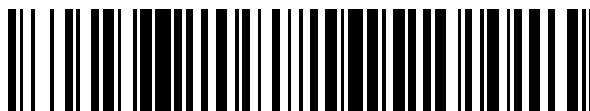


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 508 140**

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 11182252 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2407496**

54 Título: **Composiciones que comprenden una mezcla de 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:

16.10.2014

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 2 508 140 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 una mezcla de polímeros de olefina injertados con silano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen polímeros poliolefinicos injertados con silano (o "silanizados"), y en particular a al menos polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano que tienen una viscosidad del fundido de 2.000 a 50.000 cP a 177°C (350°F) y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, a la preparación de formulaciones de adhesivos útiles, otras aplicaciones y artículos hechos a partir de los mismos, y a métodos para hacerlos. Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano preferiblemente se forman a partir de polímeros de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5.

10 Antecedentes de la invención

Son necesarias formulaciones de adhesivos termofusibles (HMA) y adhesivos sensibles a la presión (PSA), de baja viscosidad, exentas de disolvente, que mantengan la resistencia de adherencia a temperaturas de uso altas (por ejemplo, 40°C (104°F) y superiores).

15 También son necesarias formulaciones de adhesivos de baja viscosidad, exentas de disolventes, que se puedan usar en una variedad de aplicaciones, incluyendo, pero no limitado a sellado de envases y cajas de cartón, automoción, artes gráficas, telas no tejidas, ensamblaje de paneles, cintas adhesivas 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 cintas adhesivas para alfombras, y adhesivos para carpintería.

20 Actualmente, algunos de los adhesivos sensibles a la presión (PSA) de alto rendimiento basados en copolímeros de bloques de estireno (SBC) de alto peso molecular (MW), solo se pueden producir usando disolventes. No se pueden aplicar a partir de un estado fundido debido a su alta viscosidad (peso molecular). La tendencia es a usar adhesivos exentos de disolventes por razones tanto medioambientales como de coste. Además, las masas fundidas calientes reactivas basadas en la química del uretano, son caras y tienen problemas de seguridad, puesto que usan la química del isocianato.

25 La publicación de EE.UU. nº 2005/0043455 describe ceras de homopolímeros o copolímeros poliolefinicos cristalinos, modificadas por radicales libres con un compuesto de silano, y que tienen una viscosidad, medida a 170°C, de entre 10 y 50.000 mPa.s, y un calor de fusión >10 J/g. El compuesto de silano usado para la modificación incluye al menos un doble enlace olefinico y al menos un radical alcoxi unido directamente al silicio. Las ceras poliolefinicas usadas para la modificación se preparan usando un catalizador de metaloceno (véase el resumen). Esta referencia describe el uso de niveles altos del iniciador de radicales libres, de 0,1 a 10 por ciento en peso, basado en la cera poliolefinica, con respecto a la cantidad de silano usado, de 0,1 a 40 por ciento en peso, basado en la cera poliolefinica (por ejemplo, véase los párrafos [0097], [0098] y [0116]). La patente europea EP 0944670 B1 describe una composición de elastómero reticulable que incluye un elastómero de interpolímero de etileno y alfa-olefina injertado con silano con una dureza (Shore A) \leq 85, y opcionalmente, un polímero olefinico cristalino. La exposición a la humedad convierte la composición reticulable en una composición de elastómero injertado y reticulado, no porosa, que tiene una dureza (Shore A) \leq 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, de 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, véase los párrafos [0026] y [0027]).

30 La publicación internacional nº WO 2005/100501 describe un artículo que comprende 1) un componente funcionalizado, 2) agente de pegajosidad y 3) un polímero olefinico, que comprende una o más olefinas de C3 a C40, opcionalmente una o más diolefinas, y menos de 5 moles de etileno, y que tiene una resistencia al despegado (Dot T-Peel) de 1 Newton o más, un índice de ramificación (g') de 0,95 o menos, medido al Mz del polímero; y un Mw de 100.000 o menos. El componente funcional se selecciona del grupo que consiste en polímeros funcionalizados, oligómeros funcionalizados y agentes de nucleación beta (véase el resumen). Los ejemplos experimentales en esta referencia se dirigen principalmente a polímeros base de polipropileno injertado con anhídrido maleico.

35 La patente de EE.UU. 5.824.718 describe polímeros de etileno sustancialmente lineales injertados con silano, curables, que son útiles como revestimientos de alambres y cables, calafateado, fibras. Estos polímeros injertados con silano pueden estar cargados o no cargados, y curan rápidamente con respecto a muchos revestimientos comerciales (véase el resumen). Esta patente describe polímeros base de etileno/ α -olefina con un índice de fluidez preferido (I_2) 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 de etileno, propileno o 1-buteno injertados con silano (véase el resumen). En los ejemplos de esta patente, se silaniza un polietileno de peso molecular relativamente alto (véase los ejemplos 1-19).

La patente de EE.UU. 5.995.474 describe una composición adhesiva que comprende una poli- α -olefina en gran medida amorfa, injertada con silano, preparada injertando en esta poli- α -olefina amorfa un compuesto de silano que tiene 1-3 grupos alcoxi, unidos directamente al silicio, y al menos un resto que contiene un doble enlace olefinico, y después reticulando la composición adhesiva mediante agua (véase el resumen). Esta patente se dirige principalmente a polímeros base de propileno. Se describen polímeros injertados adicionales 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 documento EP 0850138B1. Se describen composiciones de mezclas injertadas en las patentes de EE.UU. 6.395.791; 6.583.222; 6.583.188. Las siguientes patentes/solicitudes se dirigen principalmente a polímeros base: patente de EE.UU. 6.172.015; patente de EE.UU. 6.335.410; patente de EE.UU. 4.039.560; patente de EE.UU. 2003114322 (WO 01/072855); WO 03/087178; WO 03/040201; WO 90/01503; WO 04/031292; y WO 04/035680.

Son necesarias poliolefinas silanizadas con excelentes propiedades de adherencia para usar en composiciones adhesivas. Son necesarios también adhesivos exentos de disolvente por razones tanto medioambientales como de coste. Estas cuestiones se han satisfecho mediante las poliolefinas silanizadas de la invención, y formulaciones de adhesivos basadas en estas poliolefinas. Los polímeros silanizados usados en las formulaciones de adhesivos tienen rendimiento similar a las cintas adhesivas de alto rendimientos, basadas en SBC, sin la necesidad de un disolvente. Además, los polímeros poliolefinicos silanizados descritos en la presente memoria son más baratos y más seguros de uso. Además, la química del silano curable con humedad permite el uso de adhesivos termofusibles, tal como en aplicaciones de automoción bajo el capó, que requieren capacidades de rendimiento a alta temperatura (40°C (104°F) o superior). Estas poliolefinas silanizadas de la invención se pueden usar para preparar formulaciones de adhesivos tanto para aplicaciones termofusibles como sensibles a la presión.

Resumen de la invención

La invención proporciona una composición que comprende una mezcla, que comprende al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene una viscosidad del fundido de 2.000 a 50.000 cP a 177°C (350°F), en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1 a 3,5 y una densidad de 0,86 a 0,90 g/cm³.

La invención también proporciona formulaciones de adhesivos basadas en estos polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano. Estas composiciones adhesivas tienen excelentes propiedades adhesivas, incluyendo una temperatura de fallo de adherencia por despegado (PAFT, por sus siglas en inglés *Peel Adhesion Failure Temperature*) mayor que, o igual a 43°C (110°F), y una temperatura de fallo de adherencia por cizalladura (SAFT, por sus siglas en inglés *Shear Adhesion Failure Temperature*) mayor que, o igual a 60°C (140°F).

La invención también proporciona la preparación de polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano, haciendo reaccionar un polímero de etileno/ α -olefina, que tiene una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5, con al menos un compuesto de silano y al menos un iniciador, en donde, la relación en peso del "al menos un compuesto de silano" al "al menos un iniciador" es de 20:1 a 400:1, y preferiblemente de 30:1 a 400:1, más preferiblemente de 30:1 a 200:1, incluso más preferiblemente de 30:1 a 100:1. En otro aspecto, la relación en peso del "al menos un compuesto de silano" al "al menos un iniciador" es de 40:1 a 400:1, preferiblemente de 40:1 a 200:1, y más preferiblemente de 40:1 a 100:1.

La invención también proporciona composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano, formado a partir de al menos un compuesto de silano, y donde la cantidad del compuesto de silano que se injerta en el polímero de etileno/ α -olefina es mayor que 0,25 por ciento en peso, y preferiblemente mayor que 0,5 por ciento en peso, más preferiblemente mayor que 1 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente mayor que 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.

En una realización de la invención, el polímero de etileno/ α -olefina contiene una relación de los grupos vinilo terminales respecto a la suma de todas las insaturaciones (vinilo, vinilideno, cis y trans), R_v , entre 0,001 y 0,5, preferiblemente entre 0,01 y 0,4, y más preferiblemente entre 0,1 y 0,3, determinado por RMN de ¹H.

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 describe más adelante.

La invención proporciona además resinas y 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 donde la composición tiene mejores propiedades mecánicas comparada con una composición similar que contiene el polímero base de etileno/ α -olefina en lugar del polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado. Las propiedades mecánicas tanto para la composición de la invención como la composición de comparación se miden usando las mismas condiciones de ensayo.

Las poliolefinas injertadas con silano de la invención, pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones

como se describe en la presente memoria.

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

5 Los métodos o procedimientos de la invención pueden comprender dos o más aspectos y/o realizaciones como se describe en la presente 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).

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

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

La figura 4 representa perfiles de "resistencia al despegado de acero inoxidable frente al tiempo" para dos resinas silanizadas curadas.

15 La figura 5 representa perfiles de "SAFT (temperatura de fallo de adherencia por cizalladura) frente al tiempo" de dos resinas silanizadas curadas

Descripción detallada de la invención

Poliiolefinas silanizadas

20 La presente invención se refiere a poliolefinas injertadas con silano y mezclas de poliolefinas, y en particular a polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano, que tienen una viscosidad del fundido de 2.000 a 50.000 cP a 177°C (350°F), y a composiciones basadas en estos polímeros. Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano se forman a partir de polímeros de etileno/ α -olefina que tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 3,5. Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano se pueden curar (reticular) por la exposición a humedad, y la reacción de curado se puede acelerar en presencia de un catalizador de curado o activador. Se pueden preparar formulaciones de adhesivos a partir de dichos polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano.

25 Los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen una viscosidad del fundido de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y subintervalos de 2.000 cP a 50.000 cP están incluidos y descritos en la presente memoria. La viscosidad del fundido se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad del fundido es de 4.000 cP to 40.000 cP, y más preferiblemente de 5.000 cP a 30.000 cP. En otra realización, la viscosidad del fundido es de 4.000 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP a 18.000 cP.

30 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen un peso molecular medio numérico 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 están incluidos en el intervalo de 5.000 a 25.000, y están descritos en la presente memoria. En otra realización, el peso molecular medio numérico es de 6.000 a 15.000, y más preferiblemente de 7.000 a 14.000. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad de "g/mol".

35 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen un peso molecular medio ponderado 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 están incluidos en el intervalo de 10.000 a 50.000, y están descritos en la presente memoria. En otra realización, el peso molecular medio ponderado 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 están incluidos en el intervalo de 10.000 a 40.000, y están descritos en la presente memoria.

40 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina injertados con silano tienen una distribución de pesos moleculares de 1 a 5, preferiblemente de 1,5 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos en el intervalo de distribución de pesos moleculares de 1 a 5, y están descritos en la presente memoria.

45 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina 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 subintervalos están incluidos en el intervalo de 0,84 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y están descritos en la presente memoria.

50 Los polímeros de etileno injertados con silano de la invención se pueden preparar injertando restos de silano en insaturaciones residuales en la cadena de polímero y/o en grupos saturados en la cadena de polímero de un

polímero de etileno/ α -olefina. El polímero puede estar presente en una mezcla de dos o más poliolefinas.

En una realización, la cantidad de silano usada en la reacción de injertado es 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, basado en el 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 todos los valores individuales de relaciones y subintervalos de 20:1 a 400:1. Estos intervalos individuales y subintervalos están descritos en la presente 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.

En otra realización, la cantidad del constituyente silano injertado en la cadena de poliolefina es mayor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva (o basado en el peso inicial del o de los compuestos de silano añadidos a la composición reactiva) determinado por análisis de FTIR. En una realización adicional, esta cantidad es mayor que 1 por ciento en peso, y en otra realización más, esta cantidad es mayor que 2 por ciento en peso. Todos los valores individuales y subintervalos mayores que 0,5 por ciento en peso se considera que están dentro del alcance de esta invención, y están descritos en la presente memoria.

En otra realización más, el polímero de etileno/ α -olefina contiene una relación de los grupos vinilo terminales respecto a la suma de todas las insaturaciones (vinilo, vinilideno, cis y trans), R_v , de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, determinado por RMN de ^1H . Todos los valores individuales y subintervalos de 0,001 a 0,5 están incluidos en la presente memoria.

La invención proporciona además 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 a la tracción media que es mayor que la resistencia a la tracción media 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 a la tracción media de la composición de la invención es mayor que la resistencia a la tracción media 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.

La invención proporciona además 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 de rotura medio que es mayor que el alargamiento de rotura medio 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 de rotura medio de la composición de la invención es mayor que el alargamiento de rotura medio de la 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 cien.

La invención proporciona además 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 de rotura media que es mayor que la energía de rotura media 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 de rotura media de la composición de la invención es mayor que la energía de rotura media 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.

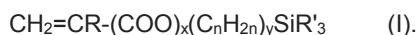
La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, y en donde la composición tiene un módulo de almacenamiento, G' , entre 10^4 y 10^6 dyn/cm², a una temperatura de 100°C a 150°C.

La invención proporciona además composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano curado, y en donde la diferencia absoluta del porcentaje del 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.

La invención proporciona además 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 la sonda de TMA a -1 mm" a una temperatura que es mayor que la "profundidad de penetración de la sonda de 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 la sonda de TMA a -1 mm" de la composición de la invención es mayor que la temperatura de la "profundidad de penetración de la sonda de TMA a -1 mm" de la composición similar en al menos 4°C, preferiblemente en al menos 6°C, y lo más preferiblemente en al menos 8°C.

Silanos

Los silanos adecuados para el procedimiento de reticulación de silano incluyen, pero no se limitan a los de fórmula general (I):



5 En esta fórmula, R es un átomo de hidrógeno o grupo metilo; x e y son 0 o 1, con la condición de que cuando x es 1, y es 1; n es un número entero de 1 a 12 incluido, preferiblemente de 1 a 4, y cada R' es independientemente un grupo orgánico, incluyendo, pero no limitado 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 sustituido (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' es un alquilo. En otra realización, no más de dos de los tres grupos R' son un alquilo.

15 Además, se puede usar cualquier silano, o mezclas de silanos, que se injerte y reticule eficazmente con los polímeros de etileno, en la práctica de esta invención. Los silanos adecuados incluyen silanos insaturados que comprenden tanto grupos hidrocarbilo etilénicamente insaturados, tales como un grupo vinilo, alilo, isoprenilo, butenilo, ciclohexenilo o γ -(met)acriloxialilo, y un grupo hidrolizable, tal como un grupo hidrocarbilo, hidrocarbonilo o hidrocarbiloamino. Los ejemplos de grupos hidrolizables incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi y alquil o arilamino. Los silanos preferidos son los alcoxi-silanos insaturados que se pueden injertar en el polímero. Estos silanos y su método de preparación se describen con más detalle en la patente de EE.UU. n° 5.266.627 de Meverden, et al. Los silanos preferidos incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (γ -(met)acriloxipropil-trimetoxisilano), y mezclas de los mismos.

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

Reacción de injerto

30 Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar las reacciones de injerto al descomponerse para formar radicales libres, incluyendo compuestos que contienen azo, peroxiacidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo, y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Se han descrito muchos de estos compuestos y sus propiedades (Referencia: J. Branderup, E. Immergut, B. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del iniciador sea un radical libre basado en oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo.

35 El silano se puede injertar en el polímero por cualquier método convencional, típicamente en presencia de un iniciador de radicales libres, por ejemplo peróxidos y compuestos azo, etc., o por radiación ionizante. Se prefieren iniciadores orgánicos, tales como uno cualquiera de los iniciadores 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-butilo y 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-hexano. Un compuesto azo adecuado es el nitrilo de azobisisobutilo.

45 La cantidad de iniciador y silano usada afectará a la estructura final del polímero injertado con silano, tal como, por ejemplo, en el grado de injerto en el polímero injertado y el grado de reticulación 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 silano usada no superará la determinada para proporcionar el nivel deseado de reticulación, y las propiedades resultantes en el polímero.

50 La reacción de injerto debe llevarse a cabo en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal de interpolímero, y minimicen las reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente de injertado que no se ha injertado en el interpolímero olefinico. La reacción de injerto se puede realizar en estado fundido, en disolución, en estado sólido, en un estado hinchado. La silanización se puede realizar en una amplia variedad de equipamientos, tales como, pero no limitados a extrusoras por dos tornillos, extrusoras por un solo tornillo, dispositivos Brabender, reactores discontinuos.

55 La cantidad de iniciador puede variar, pero para las aplicaciones de adhesivos de la invención, se usa al menos 100 ppm de iniciador, preferiblemente al menos 300 ppm de iniciador, basado en la cantidad total de la composición reactiva. El iniciador puede estar presente en una cantidad de 300 ppm a 1500 ppm o 2000 ppm. Todos los valores

individuales y subintervalos entre 300 ppm y 2000 ppm están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria. La relación en peso del silano al iniciador también puede variar, pero para las aplicaciones de adhesivos de la invención, la relación en peso de silano:iniciador preferiblemente es 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 preferiblemente es 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 eficacia de injertado de la reacción, han dado como resultado polímeros injertados con silano que proporcionan excelentes propiedades de adherencia.

Se ha encontrado que el mezclado de la resina con el silano y el iniciador en la primera etapa de una extrusora, a temperaturas del fundido típicamente de 120°C a 260°C, preferiblemente de 130°C a 250°C, ha producido resinas suficientemente silanizadas. Todos los valores individuales de temperatura e intervalos de 120°C a 260°C están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria.

Como se ha discutido antes, la reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal de polímero, y minimicen las reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente de injertado que no se injerta en el polímero de olefina. Algunos agentes de silano sufren homopolimerización mínima o nula debido a características estéricas en la estructura molecular, baja reactividad y/u otras razones.

Curado de la poliolefina silanizada

El curado (reticulación) se promueve con un catalizador de reticulación, y se puede usar cualquier catalizador que promueva eficazmente la reticulación del silano injertado particular. Estos catalizadores en general incluyen bases orgánicas, ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos, incluyendo titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Se pueden usar dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de cinc y naftenato de cobalto. La cantidad de catalizador dependerá del sistema particular en cuestión. Un catalizador o mezcla de catalizadores puede estar presente en una cantidad de 0,01 por ciento en peso a 1,0 por ciento en peso, incluyendo todas las cantidades individuales y subintervalos entre estos, y basado en el peso total de los componentes de la composición en cuestión.

En algunas realizaciones de la invención reivindicada, se pueden usar de forma eficaz sistemas de reticulación dobles, que usan una combinación de radiación, calor, humedad y etapas de reticulación. Por ejemplo, puede ser conveniente usar agentes de reticulación peróxidos junto con agentes de reticulación silanos, agentes de reticulación peróxidos junto con radiación, o agentes de reticulación que contienen azufre junto con agentes de reticulación silanos. Los sistemas de reticulación dobles se describen y reivindican en las patentes de EE.UU. n° 5.911.940 y 6.124.370.

Polímeros de etileno/ α -olefina

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

Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1 a 3,5, y más preferiblemente de 1 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 3,5 están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria.

Los comonomeros preferidos incluyen, pero no se limitan 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 sustituido con halógeno, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno), y mezclas de los mismos. Típica y preferiblemente, el etileno se copolimeriza con un 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.

Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano tienen una viscosidad del fundido de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y subintervalos de 2.000 cP a 50.000 cP están incluidos y descritos en la presente memoria. La viscosidad del fundido se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad del fundido es de 4.000 cP to 40.000 cP, y más preferiblemente de 5.000 cP a 30.000 cP. En otra realización, la viscosidad del fundido es de 4.000 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP a 18.000 cP.

En una realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano tienen un índice de fluidez (I_2) de 20,0 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, determinado usando la norma ASTM D-1238

(190°C, carga de 2,16 kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria. En otra realización, el índice de fluidez (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, determinado usando la norma ASTM D-1238 (190°C, carga de 2,16 kg).

5 En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen un peso molecular medio numérico 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 medio numérico es de 5.000 a 15.000. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos en el intervalo de 4.000 a 30.000, y están descritos en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria,
10 tienen la unidad de "g/mol".

En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de polímeros injertados con silano de la invención, tienen un peso molecular medio ponderado 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 medio ponderado es de 10.000 a 30.000. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos en el intervalo de 8.000 a 60.000, y están
15 descritos en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad de "g/mol".

En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de 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, e incluso más preferiblemente menor
20 que, o igual a 25 por ciento o 15 por ciento, medido por DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Dichos valores individuales y subintervalos están descritos en la presente memoria.

En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de 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, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonómero puede ser mayor que 6% en moles, y puede ser incluso mayor que 10% en moles, basado en los moles totales de los monómeros polimerizables.
25

Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de polímeros injertados con silano de la invención, tienen una densidad 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 de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³ están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria.
30

En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de polímeros injertados con silano de la invención, tienen un peso molecular medio numérico (M_n) menor que, o igual a 25.000, siendo los más preferidos pesos moleculares medios numéricos de 5.000 a 25.000, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 5.000 a 25.000. Estos valores individuales y subintervalos están descritos en la presente memoria.
35

En otra realización, los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de polímeros injertados con silano de la invención, tienen un peso molecular medio ponderado (M_w) menor que, o igual a 40.000, siendo los más preferidos pesos moleculares medios ponderados de 10.000 a 40.000, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 10.000 a 40.000. Estos valores individuales y subintervalos están descritos en la presente memoria.
40

Los ejemplos de copolímeros de etileno/ α -olefina adecuados para la invención, incluyen los polímeros AFFINITY™, disponibles en The Dow Chemical Company. Otros ejemplos de polímeros de etileno/ α -olefina adecuados para la invención, incluyen los polímeros de etileno de bajo peso molecular descritos en las patentes de EE.UU. nº 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810. Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloques de etileno- α -olefina, y otros copolímeros e interpolímeros de bloques basados en etileno conocidos en la técnica.
45

Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano pueden ser polímeros "homogéneos" o "ramificados de forma homogénea" preparados usando los catalizadores de geometría restringida, como se describe en las patentes de EE.UU. nº 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; 6.034.021; 5.321.106 (EP 0468651); 6.118.013 (EP 0514828); y WO 93/19104 (patentes de EE.UU. nº 5.374.696; 5.532.394; 5.723.398); y WO 95/00526 (patentes de EE.UU. nº 5.470.993; 5.556.928; 5.624.878). Otra clase adecuada de catalizadores
50 usados para preparar dichos polímeros son los catalizadores de metallocenos descritos en las patentes de EE.UU. nº 5.044.438; 5.057.475; 5.096.867; y 5.324.800. Los catalizadores de geometría restringida se pueden considerar catalizadores de metalloceno, y ambos se denominan a veces "catalizadores de sitio único". Otros polímeros adecuados para usar en la invención se describen en las patentes de EE.UU. nº 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810.

Los polímeros de etileno/ α -olefina usados en la preparación de polímeros injertados con silano se pueden polimerizar en dos reactores, polimerizando un primer polímero en un primer reactor, y polimerizando un segundo polímero (de peso molecular mayor y/o diferente densidad y/o que es heterogéneo) en un segundo reactor, que está conectado en serie o en paralelo al reactor en el que se produce el primer polímero. Dicha polimerización dual se
55

usa para preparar mezclas de polímeros en el reactor que tienen propiedades convenientes. Se describe un ejemplo de esto en el documento WO 94/00500.

Polímeros de propileno/ α -olefina

5 Las reacciones de silanización y/o curado anteriores se pueden usar para silanizar y/o curar otros polímeros basados en olefinas, además de los polímeros de etileno/ α -olefina. La silanización y curado, descritos antes, de polímeros de propileno/ α -olefina, que contienen al menos 50% en moles de propileno polimerizado, están dentro de la invención. Los polímeros base de polipropileno incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros BASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), y polímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloques de propileno- α -olefina, y otros copolímeros e interpolímeros de bloques basados en propileno, conocidos en la técnica.

En una realización preferida, el al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, tiene una viscosidad del fundido menor que 50.000 cP a 177°C (350°F).

15 En una realización preferida, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención, tienen una distribución de pesos moleculares menor que, o igual a 5, y preferiblemente menor que, o igual a 4. Más preferiblemente, los polímeros de propileno/ α -olefina tienen una distribución de pesos moleculares de 1,5 a 3,5, y más preferiblemente de 2 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 5 están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria.

20 Los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano son interpolímeros de propileno y al menos un comonómero adecuado. Los comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan 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 sustituido con halógeno, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno), y mezclas de los mismos. Típica y preferiblemente, el comonómero es un C₂ o una α -olefina 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.

30 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, medido por DSC. Preferiblemente, estos polímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Dichos valores individuales y subintervalos están descritos en la presente memoria.

35 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, basado en 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, basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

40 En otra realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los 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 subintervalos de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³, están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria.

45 En una realización, los polímeros de propileno/ α -olefina usados en la preparación de los polímeros injertados con silano de la invención tienen una viscosidad del fundido menor que 50.000 cP, y preferiblemente de 250 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y subintervalos de 250 cP a 50.000 cP están incluidos y descritos en la presente memoria. La viscosidad del fundido se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F). Preferiblemente, la viscosidad del fundido es de 500 cP a 20.000 cP, y más preferiblemente de 1.000 cP a 10.000 cP.

50 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 medio numérico 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 subintervalos de 3.000 a 35.000 están incluidos y descritos en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad de "g/mol".

55 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 medio ponderado 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 subintervalos de 6.000 a 70.000 están incluidos y descritos en la presente memoria.

Mezclas de poliolefinas silanizadas

La mezcla de dos o más poliolefinas se somete a silanización y/o curado, usando los silanos y agentes de curado como se ha discutido antes.

5 El silano se puede hacer 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 reactor. Las temperaturas del procedimiento a las que tiene lugar la reacción (injertado del silano) típicamente son entre 150°C y 260°C, preferiblemente entre 200°C y 235°C, dependiendo del tiempo de permanencia y la semivida del iniciador. La reacción de injertado se debe llevar a cabo en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal de polímero y minimicen las reacciones secundarias.

10 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 polímeros de propileno/ α -olefina adecuados incluyen, pero no se limitan a los descritos anteriormente.

Aditivos

15 Típicamente, los polímeros y resinas usados en la invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 y Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros típicamente se tratan con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos de fusión. Otros aditivos poliméricos incluyen, pero no se limitan a absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes de deslizamiento, retardantes de fuego, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloques.

20

Composiciones adhesivas

25 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 han descrito antes, se pueden preparar por técnicas convencionales, tales como mezclamiento en estado fundido de los constituyentes de la formulación en un dispositivo de mezcla, con o sin catalizadores de curado. Las composiciones adhesivas de la presente invención presentan mejor resistencia al calor en comparación con adhesivos termofusibles de calidad de envasado estándar, indicados para temperaturas de aplicación de 177°C (350°F), y también tienen viscosidades que son factibles a temperaturas de aplicación menores de 149°C (300°F).

30 La viscosidad de las composiciones adhesivas dependerá de la aplicación de uso final. Para los adhesivos de cajas de cartón y sellado, son típicas viscosidades en el intervalo de 500-1500 cP a 177°C (350°F).

35 Las composiciones adhesivas se caracterizan además por tener densidades bajas factibles para procedimientos de reciclado y nuevo batido de pasta papelera. Los adhesivos presentan una excelente resistencia al calor, teniendo valores de temperatura de fallo de adherencia por despegado (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 presentan excelente flexibilidad a temperaturas frías. Esta combinación de propiedades hace que estos adhesivos sean adecuados para adhesivos de envasado de aplicación a baja temperatura, así como adhesivos de envasado de uso general.

40 Los polímeros injertados con silano o mezclas, como se ha discutido antes, preferiblemente estarán presentes en cantidades de 20 por ciento a 65 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación de adhesivo. Todos los valores individuales y subintervalos desde 20 por ciento a 65 por ciento están incluidos en la presente memoria y están descritos en la presente memoria. Preferiblemente, los polímeros injertados con silano o mezclas 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.

45 Además, o de forma alternativa, los polímeros injertados con silano o mezclas se pueden combinar con los siguientes: (a) otros homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno, incluyendo, pero no limitado a polietileno de baja densidad, así como versiones injertadas y con maleato, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y acrilato de n-butilo, copolímeros de etileno y metacrilatos; (b) homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de propileno; (c) copolímeros de bloques de tipo caucho, incluyendo los que tienen la configuración general de tribloques A-B-A, multibloques A-B-A-B-A-B, dibloques A-B y copolímeros de bloques radiales; y (d) otros polímeros basados en olefina. 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. n° 5.917.100; 5.750.813 y 6.107.530. Los polímeros adicionales se pueden usar 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 o aplicaciones deseadas del adhesivo final.

55

ES 2 508 140 T3

En una realización, una composición adhesiva 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 del fundido menor que 50.000 cP (a 350°F (177°C)), una distribución de pesos moleculares mayor que 1, y menor que o igual a 3,5, y una densidad de 0,855 a 0,895 g/cm³;

5 b) de 10 por ciento a 60 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos una resina de pegajosidad; 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:

10 (a) 25-100 por ciento 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, una viscosidad del fundido 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 de pegajosidad;

15 (c) 0-35 por ciento en peso en el adhesivo, de al menos una cera, que preferiblemente se selecciona de cera parafínica, cera cristalina, o una cera preparada a partir de un metaloceno o catalizador de geometría restringida y que tiene una densidad de 0,885 a 0,97 g/cm³, y una viscosidad del fundido a 350°F (177°C) de 10 a 2.000 cP, o combinaciones de los mismos.

20 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 polímeros injertados con silano están presentes en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición contiene además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición.

25 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 polímeros injertados con silano están presentes en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el 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

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

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

35 En otra realización, la invención proporciona 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 de pegajosidad, y/o al menos un aceite y/o al menos una cera.

40 Las ceras útiles en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a ceras parafínicas, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular, de alta densidad, ceras térmicamente degradadas, ceras de polietileno subproductos, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas tales como ceras de hidroxí-estearamida y ceras de amidas grasas. Es habitual usar en la técnica la terminología "ceras sintéticas de alto punto de fusión" para incluir ceras de polietileno de bajo peso molecular, de alta densidad, ceras de polietileno subproductos y ceras de Fischer-Tropsch. Las ceras adecuadas también incluyen las descritas en las patentes de EE.UU. n° 6.335.410; 6.054.544 y 6.723.810.

45 Las resinas de pegajosidad de ejemplo incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonias y versiones hidrogenadas; y mezclas de los mismos. Las resinas de pegajosidad que tienen un punto de reblandecimiento por el método de anillo y bola de 70°C a 150°C, tendrán típicamente una viscosidad a 177°C (350°F), medida usando un viscosímetro Brookfield, no superior a 3000 centipoise. Los ejemplos útiles incluyen Eastotac® H-100, H-115 y H-130, y H-142 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas del petróleo, cicloalifáticas, parcialmente hidrogenadas, con puntos de reblandecimiento de 100°C, 115°C y 130°C y 142°C, respectivamente. Las resinas están disponibles en calidad E, calidad R, calidad L y calidad W, que indican distintos niveles de hidrogenación, siendo la E la menos hidrogenada y siendo la W la más hidrogenada.

Otras resinas de pegajosidad útiles incluyen Escorez® 5300, 5637 y 5400, resinas hidrocarbonadas del petróleo,

cicloalifáticas, parcialmente hidrogenadas, y Escorez® 5600, una resina hidrocarbonada del petróleo modificada aromática, parcialmente hidrogenada. Todas estas resinas están disponibles en ExxonMobil Chemical Co., en Houston, Texas. Otras resinas de pegajosidad incluyen Wingtack® Extra, que es una resina hidrocarbonada del petróleo aromática, alifática, disponible en Goodyear Chemical Co., en Akron, Ohio; Herculite® 2100, una resina hidrocarbonada del petróleo cicloalifática, parcialmente hidrogenada; y Zonatac® 105 y 501 Lite, que son resinas de terpeno estirenado hechas a partir de d-limoneno y disponibles en Arizona Chemical Co., en Panama City, Florida.

Se pueden añadir estabilizantes y antioxidantes para proteger al adhesivo frente a la degradación causada por reacciones con oxígeno, que son inducidas por cosas tales como calor, luz o catalizador residual de las materias primas. La disminución de la temperatura de aplicación, como en la presente invención, también ayuda a reducir la degradación. Dichos antioxidantes están disponibles en el comercio en Ciba-Geigy situado en Hawthorn, N.Y., e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076, que son antioxidantes fenólicos con impedimento estérico. Estos son antioxidantes primarios que actúan como depuradores de radicales libres, y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes tales como antioxidantes fosfitos, como Irgafos® 168, disponible en Ciba-Geigy. Los antioxidantes fosfitos se consideran antioxidantes secundarios, que en general no se usan solos, y se usan principalmente como agentes de descomposición de peróxido. Otros antioxidantes disponibles incluyen, pero no se limitan a Cyanox® LTDP, disponible en Cytec Industries en Stamford, Conn., y Ethanox® 1330, disponible en Albemarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Están disponibles muchos otros antioxidantes para usar por sí mismos, o en combinación con otros de dichos antioxidantes. Cuando se usa, el antioxidante típicamente está presente en cantidades menores de 0,5 por ciento en peso, preferiblemente menos de 0,2 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación de adhesivo.

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

Las formulaciones de adhesivos también pueden contener uno o más catalizadores de reticulación, como se ha discutido antes.

Los adhesivos se pueden preparar por procedimientos de mezclamiento en estado fundido habituales. En particular, el polímero injertado con silano o mezcla, el o los agentes de pegajosidad y otros componentes se pueden mezclar en estado fundido bajo una capa de gas inerte, hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Cualquier método de mezclamiento que produce una mezcla homogénea, sin degradar los componentes del adhesivo, es satisfactorio, tal como un recipiente equipado con un agitador, y un mecanismo de calentamiento opcional. El mezclamiento 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 que se van a mezclar.

Además, los componentes de una formulación adhesiva se pueden añadir a una máquina de revestimiento por extrusión para la aplicación al sustrato. Los adhesivos se pueden proporcionar en formas tales como pelets, cojines, o cualquier otra configuración deseada.

Los adhesivos idealmente son adecuados para usar en la industria del envasado para el sellado de envases y cajas de cartón y para la formación de bandejas. Estos envases se pueden fabricar a partir de materiales tales como kraft virgen y reciclado, kraft de alta y baja densidad, aglomerado y diferentes tipos de kraft y aglomerado tratado y revestido, y versiones corrugadas de estos materiales. Estos adhesivos también pueden unir materiales compuestos, tales como los tipos de envases usados para el envasado de bebidas alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir aglomerado laminado con una lámina de aluminio, que además se lamina con materiales en película, tales como polietileno, Mylar™, polipropileno, poli(cloruro de vinilideno), etileno-acetato de vinilo y otros tipos diferentes de películas. Dichos materiales en película también se pueden unir directamente al aglomerado o kraft en ausencia de papel de aluminio. Un experto en la técnica reconocería que las formulaciones de adhesivos de la invención se pueden usar con una variedad de sustratos usados en la industria del envasado.

Los adhesivos también se pueden usar en una variedad de aplicaciones, incluyendo, pero no limitado a sellado de envases y cajas de cartón, automoción, artes gráficas, telas no tejidas, ensamblaje de paneles, cintas adhesivas de alto rendimiento, HMA para carpintería, adhesivos termofusibles de contacto, revestimientos de cartón, tintas, productos para el cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cintas adhesivas para alfombras, adhesivos para carpintería y adhesivos para recubrimiento de perfiles.

Otras aplicaciones basadas en polímeros injertados con silano y mezclas

Los polímeros injertados con silano o mezclas se pueden mezclar con uno o más polímeros termoplásticos o termoendurecibles, y usar en otras aplicaciones.

Los polímeros termoplásticos incluyen resinas naturales o sintéticas, tales como, por ejemplo, copolímeros de bloques de estireno, cauchos, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE),

5 polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-ácido carboxílico (EAA), copolímeros etileno y acrilato, polibutileno, polibutadieno, náilon, policarbonatos, poliésteres, polipropileno, interpolímeros de etileno-propileno tales como caucho de etileno-propileno, cauchos de etileno-propileno-monomero diénico, polietileno clorado, vulcanizados termoplásticos, polímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA), interpolímeros de etileno y estireno (ESI), poliuretanos, así como polímeros de olefina modificados con injerto, y combinaciones de dos o más de estos polímeros.

Las composiciones mezcla de la presente invención se pueden usar en una variedad de aplicaciones incluyendo termoformado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y sobremoldeado, calandrado, procedimientos de formación de fibras, alambres y cables, revestimientos por extrusión y dispersiones.

10 Los auxiliares de procesamiento, que también se denominan plastificantes, también se pueden incluir en cualquiera de los componentes individuales de la mezcla o añadir a la mezcla final. Estos incluyen, pero no se limitan a ftalatos, tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado del petróleo, y resinas líquidas de colofonias o materias primas del petróleo. Las clases de aceites de ejemplo útiles como auxiliares de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite Kaydol™ (disponible en y una marca registrada de Witco) y aceite nafténico Shellflex™ 371 (disponible en y una marca registrada de Shell Oil Company). Otro aceite adecuado es el aceite Tuflo™ (disponible en y una marca registrada de Lyondell).

20 Los polímeros injertados con silano de la presente invención también se pueden usar para potenciar la adherencia del polímero en los adhesivos termofusibles, sistemas de laminación y revestimiento por extrusión, cuando se usan como un componente de la mezcla.

25 Otra ventaja más de los polímeros injertados con silano de la presente invención, es que sus bajas cristalinidades permiten que sean cargados con niveles altos de cargas (por ejemplo, talco, negro de carbón, sílice, hidróxido magnésico, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, etc.) y/u otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010, un compuesto fenólico con impedimento estérico; Irgafos 168, un fosfito; etc.), aditivos de adherencia (por ejemplo, poliisobutileno), aditivos antibloques, colorantes, pigmentos, ceras, agentes de nucleación, aceites diluyentes, retardantes de llama y agentes de pegajosidad. La cantidad de carga que se puede incorporar en el polímero injertado con silano está limitada solo por la estructura molecular de la composición que contiene la carga, y/o la medida en la que la carga no interfiere con las otras mejoras aportadas por el polímero. Se pueden alcanzar niveles de sólidos de 70 por ciento en peso, 80 por ciento en peso, o más, basado en el peso combinado de la composición y la carga. Esta alta capacidad de carga es particularmente útil en aplicaciones de mezclas madre, por ejemplo, usando una cantidad relativamente pequeña de polímero para introducir una o más cargas y/o aditivos en una cantidad mucho mayor de una composición.

Definiciones

35 Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor más bajo al valor más alto, en incrementos de una unidad, con la condición de que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor más bajo y valor más alto. Como un ejemplo, si se expone que una propiedad de composición, física o mecánica, tal como por ejemplo el peso molecular, viscosidad, índice de fluidez, etc. es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y los subintervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200 etc., están citados expresamente en esta memoria descriptiva. Para intervalos que contienen valores que son menores que uno, o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), una unidad se considera que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea adecuado. Para intervalos que contienen números menores que 10 (por ejemplo, de 1 a 5), una unidad se considera típicamente que es 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto citados, se considera que están expresamente expuestos en esta solicitud. Se han citado intervalos numéricos, como se ha discutido en la presente memoria, en referencia a la viscosidad del fundido, índice de fluidez, peso molecular medio numérico, peso molecular medio ponderado, distribución de pesos moleculares, diferentes temperaturas (T_m , T_c), porcentaje de cristalinidad, cantidad de silano, cantidad de iniciador, cantidad de catalizador de curado, relación de silano:iniciador, porcentaje de comonomero, cantidad de silano injertado, relación de vinilos terminales a insaturaciones, densidad y otras propiedades.

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

55 Las expresiones "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan en la presente memoria, significan una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible. Dicha mezcla puede tener o no fases separadas. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinado por espectroscopía electrónica de transmisión.

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros sean de igual o diferente tipo. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el

término homopolímero, usado normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, y el término interpolímero como se define en lo sucesivo. Las expresiones “polímero de etileno/ α -olefina” y “polímero de propileno/ α -olefina” son indicativos de interpolímeros como se describe más adelante.

5 El término “interpolímero”, como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Por lo tanto, el término genérico interpolímero incluyen copolímeros, usados normalmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión “polímero de etileno/ α -olefina”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene 50 por ciento o más de monómeros de etileno polimerizados.

10 La expresión “polímero de propileno/ α -olefina”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene 50 por ciento o más de monómeros de propileno polimerizados.

15 La expresión “injertado con silano”, como se usa en la presente memoria, se refiere a la unión química de restos que contienen silano, derivados de uno o más agentes de silano, a la cadena principal de una estructura polimérica. Dichos restos pueden estar unidos dentro de la estructura polimérica (como grupos colgantes), o unidos a un extremo de la estructura del polímero, y uno o más restos de silano pueden estar unidos entre sí en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, este término también incluye cantidades minoritarias de restos de silano que conectan dos o más cadenas poliméricas mediante una reacción de reticulación, antes de cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado.

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

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

25 Entre los interpolímeros de etileno lineales ramificados de forma homogénea están los polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramas de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero, y que están distribuidas de forma homogénea, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales ramificados de forma homogénea carecen de ramificaciones de cadenas largas, tal como es el caso para los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad, hechos usando procedimientos de polimerización de distribución uniforme de ramificaciones como describe, por ejemplo, Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales ramificados de forma homogénea incluyen los polímeros TAFMER™ suministrados por la Mitsui Chemical Company y los polímeros EXACT™ suministrados por la ExxonMobil Chemical Company.

35 Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU. nº 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son aquellos en los que el comonómero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada, y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonómero dentro del interpolímero.

40 Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno ramificados de forma homogénea que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramas de cadena larga tienen la misma distribución de comonómero que la cadena principal de polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal de polímero. “Sustancialmente lineal”, típicamente es en referencia a un polímero que está sustituido, como media, con 0,01 ramas de cadena larga por 1000 carbonos totales (incluyendo los carbonos tanto de la cadena principal como de las ramas) a 3 ramas de cadena larga por 1000 carbonos totales.

Algunos polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramas de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 rama de cadena larga por 1000 carbonos totales, más preferiblemente de 0,05 ramas de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 rama de cadena larga por 1000 carbonos totales, y en especial de 0,3 ramas de cadena larga por 1000 carbonos totales a 1 rama de cadena larga por 1000 carbonos totales.

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

55 Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno ramificados de forma homogénea. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno lineales ramificados de forma homogénea convencionales, descritos por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992, y además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales polimerizados con catalizadores de Ziegler-Natta heterogéneos convencionales (por ejemplo, polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno

lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE) hechos, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al., en la patente de EE.UU. 4.076.698); ni tampoco están en la misma clase que los polietilenos muy ramificados, iniciados por radicales libres, a alta presión, tales como por ejemplo el polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).

- 5 Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, ramificados de forma homogénea, útiles en la invención tienen una procesabilidad excelente, incluso aunque tienen una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación de índices de fluidez (I_{10}/I_2) según la norma ASTM D-1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variar ampliamente; y esencialmente de forma independiente de la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n o MWD). Este comportamiento sorprendente es completamente contrario al de los interpolímeros de etileno lineales ramificados de forma homogénea
10 convencionales, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992, y los interpolímeros de polietileno lineales polimerizados con catalizadores de Ziegler-Natta convencionales ramificados de forma heterogénea, 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 sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (estén ramificados de forma homogénea o heterogénea) tienen propiedades reológicas, tales como que
15 cuando la distribución de pesos moleculares aumenta, también aumenta el valor de I_{10}/I_2 .

La "cadena principal" se refiere a una molécula discreta, y "polímero" o "polímero en masa" se refiere, en el sentido convencional, al polímero formado en un reactor.

- 20 Las "ramificaciones de cadena larga (LCB)" se pueden determinar por técnicas convencionales conocidas en la industria, tales como espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C), usando, por ejemplo, el método de Randall (*Rev. Micromole. Chem. Phys.*, C29 (2&3), p. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeabilidad en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS), y la cromatografía de permeabilidad en gel, acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramas de cadena larga, y las teorías subyacentes, está bien documentado en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. and Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301(1949) y Rudin, A.,
25 *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112.

A diferencia del "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramas de cadena larga medibles o demostrables, es decir, típicamente el polímero está sustituido con una media menor que 0,01 ramas de cadena larga por 1000 carbonos totales.

30 Mediciones

- La viscosidad del fundido se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento, usando un viscosímetro Brookfield Laboratories DVII+ y cámaras de muestra de aluminio desechables. El husillo usado, en general, es un husillo para material termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se vierte en la cámara, que a su vez se inserta en un dispositivo Brookfield Thermosel y se
35 bloquea en el sitio. La cámara de muestra tiene una muesca en la parte inferior que encaja en la parte inferior del Brookfield Thermosel para asegurar que no se deja que la cámara gire cuando se inserta el husillo y se hace girar. La muestra se calienta hasta la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida está aproximadamente 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 husillo se sumerge en la cámara de muestra. Se continúa bajando hasta que las abrazaderas del viscosímetro se alinean con el Thermosel. El viscosímetro se enciende y se ajusta para que funcione a una velocidad de cizalladura que conduce a una lectura del momento de torsión en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 min o hasta que los valores se estabilizan, momento en el que se registra una lectura final.

- 45 Los pesos moleculares medios y las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste en un dispositivo de Polymer Laboratories modelo PL-210 o un dispositivo de Polymer Laboratories modelo PL-220. La columna y el carrusel de compartimentos se hacen trabajar a 140°C para los polímeros basados en polietileno. Las columnas son tres columnas de Polymer Laboratories Mixed-B de 10 μm . El disolvente es el 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan en una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene
50 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 h a 160°C. El volumen de inyección es 100 μl y el caudal es 1,0 ml/min. La calibración del ajuste de la columna de GPC se lleva a cabo con patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha, adquiridos en Polymer Laboratories (Reino Unido). Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en peso moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6,621 (1968)):

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

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

Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se llevaron a cabo usando el software Viscotek TriSEC

versión 3.0. Los pesos moleculares de los polímeros basados de polipropileno se pueden determinar usando las relaciones de Mark-Houwink según la norma ASTM D6474.9714-1, donde para el poliestireno $a = 0,702$ y $\log K = -3,9$, y para el polipropileno, $a = 0,725$ y $\log K = -3,721$. Para las muestras basadas en polipropileno, la columna y los compartimentos del carrusel se hacen trabajar a 160°C .

5 Por el término "MI" se entiende el índice de fluidez, I_2 , en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238, condiciones de $190^{\circ}\text{C}/2,16$ kg para los polímeros base de polietileno (condiciones de $230^{\circ}\text{C}/2,16$ kg para los polímeros base de polipropileno). Los índices de fluidez también se determinan a partir de la viscosidad Brookfield como se describe en las patentes de EE.UU. nº 6.335.410; 6.054.544; 6.723.810.

10 La notación " I_{10} " se refiere al índice de fluidez en g/10 min, medido por método ASTM D-1238, en condiciones de $190^{\circ}\text{C}/10$ kg.

15 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se usa para medir la cristalinidad en muestras basadas en polietileno (PE) y muestras basadas en polipropileno (PP). Se presiona una muestra en una película fina a una temperatura de 190°C . Se pesa una muestra de película de aproximadamente 5 a 8 mg y se pone en un platillo de DSC. La atapa se aprieta sobre el platillo para asegurar una atmósfera cerrada. El platillo de muestra se pone en una celda del DSC, y después se calienta a una velocidad de aproximadamente $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a una temperatura de 180°C para el PE (230°C para el PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante 3 min. Después la muestra se enfría a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a -60°C para el PE (-40°C para el PP), y se mantiene a esta temperatura de forma isotérmica durante 3 min. La muestra después se calienta a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta fusión completa (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la curva del segundo calentamiento, entre un calor de fusión teórico de 292 J/g para el PE (165 J/g) para el PP, y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % de cristalinidad = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (para PE)).

20 Salvo que se exponga otra cosa, el o los puntos de fusión (T_m) de cada muestra de interpolímero (polímero base, polímero injertado con silano y polímero injertado con silano curado) se determinan a partir de la curva del segundo calentamiento por DSC, como se ha descrito antes. La temperatura de cristalización (T_c) se mide a partir de la curva del primer enfriamiento.

25 La densidad se mide según la norma ASTM D-792. La densidad medida era una "densidad rápida" que significa que la densidad se determinó después de 1 h desde el tiempo de moldeo.

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

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) - Grupo final

30 El análisis por RMN ^1H 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 era una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron por calentamiento y mezclado vorticial del tubo y su contenido a 110°C . Los datos se recogieron usando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus 400 MHz. Los parámetros de adquisición usados para el experimento Presat incluyen una amplitud de pulsos de $30 \mu\text{s}$, 200 transiciones por fichero de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 s, una amplitud espectral de 10.000 Hz, un tamaño de fichero de los datos de medición de 32 K, valor establecido de temperatura 110°C , tiempo de retardo D1 4,40 s, Satdly de 4,0 s y Satpwr de 16.

35 La relación de los grupos vinilo terminales respecto a la suma de todas las insaturaciones, R_v , se define más adelante. Como se ha mencionado antes, R_v se puede determinar usando espectroscopía de RMN ^1H , o si esta no es determinante, por espectroscopía de RMN ^{13}C , en condiciones donde la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos que contribuyen en la muestra. El valor de R_v se define como:

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

40 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 los grupos vinilideno, cis y trans en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente.

Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier [FTIR]

45 La cantidad de silano en copolímeros de etileno/octeno aleatorios injertados con viniltrietoxisilano (VTES) se determinó por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para otros polímeros y agentes de silanización, un experto en la técnica puede llevar a cabo las calibraciones adecuadas para determinar el contenido de silano a partir de FTIR.

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

ES 2 508 140 T3

5 grosor en una prensa hidráulica mediante calentamiento con presión baja (contacto) a 75°C durante 2 min y presión alta de 140 mPa (20.000 psi) durante 1 min. La muestra se retiró de la prensa y se enfrió a temperatura ambiente. Después, la muestra se puso en un soporte de película y se puso en un horno con vacío a 50°C durante 1 h. Los espectros de FTIR se recogieron después de estar la muestra en el horno durante 1 h y después de mantener la muestra durante 24 h a temperatura ambiente. En relación con los espectros de FTIR, se recogieron 64 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹ en absorbancia. Se calculó la absorbancia neta de los siguientes dos picos usando una tangente base a los dos mínimos indicados.

1105 cm ⁻¹ (Si-O)	1153 - 993 cm ⁻¹
2023 cm ⁻¹ (espesor)	1955 - 2114 cm ⁻¹

10 Los espectros se recogieron después de 1 h en el horno y de nuevo después de 24 h a temperatura ambiente (el envejecimiento en horno inicial eliminará 95 por ciento del silano no injertado). El porcentaje de viniltrietilsilano (% VTES) se determina por la relación del pico a 1105 cm⁻¹ respecto al pico a 2023 cm⁻¹. Este valor de relación se usa en la siguiente ecuación para determinar el porcentaje de VTES.

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

15 **Análisis mecánico**

Las probetas de microtracción se estiraron a 12,7 cm (5") min en un bastidor de tracción Instron modelo 1125, según la norma ASTM D-1708. Las probetas se mantuvieron con mordazas accionadas con aire a 0,42 mPa (60 psi) y se controlaron usando una celda de carga calibrada de 453,6 kg (1000 lb). El ensayo se llevó a cabo en un intervalo a escala completa de 9,1 kg (20 lb).

20 Los datos de espectroscopía dinámico-mecánica (DMS) de estado sólido se obtuvieron en un modo de torsión en un Rheometrics (ahora TA) ARES de -100°C a ~180°C en etapas de 5°C a 1 rad/s con purga de nitrógeno.

25 Los datos del analizador termomecánico (TMA) se obtuvieron en muestras fundidas presionadas a 190°C, que se enfriaron al aire a temperatura ambiente. Las muestras eran de al menos aproximadamente 0,2 mm (8 mil) de espesor. La fuerza de la sonda típica usada era 1 N (102 gf). Esta fuerza de la sonda se aplicó continuamente. El diámetro de la sonda era 1,0 mm (40 mil). La muestra se calentó a una velocidad de 5°C/min en nitrógeno.

Despegados en horno programado (100 g) y cizalladuras en horno programado (500 g) (PAFT y SAFT)

30 Cada muestra se aplicó como revestimiento sobre papel Kraft de forma manual usando cuñas o varillas de vidrio. El revestimiento resultante es una banda de 2,5 cm (1 pulgada) de ancho, de 0,2 a 0,25 mm (8-10 mils) o (0,008 a 0,010 pulgadas) de espesor. Las uniones del adhesivo se curaron a 25°C, 54 por ciento de humedad relativa (HR) y se ensayaron a las 8, 24, 48, 72, 96, 144, 192, 336 y 500 horas.

La PAFT y SAFT se determinaron poniendo las muestras en un horno programado con pesos de 100 g para el modo de despegado (PAFT) y pesos de 500 g para el modo de cizalladura (SAFT), aumentando la temperatura desde 25°C a 175°C a una velocidad de 25°C/h según la norma ASTM D-4498. El horno registra automáticamente la temperatura a la cual las muestras fallan. El resultado dado es la media de la temperatura de fallo de 4 a 5 uniones.

35 **Ensayo de desgarro de la fibra**

40 El desgarro de la fibra se llevó a cabo en un recipiente Inland de cartón corrugado de "alto rendimiento", de contenido 100 por cien virgen, n° 58. El porcentaje de desgarro de fibras del cartón de papel corrugado se lleva a cabo según métodos de ensayo de la industria convencionales. El adhesivo se calienta a 177°C (350°F) y se aplica sobre el cartón cortado en láminas rectangulares de 25 x 76 mm (1 x 3 pulgadas), con el acanalado del corrugado en la dirección longitudinal. El adhesivo que se va a ensayar se aplica, en la dirección longitudinal, como una tira de aproximadamente 5 mm (0,2 pulgadas) de ancho, y se puede arrastrar hacia abajo con una espátula o aplicador de material termofusible. Después se aplica una segunda tira en 2 s y se mantiene, con presión moderada, durante 5 s para el laminado.

45 Las muestras se curaron durante 24 h a temperatura ambiente y 54% de HR (humedad relativa), y en otro caso, se curaron durante 72 h a temperatura ambiente y 54% de HR. Las uniones curadas durante 24 h a temperatura ambiente y 54% de HR, después se separaron a la 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 h a temperatura ambiente y 54% de HR, se separaron a una temperatura de ensayo de 71,1°C (60°F). Con el fin de desgarrar la unión a la temperatura de ensayo, la unión se ensayó inmediatamente después de terminar el periodo de acondicionamiento. La unión se desgarró insertando la hoja de una espátula bajo una esquina para doblar la esquina. La unión después se puso sobre una superficie horizontal, con el lado con la esquina doblada hacia arriba. La esquina doblada se agarró con la mano, y se desgarró la unión. Con la lámina mantenida tan cerca como sea posible de la fuente de calentamiento o enfriamiento con el fin de mantener la temperatura de acondicionamiento, se tira manualmente de la esquina doblada tan rápidamente como es posible hasta aproximadamente un ángulo de 45 a 90 grados con respecto a cada eje longitudinal de la

lámina para desgarrar la unión del adhesivo. El porcentaje de fibra desgarrada se calcula (desgarro de fibra o FT) en incrementos de 25 por ciento; es decir, 0%, 25%, 50%, 75% y 100%. Salvo que se exponga otra cosa, el ensayo de FT normalmente se repite en 5 muestras repetidas, y se da la media de estos 5 experimentos.

Preparación de la muestra de adhesivos termofusibles o sensibles a la presión

- 5 Se mezclaron entre sí el agente de pegajosidad, aceite y catalizador a 150°C. Se añadió la resina (injertada con silano) a la mezcla y la composición final se mezcló hasta resultar una mezcla homogénea, suave. En general, los adhesivos de la invención se pueden preparar por procedimientos de mezcla en estado fundido convencionales. En particular, el(los) polímero(s), agente(s) de pegajosidad y plastificante(s) o cera(s) opcionales se pueden mezclar en estado fundido a una temperatura elevada (de 150°C a 200°C), bajo una capa de gas inerte, hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Cualquiera método de mezclamiento que produzca una mezcla homogénea, sin degradar los componentes, es satisfactoria, tal como, mediante el uso de un recipiente calentado equipado con un agitador.
- 10

Procedimiento de ensayo de despegado

- 15 Los adhesivos se aplicaron como revestimiento en fundido caliente sobre película Mylar a 25 g/m² (gramos por metro cuadrado) y se acondicionaron a 25°C y 54% de HR. En los siguientes periodos de tiempo 48, 72, 96, 144, 216, 264 y 336 horas, se retiraron las tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho de la cámara de acondicionamiento, y se llevó a cabo el ensayo de despegado de acero inoxidable usando un protocolo de ensayo PSTC-1 a una velocidad de 30,5 cm (12")/min en un dispositivo de ensayo de despegado-deslizamiento I-Mass.

- 20 Los polímeros, composiciones y procedimientos de esta invención, y su uso, se describen de forma más detallada mediante los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos se proporcionan sólo con propósito de ilustrar la invención, y no deben considerarse limitantes del alcance de la invención.

Ejemplos

Injerto de silano de poliolefinas de alto índice de fluidez usando extrusión reactiva

- 25 Se injertaron con silano 3 copolímeros aleatorios de etileno/octano, EO1, EO2 y EO (200 MI), con las propiedades discutidas más adelante. La relación de silano a peróxido en la mezcla madre líquida variaba de 55:1 a 333:1. La mezcla madre de resina y silano/peróxido se alimentó a la extrusora en un determinado % en peso de la mezcla madre. Los copolímeros tanto EO1 como EO2 se estabilizaron con Irganox™ 1010, disponible en Ciba Specialty Chemicals.

- 30 EO1 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con las siguientes propiedades: densidad de 0,87 g/cc, viscosidad del fundido de 8.200 cP a 177°C (350°F), un índice de fluidez aparente (I₂) de 1000 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 16.

EO2 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad del fundido de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fluidez aparente (I₂) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

- 35 EO (200 MI) es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,870 g/cc, y un índice de fluidez aparente (I₂) de 200 g/10 min a 190°C/2,16 kg.

El índice de fluidez (aparente) se calculó a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410):

$$I_2 (190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}) = 3,6126 [10^{(\log(\eta)-6,6928)/-1,1363}] - 9,3185,$$

donde η = viscosidad del fundido en cP, a 177°C (350°F).

Procedimiento representativo

- 40 El copolímero EO1 y una mezcla madre líquida de silano/peróxido que contenía 10% en peso de vinyltrietoxisilano (VTBS, 0,395 kg (0,87 lb)) y 600 ppm de Trignox®101 (2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil-peroxi)hexano, 4,1g) se añadieron simultáneamente a la garganta de alimentación de una extrusora continua de dos tornillos corrotatorios (Werner & Pfleiderer-ZSK 30, con una extrusora de once secciones de barril). Cada sección del barril era de 90 mm de longitud, y las secciones del barril estaban apiladas longitudinalmente. Las temperaturas de las secciones del barril interiores 3-9 se fijaron a 235°C, y las temperaturas interiores variaban de 140°C a 235°C. Las secciones de barril 1, 2, 10 y 11 no se calentaron, pero las temperaturas de las secciones del barril 10 y 11 aumentaron por la transferencia de calor desde la resina fundida. El rendimiento total era 4,54 kg/h (10 lb/h), y la extrusora funcionaba a 300 RPM. El tiempo de permanencia de la resina a través de la extrusora era alrededor de 1-4 min. La mezcla se extruyó continuamente a través de una hilera de estirado, se inactivó en un peletizador bajo agua, y se cortó en pelets. La temperatura del agua de los pelets se mantuvo por debajo de 23°C para facilitar la formación de pelets y prevenir la aglomeración de pelets. Durante la extrusión, se separó una parte del silano sin reaccionar (aproximadamente 225 g) de la extrusora a través de una ventilación con vacío, fijado a -635 mm/Hg (-25 pulgadas de Hg), situada en la sección 9 del barril, que estaba situada cerca del extremo de la extrusora.
- 50

5 El porcentaje en peso de silano dentro del extruido se determinó a partir del flujo másico de la resina y el caudal volumétrico de la mezcla madre de silano/peróxido, que se convertía en caudal de masa basándose en una calibración. Una muestra de pelets terminados, después de extrusión se conformó en una película, y después se examinó por el método de FTIR para determinar la cantidad inicial de silano presente en la resina. Después, la película se acondicionó en un horno con vacío, a una temperatura elevada de 50°C, durante al menos 1 h, para evaporar el silano residual no unido. La medición de FTIR se repitió en la muestra de película acondicionada para obtener el nivel de silano injertado final en el polímero. El porcentaje de silano injertado se determinó por FTIR.

10 Para este procedimiento de FTIR, el nivel absoluto de injertado de silano se mide en un patrón de material de referencia correspondiente por activación de neutrones. Después el mismo material de referencia se mide por FTIR, y el máximo a la frecuencia de injertado del silano se correlaciona con el valor absoluto obtenido por el método de activación de neutrones. Se genera una curva de calibración para la absorbancia de FTIR frente al nivel de injerto real para el tipo específico de patrón de polímero. Después las muestras injertadas se examinan por FTIR, y se calculan los valores de silano injertado basándose en una ecuación de correlación establecida para el patrón.

15 La tabla 1 proporciona un resumen de los porcentajes en peso de los siguiente: silano añadido a la extrusora, silano que queda dentro del extruido y silano injertado en la resina. El peso del silano y peróxido se basa cada uno en el peso total de la composición reactiva (resina base (o formulación de resina) más silano más peróxido). La tabla 2 proporciona resultados de injertado adicionales, y también proporciona resultados de injertado para copolímero de etileno/1-octeno aleatorio de índice de fluidez más alto (índice de fluidez 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 ha descrito antes. Como puede verse en la tabla 2, para una cantidad de silano de 10,5% en peso, 1000 ppm de peróxido proporcionaban las mayores eficacias de injertado.

20

Tabla 1: resumen de los resultados de injertado

Muestra nº	Resina base	Si injertado % en peso	Si no unido después de extrusión % en peso	Si total, que queda en el extruido % en peso	Eficacia de injertado de Si %	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 adicionales de injertado

Muestra n°	Resina base	Si injertado % en peso	Eficacia de injertado de Si %	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% EO2 y 70% EO (200 MI)	5,82	55,4	10,5	1.000

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

5 Ensayo de curado y mecánico de poliolefinas injertadas con silano

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

10 Dos copolímeros EO de alto flujo, injertados con silano (muestras 4 y 10) se curaron en presencia de agua, con dilaurato de di-butilestaño como activador. La resina injertada con silano se almacenó en una bolsa de aluminio sellada. La resina injertada con silano y el dilaurato de di-butilestaño (ALDRICH 95%) se mezclaron en una cubeta Rheomix 3000 (310 ml/200 g) a 85°C. Antes de la adición de la resina, la cubeta Rheomix se precalentó a 85°C, y los rotores se pusieron en marcha a 70 rpm. La resina (200 g) se añadió inmediatamente a la cubeta. La resina se fundió y agitó por la rotación de los rotores durante 8 min, y después de este tiempo los rotores se detuvieron, se levantó el pistón y se añadió el dilaurato de di-butilestaño (0,17 ml). Se bajó el pistón, y los rotores se pusieron en marcha a 70 rpm. La mezcla se dejó mezclar durante 5 min adicionales. Después el polímero se retiró y se comprimió en una película Mylar, en una prensa a temperatura ambiente, para solidificar la muestra.

20 La muestra solidificada después se moldeó en dos placas de 12,7 cm x 12,7 cm (5"x 5"), 2,032 µm (80 mil) de espesor, usando una prensa de laminación. Después, las placas se colocaron en una bandeja con agua, que se había equilibrado térmicamente en un horno, calentado a 90°C. Las placas se trataron térmicamente (curaron) en agua, se equilibraron a una temperatura entre aproximadamente 84°C y 87°C, durante 17 horas. Las placas se secaron, y se recortaron probetas de microtracción de las placas usando un troquel.

25 Se prepararon y ensayaron las probetas de microtracción de las muestras curadas, al igual que de los polímeros base. Las probetas de microtracción recortadas con troquel se estiraron a 12,7 cm (5")/min en un bastidor de tracción Instron modelo 1125, según la norma ASTM D-1708. Las probetas se sujetaron con abrazaderas accionadas por aire a 0,42 MPa (60 psi) y se controlaron 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).

Las propiedades físicas de las resinas base, resinas injertadas (muestras 4 y 10) y resinas curadas respectivas se muestran en la Tabla 3.

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

	EO1	EO2	EO1-inj.-Si (muestra 10 - 2,24% en peso de Si injertado)	EO2-inj.-Si (muestra 4 - 4,29% en peso de Si injertado)	EO1 inj.-Si curado	EO2 inj.- Si curado
Densidad (g/cc)	0,8702	0,8738	0,8740	0,8803	NM	NM
Viscosidad a 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 (6,707 x 10 ⁻³ Pa·s)	14,367 (14367 x 10 ³ Pa·s)	No fundió	No 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})
% cristalinidad	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*
% materiales extraíbles con xileno	NM	NM	NM	NM	62,1	53,3

T_m = Temperatura de fusión

T_c = Temperatura de cristalización

% cristalinidad = porcentaje de cristalinidad

5 *análisis de GPC de la fracción soluble - las muestras de GPC se filtraron para eliminar los geles insolubles,

NM = No medido

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

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

Muestra	Resistencia media a la tracción (MPa) ((Psi))	Límite de elasticidad medio (MPa) ((Psi))	Alargamiento de rotura medio (%)	Módulo de Young medio (MPa) ((Psi))	Energía de rotura media (mN) ((in- lb))
EO1	1,58 (226)	1,10 (157)	89	8,92 (1274)	29,3 (1,8)
EO1-inj.-Si curado (2,24% en p de Si inj.)	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)
EO2-inj.-Si curado (4,29% en p de Si inj.)	3,70 (528)	2,17 (310)	314	15,4 (2193)	245,9 (15,1)

10 El injerto de silano dio como resultado un ligero aumento de la densidad y una pequeña disminución de la viscosidad. Además, se produjo muy poco cambio en la cristalinidad y en las temperaturas de fusión. Por otra parte, tras curar la resina injertada, tanto el módulo como el alargamiento de rotura, aumentaron significativamente. Además, la resina curada retuvo un alto módulo de almacenamiento a temperatura más elevada (mayor que

aproximadamente 80°C). Las propiedades mecánicas (tensión/deformación y módulo de almacenamiento G' según DMS) se ilustran 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 temperaturas mayores, antes de producirse una significativa penetración de la sonda.

5

Ensayos de adhesivos - Aplicaciones de sellado de envases y cajas de cartón

Las formulaciones de adhesivos para sellado de envases y cajas de cartón se muestran a continuación en la tabla 5. Estas formulaciones se ensayaron usando los siguientes ensayos, SAFT, PAFT y desgarramiento de fibra y viscosidad Brookfield. Todas las cantidades están en porcentaje en peso, basadas en el peso total de la composición.

10 La muestra "EO2-inj.-Si" 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 "EO1-inj.-Si" es el copolímero de etileno/1-cteno 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 ha descrito antes. Un copolímero EO2 no injertado sirvió de testigo. ESCOREZ 5637 es una resina pegajosa de ExxonMobil Chemical Co., y DABCO T-12 es un catalizador basado en estaño (para curado) fabricado por Air Products.

15

Tabla 5: Formulaciones de adhesivos

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
PX-100 Wax							25	25	25
EO2 (testigo)									40

20

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 de adhesivo se determinó midiendo la viscosidad del fundido (viscosidad Brookfield) de la formulación, a 177°C (350°F), a lo largo del tiempo. Los resultados de viscosidad también se muestran en las tablas 6A y 6B.

ES 2 508 140 T3

Tabla 6A: Resultados de adherencia

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3 Comp.
Viscosidad inicial a 177°C (350°F), cP	20.000	7.410	14.000	6.480	2.270	2.490	1.180	1.180	1.180
Viscosidad 4 h a 177°C (350°F), cP							1.260	1.340	1.160
Viscosidad 8 h a 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 8 h, °C (°F)					53,9 (129)	52,8 (127)			
SAFT 8 h, °C (°F)	80 (176)	71,1 (160)	75 (167)	68,9 (156)	59,4 (139)	60 (140)			
PAFT 24 h, °C (°F)					48,9 (120)	51,1 (124)	60 (140)	61,7 (143)	63,3 (146)
SAFT 24 h, °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 48 h, °C (°F)					53,9 (129)	52,8 (127)	61,1 (142)	60 (140)	
SAFT 48 h, °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)	

NOTA NF: no falló

Tabla 6A: Resultados de adherencia. Continuación.

Muestra	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3 Comp.
PAFT 72 h, °C(°F)					50,6 (123)	55 (131)	61,7 (143)	63,3 (146)	
SAFT 72 h, °C(°F)	117,8 (244)	75,6 (168)	75 (167)	69,4 (157)	60 (140)	62,2 (144)	102,8 (217)	115 (239)	
PAFT 96 h, °C(°F)							63,9 (147)	63,9 (147)	
SAFT 96 h, °C(°F)							107,8 (226)	108,9 (228)	
PAFT 144 h, °C(°F)					51,1 (124)	60 (140)			
SAFT 144 h, °C(°F)	NF	88,9 (192)	75,6 (168)	70 (158)	58,9 (138)	64,4 (149)			
PAFT 192 h, °C(°F)							65 (149)	64,4 (148)	
SAFT 192 h, °C(°F)							118,9 (246)	NF	
PAFT 336 h, °C(°F)					51,1 (124)	64,4 (148)			
SAFT 336 h, °C(°F)	NF	NF	75 (167)	70 (158)	60 (140)	75 (167)			
PAFT 500 h, °C(°F)									
SAFT 500 h, °C(°F)	NF	NF	75 (167)	70 (158)	59,4 (139)	80,6 (177)			
Uniones en Inland a las 24 h de curado							PORCENTAJE DE DESGARRO 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 (140°F)							100	100	100
Curado 72 h a 71,1°C (60°F)							0	0	0

NOTA: NF: no falló

Resumen de los resultados:

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

10 Las muestras sin catalizar no curaron, incluso después de 500 horas con 54% de HR. Las SAFT de todas las muestras curadas catalizadas aumentaron. En muchos casos se observó un aumento significativo. Las uniones en cartón corrugado Inland mostraron resultados de desgarro similares para los EO silanizados compuestos y el testigo sin silanizar. Al aumentar el catalizador de 0,2 por ciento a 0,5 por ciento, también aumentó ligeramente la velocidad

ES 2 508 140 T3

de curado, pero a expensas de la estabilidad térmica.

Ensayo de adhesivos - Formulaciones de adhesivos termofusibles/sensibles a la presión

Las formulaciones de adhesivos se muestran a continuación en la tabla 7.

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

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

5

El EO2-inj.-Si es el copolímero de etileno/1-octeno injertado con silano que contiene 4,29% en peso de injerto de silano, como se ha descrito antes. ESCOREZ 5637 es una resina pegajosa de ExxonMobil Chemical Co., y DABCO T-12 es un catalizador basado en estaño (para curado) fabricado por Air Products. CALSOL 5550 es un aceite nafténico fabricado por Calumet Lubricants.

10 Las formulaciones de adhesivos se examinaron usando un ensayo de cinta adhesiva sensible a la presión (PSTC-1) y un ensayo de SAFT. PSTC-1 corresponde a la norma ASTM D3330/D3330M-02 del método de ensayo estándar para la resistencia al despegado de cinta adhesiva sensible a la presión.

15 Se registraron los valores medios de despegado de tres despegados individuales. La resistencia al despegado de 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 indican en la tabla 8, a continuación.

Tabla 8: Resistencia al despegado de acero

Tiempo (h)	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.

Tabla 9: Resultados de SAFT

Tiempo (h)	C1 SAFT (°C)(°F)	C2 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 del ensayo de adherencia:

- 5 - El tipo de fallo para el ensayo de despegado PSTC-1 de la formulación C1, era de naturaleza cohesiva a lo largo de todo el período de ensayo.
- El tipo de fallo para el ensayo de despegado PSTC-1 de la formulación C2, era inicialmente cohesivo, y pasó a un efecto cremallera y de naturaleza adhesiva para el panel de acero inoxidable a las 48 horas del curado.
- 10 - Las viscosidades de estos materiales no se midieron, pero basándose en la formulación B-1, la formulación C2 debe tener aproximadamente la misma viscosidad (1.180 cP a 177°C (350°F) y la formulación C1 debe tener viscosidad ligeramente inferior.
- Parece que al usar un punto de fusión mayor, el agente de pegajosidad de mayor peso molecular (ESCOREZ 5637) daba como resultado un producto que curaba a menor velocidad, o que no curaba en la misma medida, y que no mantenía sus propiedades de sensibilidad a la presión tras el curado.
- 15 - Aunque la viscosidad de la formulación C1 se calculó que era aproximadamente 1.000 cP, a 177°C (350°F), tenía una resistencia al despegado de acero inoxidable notablemente alta y SAFT notablemente alta ($\geq 148,9^{\circ}\text{C}$ ($\geq 300^{\circ}\text{F}$)).
- La formulación C1 tenía un nivel relativamente bajo de pegajosidad de superficie, y daba una fuerza de despegado notablemente alta.
- La compatibilidad única de los polímeros de EO (etileno/octeno) permitiría modificaciones de los productos, por ejemplo, con estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

20 Análisis de grupos terminales

El análisis de grupos terminales determinado por RMN ¹H para el copolímero EO2, se muestra en la tabla 10.

EO2, como se ha discutido antes, es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad del fundido de 17.000 cP a 177°C (350°F), un índice de fluidez (I₂) de 500 g/10 min a 190°C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

25 Tabla 10: Resultados de RMN ¹H del copolímero EO2

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

Resultados de la adición de injerto de silano

- 30 Los resultados de injerto adicionales se muestran usando una resina base EO2, en la tabla 11, a continuación. Cada reacción de injertado tuvo lugar en una extrusora, con una velocidad del tornillo de 300-425 rpm, y una temperatura media (zonas 3-8) de 200-240°C. La velocidad de alimentación era de 2,27 a 4,54 kg/h (5-10 lb/h). Los polímeros injertados se trataron con vacío para retirar el silano libre (VTMS), y la cantidad de silano injertado se indica en la tabla 11.

Tabla 11: Resultados de injerto

Muestra n°	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
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

Las muestras 31-52 tienen las siguientes propiedades: a) una viscosidad del fundido a 177°C en el intervalo de 14.500 a 16.000 cP; b) una viscosidad del fundido a 190° en el intervalo de 10.900 a 12.300 cP; c) una densidad de 0,887 a 0,881 g/cc; d) un peso molecular medio numérico de 10.500 a 11.600 g/mol; e) un peso molecular medio ponderado 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 máximo (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.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende una mezcla, que comprende al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano y al menos un polímero de propileno/ α -olefina injertado con silano, y en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano tiene una viscosidad del fundido de 2.000 a 50.000 cP a 177°C (350°F), en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1 a 3,5 y una densidad de 0,86 a 0,90 g/cm³.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de al menos un silano representado por la fórmula (I):
- $$\text{CH}_2=\text{CR}-(\text{COO})_x(\text{C}_n\text{H}_{2n})_y\text{SiR}'_3 \quad (\text{I}).$$
- en donde, R es un átomo de hidrógeno o grupo metilo; x e y son 0 o 1, con la condición de que cuando x es 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, grupo ariloxi, grupo araloxi, grupo aciloxi alifático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino o amino sustituido, 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' son un alquilo.
- 3.- La composición de la reivindicación 2, en donde el al menos un silano se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo.
- 4.- La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que contiene una relación de grupos vinilo terminales respecto a la suma de todas las insaturaciones de 0,001 a 0,5, determinado por RMN ¹H.
- 5.- La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que contiene una relación de grupos vinilo terminales respecto a la suma de todas las insaturaciones de 0,01 a 0,40, determinado por RMN ¹H.
- 6.- La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/ α -olefina que contiene una relación de grupos vinilo terminales respecto a la suma de todas las insaturaciones de 0,10 a 0,30, determinado por RMN ¹H.
- 7.- La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos un agente de pegajosidad.
- 8.- La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos un aceite.
- 9.- Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 7.
- 10.- La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos una cera.
- 11.- La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición además comprende de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición.
- 12.- La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un polímero de etileno/ α -olefina injertado con silano está presente en una cantidad de 15 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición además comprende de 0 a 40 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad, basado en el peso total de la composición, y de 0 a 40 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el peso total de la composición.

Comparación de la tensión - deformación de EO1 y EO2 respecto a EO1 y EO2 injertados y curados

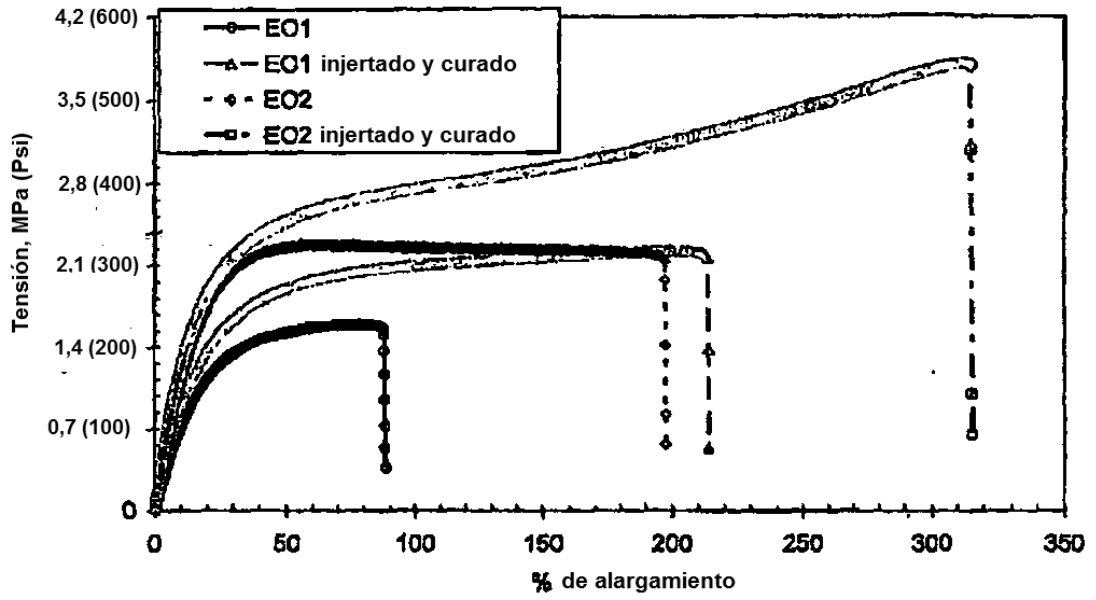


FIGURA 1

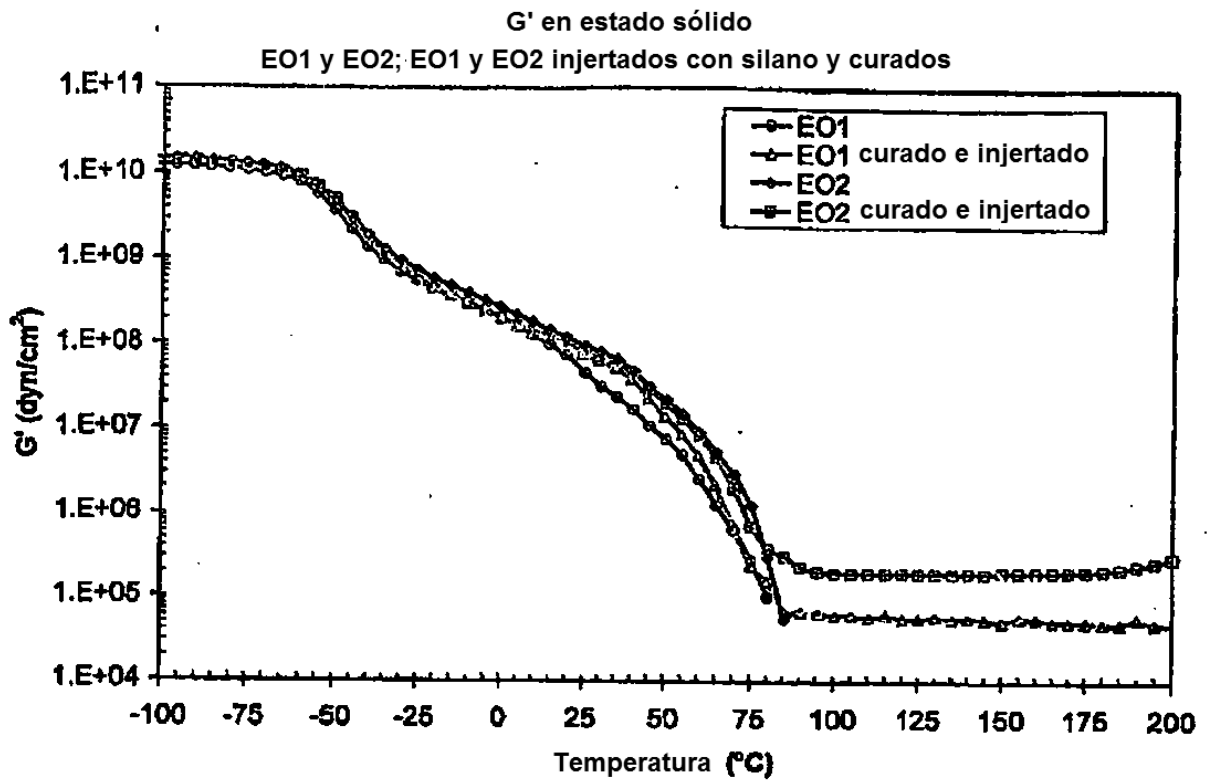


FIGURA 2

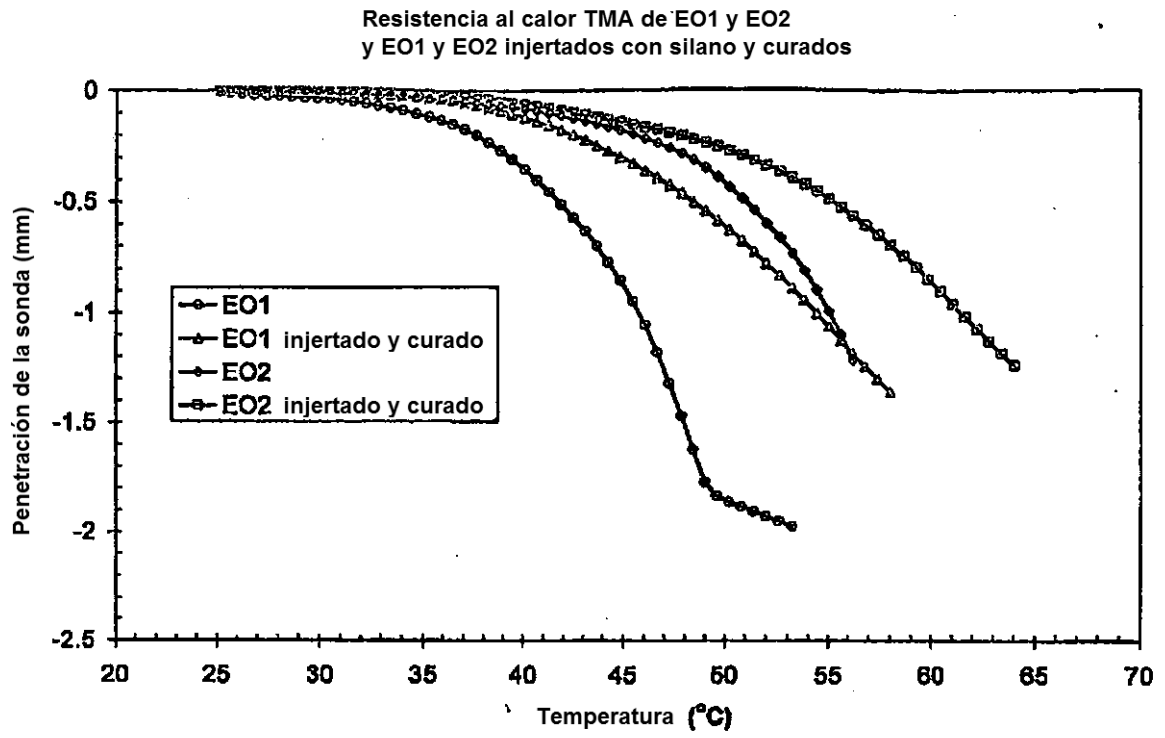


FIGURA 3

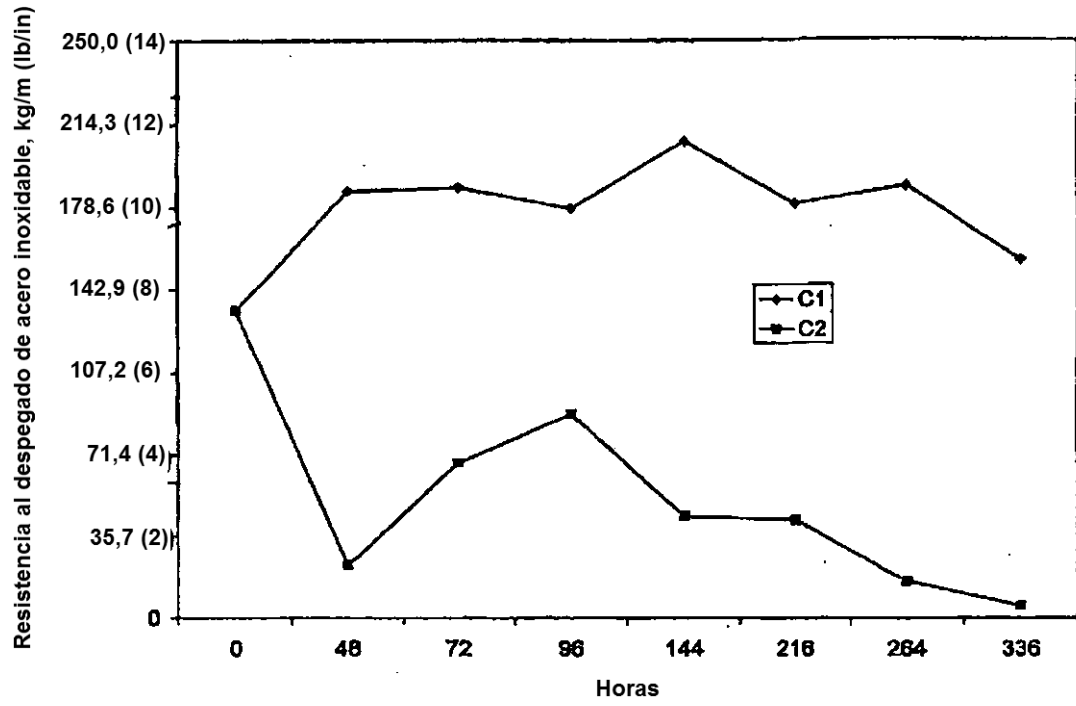


FIGURA 4

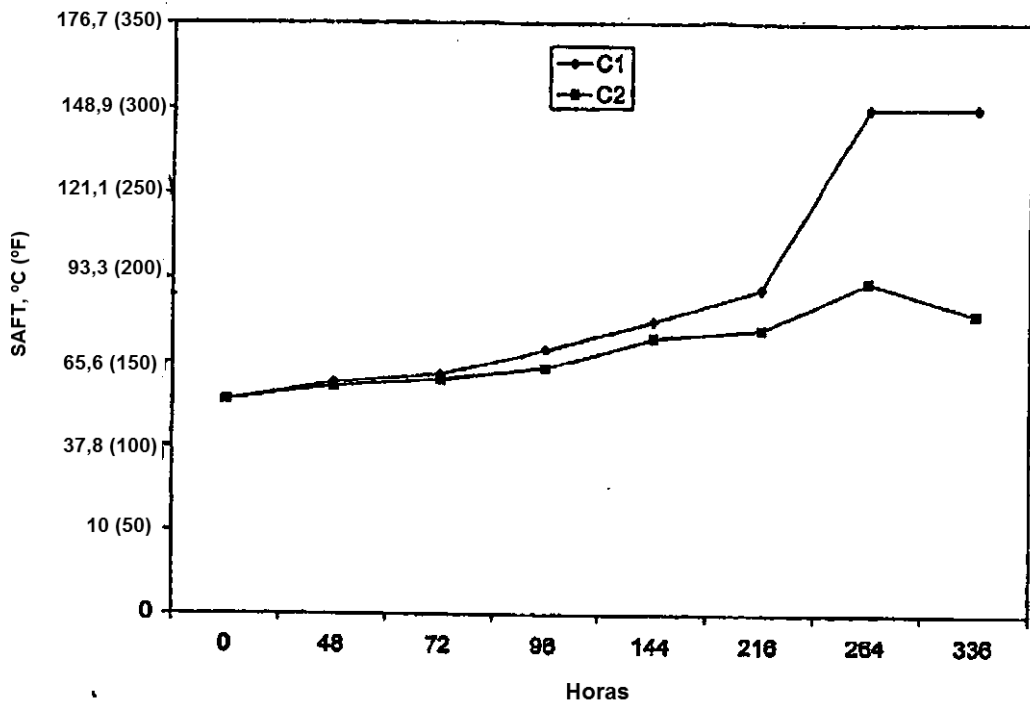


FIGURA 5