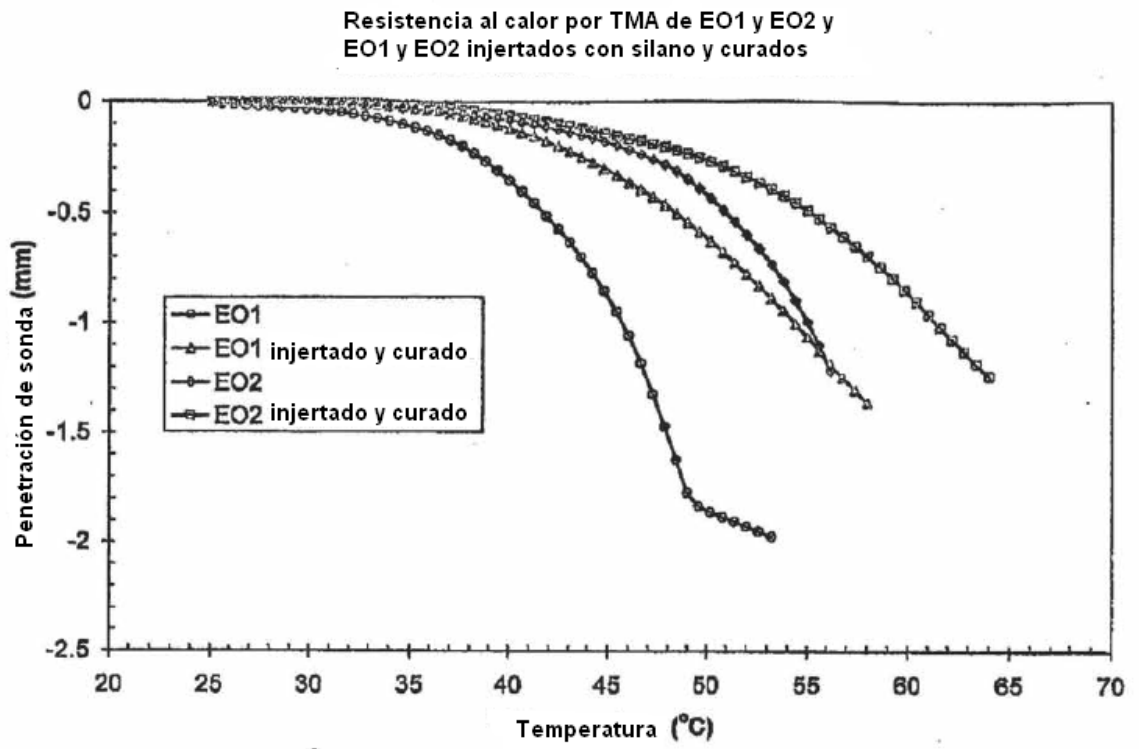


FIGURA 3

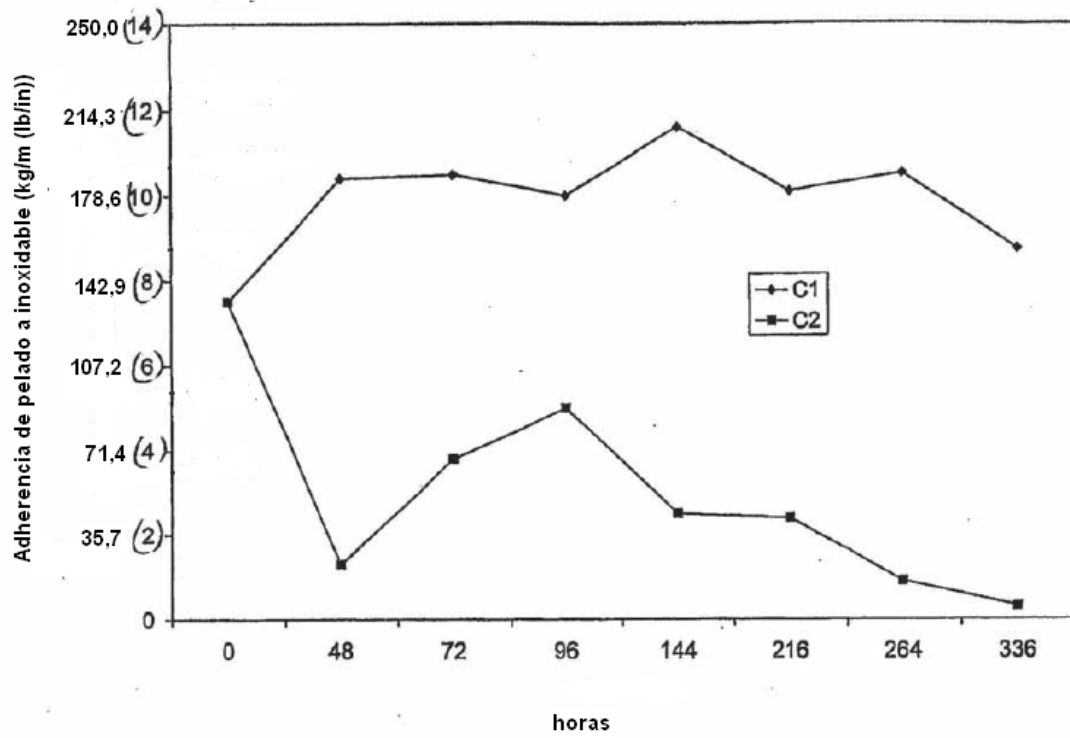


FIGURA 4

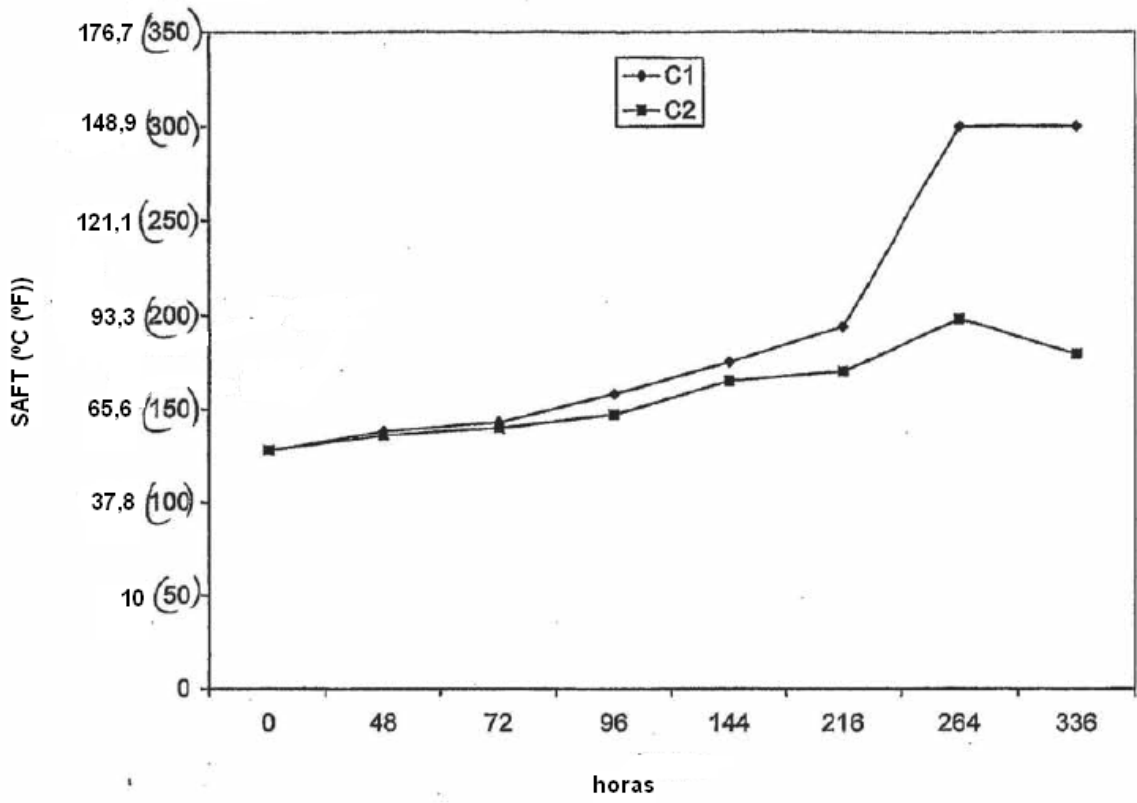


FIGURA 5