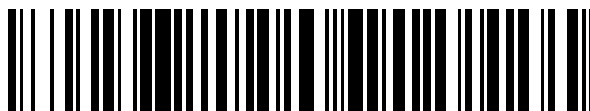


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 621**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

C09J 123/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2015 E 15159826 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 3029101**

54 Título: **Mezcla de polímero multimodal, adhesivo de aplicación en estado fundido que comprende la misma y uso de la misma**

30 Prioridad:

04.12.2014 US 201462087312 P

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (50.0%)
13501 Katy Freeway
Houston, TX 77079, US y
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHAUDER, JEAN-ROCH;
MILLERET, JEAN-BAPTISTE;
HOFFMANN, GUNTER y
GALLAGHER, EAMONN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 621 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

Mezcla de polímero multimodal, adhesivo de aplicación en estado fundido que comprende la misma y uso de la misma

Campo técnico

- 5 La presente descripción se refiere a una mezcla de polímero multimodal. La presente descripción también está relacionada con adhesivos de aplicación en estado fundido que comprenden una o más mezclas de polímero multimodal, al menos un agente de pegajosidad, al menos una cera, opcionalmente al menos un agente de nucleación y opcionalmente al menos un plastificante. Los adhesivos que comprenden las mezclas de polímero multimodal de acuerdo con la presente descripción combinan excelente adhesión a bajas temperaturas y tiempos de endurecimiento rápidos sin la necesidad de una cera funcionalizada para mejorar el comportamiento. Los adhesivos de aplicación en estado fundido encuentran particular uso en aplicaciones de envasado, conversión, termosellado, unión de boquillas y fijación de pajitas. Se aprecia que artículos de envasado pueden ser útiles como envases de cartón, recipientes, cajones, cajas, cajas de cartón ondulado, o bandejas, por ejemplo. Más particularmente, el artículo para envasado puede ser útil como un producto para cereales, producto para galletitas saladas, envase para bebida, producto alimenticio congelado, solo por nombrar unos pocos usos a modo de ejemplo. Ejemplos de usos adicionales no en el campo del envasado incluyen encuadernación y fijación de filtros. Los adhesivos descritos son también adecuados para usos finales de prevestimiento y refusión ("reactivación"), por ejemplo, para cierre de bolsas y unión de costuras laterales.

Antecedentes de la descripción

- 20 Los componentes de una composición de adhesivo, tales como polímeros base, agentes de pegajosidad y ceras se proporcionan habitualmente como componentes separados para la formulación en una composición de adhesivo. Para sistemas de aplicación con adhesivo de aplicación en estado fundido (HMA, del inglés Hot Melt Adhesive), el polímero base se suministra frecuentemente en forma de gránulos de plástico, que pueden fundirse y combinarse con otros componentes del adhesivo.

- 25 Los adhesivos de aplicación en estado fundido usados en aplicaciones de envasado necesitan aportar alta adhesión a diferentes sustratos en un amplio intervalo de temperatura desde temperaturas bajo cero a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Esos adhesivos se usan típicamente en líneas de envasado que tienen que operar a muy alta velocidad en la que el tiempo de residencia y, por tanto, los tiempos de compresión de las piezas a unir juntas son muy cortos. Por consiguiente, con el fin de tener éxito en estas líneas, los adhesivos necesitan tener un corto tiempo de endurecimiento.

- Debido a la disponibilidad a corto y largo plazo de otras materias primas usadas habitualmente, es necesario aumentar la cantidad de polímero usado en formulaciones de adhesivos de aplicación en estado fundido. Los polímeros basados en etileno y sus copolímeros se han usado en adhesivos de aplicación en estado fundido durante muchos años, ofreciendo por naturaleza una rápida velocidad de endurecimiento. Desafortunadamente, la elevada viscosidad de tales polímeros requiere el uso de materias primas adicionales costosas en cantidades bastante altas (típicamente por encima del 50%).

- Polipropileno y copolímeros de propileno también son atractivos debido a la disponibilidad y coste de los monómeros. Desafortunadamente los polímeros basados en propileno proporcionan típicamente o buena adhesión y baja velocidad de endurecimiento o mala adhesión pero buena velocidad de endurecimiento. Aunque pueden usarse ceras funcionalizadas (por ejemplo, ceras modificadas con anhídrido maleico) para mejorar la adhesión y/o velocidad de endurecimiento, estas tienen un impacto negativo en la estabilidad térmica y comprometen operaciones en líneas de envasado debido a la carbonización de adhesivo en la máquina fundidora de adhesivo y taponamiento de la boquilla de aplicación.

- 45 Se han sugerido copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA) como el polímero base para adhesivos debido a su amplia compatibilidad con otras materias primas, nivel de rendimiento y coste. Desafortunadamente, la estabilidad térmica de productos a base de EVA tiene limitaciones que conducen a tiempos de parada de máquina no deseables para limpieza o sustitución de piezas. Además, los materiales EVA así como otros aditivos usados en la formulación tienen disponibilidad y precio fluctuantes.

- 50 Se prefieren los copolímeros a base de propileno sobre los polímeros a base de EVA ya que su mejor estabilidad térmica puede reducir los tiempos de parada de máquina. Una serie de referencias sugiere el modo de acortar los tiempos de endurecimiento de este tipo de polímero pero desafortunadamente la adhesión de tales formulaciones está limitada cuando resulta difícil unir sustratos, por ejemplo, barnizado de circuitos.

- 55 Composiciones de polímero base ejemplo para aplicaciones HMA y métodos de producción de tales polímeros base se describen en las patentes de Estados Unidos números 7.294.681 y 7.524.910 y el documento WO 2013/134038. Varios polímeros descritos en estas patentes y/o producidos por los métodos descritos en estas patentes se han comercializado por ExxonMobil Chemical Company como polímeros LINXAR™.

Además, adhesivos a base de metalloceno etileno-octeno han estado disponibles comercialmente durante muchos años. Estos adhesivos tienen un tiempo de endurecimiento muy corto pero carecen de una buena adhesión a baja temperatura. También han estado disponibles comercialmente adhesivos a base de metalloceno propileno-hexeno. Aunque estos adhesivos tienen tiempo de endurecimiento razonablemente corto, estos también tienen mala adhesión, especialmente a baja temperatura.

Por consiguiente, existe una necesidad de un adhesivo de aplicación en estado fundido a base de propileno que posea tanto buena adhesión, incluyendo a temperaturas relativamente bajas, y rápidos tiempos de endurecimiento, sin comprometer el resto de características tales como estabilidad térmica y procesabilidad.

Compendio de la descripción

Se ha encontrado de acuerdo con la presente descripción, que determinadas mezclas de polímero multimodal de polímeros y/o copolímeros de propileno que presentan al menos 3 fracciones en un Fraccionamiento con Aumento de la Temperatura de Elución hace adecuados los adhesivos de aplicación en estado fundido que tienen un nivel todavía alto equilibrado de adhesión y velocidad de endurecimiento así como estabilidad térmica mejorada que conduce a menor tiempo de parada no deseado del equipo de proceso. En una forma de realización, las mezclas de polímero multimodal tienen una temperatura de elución para el polímero de cristalinidad mayor superior a 70°C. Un aspecto de la presente descripción se refiere a una mezcla de polímero multimodal de al menos tres fracciones como se determina por Fraccionamiento con Aumento de la Temperatura de Elución. La mezcla comprende:

un primer polímero a base de propileno, donde el primer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀;

un segundo polímero a base de propileno, donde el segundo polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀; donde el segundo polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno;

un tercer polímero a base de propileno, donde el segundo polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀; donde el tercer polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno y el segundo polímero a base de propileno

donde la mezcla de polímero multimodal tiene un Mw de aproximadamente 5.000 g/mol a aproximadamente 250.000 g/mol; y

donde, cuando se somete a Fraccionamiento con Elevación de la Temperatura de Elución, la mezcla de polímero multimodal presenta:

una primera fracción que es soluble a -15°C en xileno o diclorobenceno, teniendo la primera fracción una tacticidad de triada isotáctica (mm) de aproximadamente 55% mol a aproximadamente 85% mol;

una segunda fracción que es insoluble a -5°C en xileno o diclorobenceno y soluble a 40°C en xileno o diclorobenceno, y

una tercera fracción que es insoluble a 70°C en xileno o diclorobenceno, teniendo la tercera fracción una tacticidad de triada isotáctica (mm) de aproximadamente 85% mol a aproximadamente 98% mol.

Otro aspecto de la presente descripción está relacionado con una composición de adhesivo de aplicación en estado fundido que comprende:

1) aproximadamente 40 a aproximadamente 97% en peso de la mezcla de polímero multimodal antes descrita;

2) aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos un agente de pegajosidad;

3) aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos una cera;

4) opcionalmente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso de al menos un agente de nucleación; y

5) opcionalmente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5% en peso de al menos un plastificante;

donde el % en peso respectivo está basado en el peso total de la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido.

Aun otros objetos y ventajas de la presente descripción serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a

partir de la siguiente descripción detallada, donde se muestran y describen solo las formas de realización preferidas, simplemente a modo de ilustración del mejor modo. Como se comprenderá, la descripción permite otras formas de realización diferentes, y sus varios detalles permiten modificaciones en diversos aspectos obvios, sin apartarse de la descripción. Por consiguiente, la descripción debe considerarse como de naturaleza ilustrativa y no limitante.

5 Breve descripción de los dibujos

Figura 1 muestra el nivel de rendimiento de un adhesivo a base de copolímero C3/C6 disponible comercialmente en comparación con un intervalo de rendimiento de aplicación preferido.

Figura 2 ilustra la dependencia del tiempo de endurecimiento sobre la temperatura a la que la tan delta (transición de líquido a gel) es igual a 1; a mayor temperatura, menor tiempo de endurecimiento.

10 Esta temperatura depende de la cocrystalización de las tres fracciones de polímero en la mezcla de acuerdo con la presente descripción.

Figura 3 muestra la tendencia del potencial de adhesión y velocidad de endurecimiento como función de la cristalinidad total de los polímeros.

15 Figura 4 muestra que mezclas de polímero de acuerdo con la presente descripción pueden usarse para conseguir un nivel equilibrado de adhesión y velocidad de endurecimiento.

Figura 5 muestra que se obtiene adhesión elevada cuando la fracción soluble supone al menos 50 por ciento en peso del polímero.

Figura 6 ilustra un proceso de polimerización en solución para preparar mezclas de polímero de acuerdo con la presente descripción.

20 Figuras 7, 8 y 9 ilustran etapas en la prueba de tensión térmica de composiciones de aplicación en estado fundido.

Mejor y diversos modos de llevar a cabo la descripción

Las mezclas de polímero multimodal de los polímeros y/o copolímeros de propileno de acuerdo con la presente descripción que tienen al menos 3 fracciones en un fraccionamiento con elevación de temperatura de elución hacen posible la preparación de adhesivos de aplicación en estado fundido que tienen un elevado, aún equilibrado, nivel de adhesión y velocidad de endurecimiento así como estabilidad térmica mejorada que conduce a menor tiempo de parada no deseado en máquinas del cliente. En una forma de realización de la presente invención, las mezclas de polímero multimodal tienen una temperatura de elución para el polímero con mayor cristalinidad superior a 70°C. Las mezclas de polímero multimodal de acuerdo con la presente descripción pueden prepararse por procesos descritos en el documento WO 2013/134038.

30 A pesar de ser multimodales, las especies de polímeros se han diseñado de modo que la cristalización permite que el mismo tenga un rendimiento adhesivo óptimo. Esto puede apreciarse en la diferencia de temperatura para $\tan \delta = 1$ entre diferentes muestras de polímero (pueden verse los ejemplos siguientes).

En una forma de realización, las mezclas de polímero multimodal tienen al menos tres fracciones determinadas por Fraccionamiento con Elevación de la Temperatura de Elución, comprendiendo dicha mezcla:

35 un primer polímero a base de propileno, al que también se hace referencia como primer polímero a continuación, donde el primer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C_4 a C_{20} ;

40 un segundo polímero a base de propileno, al que también se hace referencia como segundo polímero a continuación, donde el segundo polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C_4 a C_{20} ; donde el segundo polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno; y

45 un tercer polímero a base de propileno, al que también se hace referencia como tercer polímero a continuación, donde el tercer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C_4 a C_{20} ; donde el tercer polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno y el segundo polímero a base de propileno.

50 En una forma de realización, la mezcla de polímero multimodal tiene preferiblemente tiene un M_w de aproximadamente 5.000 g/mol a aproximadamente 250.000 g/mol, más preferiblemente un M_w de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol, más preferiblemente un M_w de aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, y lo más preferiblemente un M_w de aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 60.000 g/mol.

En una forma de realización de la presente invención, la mezcla de polímero multimodal tiene preferiblemente una distribución de peso molecular (MWD), también denominada índice de polidispersidad, de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,5, más preferiblemente una MWD de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,2, y lo más preferiblemente una MWD de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0.

5 Métodos de preparación de componentes y composiciones de adhesivo de poliolefina

En la Figura 6 se ilustra generalmente un proceso de polimerización en solución para preparar el componente de mezcla de polímero multimodal. En una forma de realización ejemplo, el proceso se lleva a cabo por un sistema 10 que incluye un primer reactor 20, un segundo reactor 40 en paralelo con el primer reactor 20, un tercer reactor 200 en paralelo con el primer y segundo reactores, un separador 60 de fase líquida, un recipiente de desvolatilización 70 y un granulador 80. El primer reactor 20, segundo reactor 40 y tercer reactor 200 pueden ser, por ejemplo, reactores tipo depósito agitado continuo.

El primer reactor 20 puede recibir una primera alimentación de monómero 22 de un primer monómero, una segunda alimentación de monómero 24 de un segundo monómero y una alimentación de catalizador 26 de un primer catalizador. El primer reactor 20 puede recibir también alimentaciones de un disolvente y un activador. La alimentación de disolvente y/o activador pueden combinarse con cualquiera de la primera alimentación de monómero 22, la segunda alimentación de monómero 24 o la alimentación de catalizador 26 o el disolvente y activador pueden suministrarse al reactor en corrientes de alimentación separadas 28, 30. En el primer reactor 20 se produce un primer polímero y es evacuado del primer reactor 20 a través de una primera corriente de producto 32. La primera corriente de producto 32 comprende el primer polímero, disolvente y cualquier monómero sin reaccionar.

En cualquier forma de realización, el primer monómero puede ser propileno y el segundo monómero puede ser etileno y/o una olefina C_4 a C_{20} . En una forma de realización preferida, el segundo monómero puede ser etileno, buteno, hexeno, octeno o mezclas de los mismos. En general, la elección de monómeros y cantidades relativas de monómeros elegidos empleados en el proceso depende de las propiedades deseadas del primer monómero y mezcla de polímero multimodal final. Para composiciones de adhesivo, etileno y hexeno son comonómeros particularmente preferidos para copolimerización con propileno. En cualquier forma de realización, las cantidades relativas de propileno y comonómero suministradas al primer reactor 20 pueden estar diseñadas para producir un polímero que sea predominantemente propileno, es decir, un polímero que sea más de un 50% mol de propileno. En otra forma de realización, el primer reactor 20 puede producir un homopolímero de propileno.

El segundo reactor 40 puede recibir una tercera alimentación de monómero 42 de un tercer monómero, una cuarta alimentación de monómero 44 de un cuarto monómero y una alimentación de catalizador 46 de un segundo catalizador. El segundo reactor 40 puede recibir también alimentaciones de un disolvente y un activador. La alimentación de disolvente y/o activador pueden combinarse con cualquiera de la tercera alimentación de monómero 42, la cuarta alimentación de monómero 44, o segunda alimentación de catalizador 46 o el disolvente y activador pueden suministrarse al reactor en corrientes de alimentación separadas 48, 50. En el segundo reactor 40 se produce un segundo polímero y es evacuado del segundo reactor 40 a través de una segunda corriente de producto 52. La segunda corriente de producto 52 comprende el primer polímero, disolvente y cualquier monómero sin reaccionar.

En cualquier forma de realización, el tercer monómero, es decir, el primer monómero del segundo polímero a base de etileno, puede ser propileno y el cuarto monómero, es decir, el segundo monómero del segundo polímero a base de propileno, puede ser etileno y/o una olefina C_4 a C_{20} . En una forma de realización preferida, el cuarto monómero puede ser etileno, buteno, hexeno, octeno o mezclas de los mismos. En cualquier forma de realización, las cantidades relativas de propileno y comonómero suministradas al segundo reactor 40 pueden estar diseñadas para producir un polímero que sea predominantemente propileno, es decir, un polímero que sea más de un 50% mol de propileno. En otra forma de realización, el segundo reactor 40 puede producir un homopolímero de propileno.

El segundo polímero es diferente del primer polímero. La diferencia puede medirse, por ejemplo, por el contenido de comonómero, calor de fusión, temperatura de fusión, índice de ramificación, peso molecular promedio en peso, y/o polidispersidad. En cualquier forma de realización, el segundo polímero puede comprender un comonómero diferente del primer polímero o un polímero puede ser un homopolímero de propileno y el otro polímero puede comprender un copolímero de propileno y etileno y/o una olefina C_4 a C_{20} . Por ejemplo, el primer polímero puede comprender un copolímero de propileno-etileno y el segundo polímero puede comprender un copolímero de propileno-hexeno. En cualquier forma de realización, el segundo polímero puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) diferente del primer polímero y/o una viscosidad en estado fundido diferente del primer polímero. Además, en cualquier forma de realización, el segundo polímero puede tener una temperatura de fusión y/o calor de fusión diferentes del primer polímero. Ejemplos específicos de los tipos de polímeros que pueden combinarse para producir mezclas multimodales ventajosas se describen con más detalle en la presente memoria.

En una forma de realización de la presente invención, el polímero multimodal puede producirse en dos o más reactores en configuración en serie y/o paralelo. El tercer reactor 200 puede recibir una quinta alimentación de monómero 202 de un quinto monómero, una sexta alimentación de monómero 204 de un sexto monómero y una alimentación de catalizador 206 de un tercer catalizador. El tercer reactor 200 puede recibir también alimentaciones

de un disolvente y un activador. La alimentación de disolvente y/o activador puede combinarse con cualquiera de la quinta alimentación de monómero 202, la sexta alimentación de monómero 204, o tercera alimentación de catalizador 206 o el disolvente y activador pueden suministrarse al reactor en corrientes de alimentación separadas 208, 210. En el tercer reactor 200 se produce un tercer polímero y es evacuado del tercer reactor 200 a través de una tercera corriente de producto 212. La tercera corriente de producto 212 comprende el primer polímero, disolvente y cualquier monómero sin reaccionar.

En cualquier forma de realización, el quinto monómero, es decir, el primer monómero del tercer polímero a base de etileno, puede ser propileno y el sexto monómero, es decir, el segundo monómero del tercer polímero a base de propileno, puede ser etileno y/o una olefina C_4 a C_{20} . En una forma de realización preferida, el sexto monómero puede ser etileno, buteno, hexeno, octeno o mezclas de los mismos. En cualquier forma de realización, las cantidades relativas de propileno y comonómero suministradas al tercer reactor 200 pueden estar diseñadas para producir un polímero que sea predominantemente propileno, es decir, un polímero que sea más de un 50% mol de propileno. En otra forma de realización, el tercer reactor 200 puede producir un homopolímero de propileno.

El tercer polímero es diferente del primer y segundo polímeros. La diferencia puede medirse, por ejemplo, por el contenido de comonómero, calor de fusión, temperatura de fusión, índice de ramificación, peso molecular promedio en peso, y/o polidispersidad. En cualquier forma de realización, el tercer polímero puede comprender un comonómero diferente del primer/segundo polímero o un polímero puede ser un homopolímero de propileno y el otro polímero puede comprender un copolímero de propileno y etileno y/o una olefina C_4 a C_{20} . Por ejemplo, el primer/segundo polímero puede comprender un copolímero de propileno-etileno y el tercer polímero puede comprender un copolímero de propileno-hexeno. En cualquier forma de realización, el tercer polímero puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) diferente del primer/segundo polímero y/o una viscosidad en estado fundido diferente del primer/segundo polímero. Además, en cualquier forma de realización, el tercer polímero puede tener una temperatura de fusión y/o calor de fusión diferentes del primer/segundo polímero. Ejemplos específicos de los tipos de polímeros que pueden combinarse para producir mezclas multimodales ventajosas se describen con más detalle en la presente memoria.

Aunque no se ilustra en la Figura 6, se apreciará que puede emplearse cualquier número de reactores adicionales para producir otros polímeros que puedan integrarse con (por ejemplo, injertarse) o mezclarse con los polímeros primero, segundo y tercer polímero. En cualquier forma de realización, un cuarto reactor puede producir un cuarto polímero. El cuarto reactor puede estar en paralelo con el primer reactor 20, segundo reactor 40 y tercer reactor 200 o el tercer reactor puede estar en serie con uno de primer reactor 20, segundo reactor 40 y tercer reactor 200.

En la patente de Estados Unidos número 6.881.800 puede encontrarse una descripción adicional de métodos de ejemplo para polimerización de polímeros descritos en la presente descripción.

La primera corriente de producto 32, segunda corriente de producto 52 y tercera corriente de producto 212 pueden combinarse para producir una corriente de mezcla multimodal 54. Por ejemplo, la primera corriente de producto 32, segunda corriente de producto 52 y tercera corriente de producto 21 pueden suministrar el primer, segundo y tercer polímero a un recipiente de mezcla, tal como un depósito de mezcla con un agitador.

La corriente de mezcla multimodal 54 puede alimentarse a un recipiente de separación de fase líquida 60 para producir una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. La fase pobre en polímero puede comprender el disolvente y estar sustancialmente exenta de polímero. Tal como se usa en la presente memoria, el término "sustancialmente exenta" significa que la fase pobre en polímero tiene menos de 1,5% en peso de polímero. Al menos una porción de la fase pobre en polímero puede evacuarse del recipiente de separación de fase líquida 60 a través de una corriente de recirculación de disolvente 64. La corriente de recirculación de disolvente 64 puede incluir además un monómero sin reaccionar. Al menos una porción de la fase rica en polímero puede evacuarse del recipiente de separación de fase líquida 60 a través de una corriente rica en polímero 62.

En cualquier forma de realización, el recipiente de separación de fase líquida 60 puede operar según el principio de separación de fases de Temperatura de Solución Crítica Menor (LCST). Esta técnica usa el principio termodinámico de descomposición espinodal para generar dos fases líquidas; una sustancialmente exenta de polímero y otra que contiene el polímero disuelto a una mayor concentración que la alimentación de líquido simple al recipiente de separación de fase líquida 60.

La separación de fase líquida puede conseguirse haciendo pasar la corriente de mezcla multimodal a través de una unión LCST como se ilustra en la Figura 3 del documento WO 2013/134038.

En dicho ejemplo ilustrativo, la polimerización tiene lugar a 10000 kPa (100 bar) o 12000 kPa (120 bar) en el reactor(es) de polimerización a la presión que también prevalece corriente arriba del dispositivo de alivio de presión a un nivel mostrado por la línea A. La temperatura se mantiene y/o eleva hasta un intervalo marcado por el corchete mostrado en B hasta entre 150°C y 200°C o 220°C. A la temperatura imperante, la presión cae a lo largo de la flecha hasta un nivel marcado X. Cuando la temperatura se reduce a través de la válvula de alivio desde 10000 kPa (100 bar) hasta 4000 kPa (40 bar), la mezcla de polimerización pasa desde una fase única homogénea, a través de la unión de temperatura de solución crítica menor marcada LCST, hasta una región de dos fases (L-L). Es decir, para

una temperatura dada, la presión comienza a una presión superior a la mayor de las curvas de presión-temperatura que representa la Temperatura de Solución Crítica Mayor (UCST), la LCST, y la presión de vapor, y la presión después del alivio para una temperatura dada está por debajo de la curva de presión-temperatura que representa la unión espinodal y por encima de la curva de presión-temperatura que representa la presión de vapor. La caída de presión es suficientemente rápida para evitar la formación de un polímero continuo y formar una fase disolvente/monómero discontinua. La caída de presión a través de la región limitada por la unión LCST (binodal) y la unión espinodal puede ser especialmente rápida para inducir la separación de fases por descomposición espinodal, que conduce a una rápida separación de fases y sedimentación.

El nivel X está por encima de otra presión de vapor marcada por límite de fase por debajo del cual la mezcla entra en una región V-L-L en la que es parte vapor, y parte dos fases líquidas. La presión en el nivel X en la salida del separador es suficientemente alta para que no se forme vapor.

Se determinó según el documento WO 2013/134038 que emplear un recipiente de separación de fase líquida 60 que utiliza la descomposición espinodal para conseguir la formación de dos fases líquidas puede ser un método efectivo para separar disolvente de mezclas de polímero multimodal, en particular en casos en los que uno de los polímeros de la mezcla tiene un peso molecular promedio en peso menor de 100.000 g/mol, e incluso más particularmente entre 10.000 g/mol y 60.000 g/mol. También se encontró que la concentración de polímero en la fase pobre en polímero puede reducirse adicionalmente por selección del catalizador. Catalizadores de Fórmula I (descritos en la sección de Catalizadores y Activadores de esta descripción), en particular dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-5-fenilindenil)hafnio, dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo se encontró que eran catalizadores particularmente efectivos para minimizar la concentración de polímero en la fase pobre. Por consiguiente, en cualquier forma de realización, pueden producirse uno, ambos, o todos los polímeros usando un catalizador de Fórmula I, en particular dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio, dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo y dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo.

Volviendo a la Figura 6, tras la salida del recipiente de separación de fase líquida 60, la corriente rica en polímero 62 puede alimentarse a continuación a un recipiente desvolatilizador 70 para la posterior recuperación de polímero. En cualquier forma de realización, la corriente rica en polímero 62 puede alimentarse también a un separador de baja presión antes de ser alimentada a la entrada del recipiente desvolatilizador 70. Mientras está en el recipiente, la composición de polímero puede ser sometida a un vacío en el recipiente tal que al menos una porción del disolvente sea eliminada de la composición de polímero y la temperatura de la composición de polímero se reduzca, formando de este modo una segunda composición de polímero que comprende la mezcla de polímero multimodal y que tiene un menor contenido en disolvente y una menor temperatura que la composición de polímero cuando la composición de polímero es introducida en el recipiente. La composición de polímero puede descargarse a continuación desde la salida del recipiente a través de una corriente de descarga 72. El recipiente desvolatilizador 70 puede ser un dispositivo desvolatilizador que sea conocido en la técnica. Puede usarse cualquier dispositivo tal capaz de eliminar disolvente de una masa fundida de polímero para conseguir el enfriamiento evaporativo descrito en la presente memoria. Se describen con más detalle a continuación algunos de estos dispositivos. El aparato y proceso proporcionados usan cualquier gas con bajo contenido en oxígeno adecuado. Preferiblemente, el gas con bajo contenido en oxígeno tiene menos de 3% en peso de oxígeno y más preferiblemente menos de 0,5% en peso. Incluso más preferiblemente, el gas con bajo contenido en oxígeno está sustancialmente exento (menos de 0,25% en peso) o totalmente exento (0,0% en peso) de oxígeno. Gases con bajo contenido en oxígeno incluyen gases convencionales que no contienen oxígeno, tales como helio, argón, nitrógeno, vapor, dióxido de carbono, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el gas con bajo contenido en oxígeno es nitrógeno.

La disposición de un desvolatilizador 70 ejemplo adecuado para su uso en los procesos y sistemas de la presente descripción se ilustra en la Figura 2 del documento WO 2013/134038.

Otras formas de realización y una descripción más detallada de la operación de dispositivos desvolatilizadores adecuados para su uso en la presente memoria puede encontrarse en la patente de Estados Unidos número de serie 12/972.140. Dispositivos desvolatilizadores adecuados están disponibles comercialmente de, por ejemplo, LIST USA, Inc.

Volviendo a la Figura 6, el sistema de descarga de vapor 72 puede alimentarse entonces a un granulador 80 en el que una mezcla de polímero multimodal se descarga a través de una boquilla de granulación al formar gránulos 82. La granulación del polímero puede ser por un granulador bajo agua, cara caliente, hielos, anillo de agua, u otro granulador similar. Preferiblemente se usa un granulador bajo agua, pero también pueden usarse otras unidades granuladoras equivalentes conocidas por los expertos en la técnica. Técnicas generales para granulación bajo agua se conocen por los expertos en la técnica. Ejemplos de dispositivos granuladores bajo agua útiles pueden encontrarse en las patentes de Estados Unidos 7.033.152; 7.226.553 y 7.470.118.

En cualquier forma de realización, puede usarse un granulador bajo agua para granular el polímero enfriado. En tales formas de realización, el polímero puede extrudirse a través de una boquilla granuladora para formar hilos, y los hilos pueden cortarse a continuación por cuchillas giratorias en la caja de agua de la granuladora bajo agua. El

agua puede fluir continuamente a través de la caja de agua para enfriar adicionalmente y solidificar los gránulos y llevar los gránulos fuera de la caja de agua de la granuladora bajo agua para posterior procesamiento. En cualquier forma de realización, la temperatura del agua en la unidad granuladora bajo agua puede variar de aproximadamente 0°C a 25°C. Preferiblemente, un sistema de enfriamiento de agua enfría el agua que va de la caja de agua de la granuladora bajo agua (cámara de corte) hasta aproximadamente 5°C.

En cualquier forma de realización, la boquilla granuladora puede regularse térmicamente por medios conocidos por los expertos en la técnica con el fin de evitar la congelación del orificio de la boquilla.

En cualquier forma de realización, la unidad granuladora bajo agua puede tener un bucle de circulación de suspensión de agua enfriada. El agua enfriada ayuda a eliminar la tendencia de los gránulos a pegarse entre sí y permite que los hilos de polímero extrudido se corten más limpiamente. El bucle de circulación de suspensión de agua enfriada puede estar conectado con paso de fluido con la caja de agua del granulador bajo agua, y puede llevar la suspensión de gránulos-agua hasta una unidad de secado de gránulos y luego reciclar el agua de vuelta al granulador bajo agua. En cualquier forma de realización, el tiempo de residencia de los gránulos en el bucle de circulación de suspensión de agua enfriada puede ser al menos 10 segundos, o al menos 20 segundos, o al menos 30 segundos, o al menos 40 segundos, o al menos 50 segundos o más. Debido a que los gránulos nuevos pueden tener una tendencia a unirse y aglomerar si los gránulos no han tenido tiempo adecuado para cristalizar y endurecerse, se prefiere que los gránulos tengan tiempo de residencia suficiente en el bucle de agua de los gránulos para endurecerse. En la misma u otras formas de realización, puede usarse agua enfriada para separar los gránulos de la cuchilla de corte y transportar los mismos a través de una malla que captura y separa los gránulos agregados de forma grosera o aglomerados. El agua puede transportar entonces los gránulos a través de un dispositivo de escurrido y a un secador centrífugo o lecho fluidizado para retirar la humedad superficial en exceso de los gránulos. Los gránulos pueden hacerse pasar a continuación a través de un conducto de descarga para la recogida o pueden seguir a un procesamiento adicional.

La boquilla de granulación puede usarse para preparar gránulos de diversas formas que incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, esferas, barras, tiras o polígonos. Preferiblemente, se preparan gránulos casi esféricos. Se prefiere una forma de gránulo que permite que los gránulos fluyan fácilmente.

La velocidad a la cual el granulador opera se selecciona de acuerdo con el tamaño de la placa de la boquilla, número de orificios en la boquilla y el tamaño y forma deseados de los gránulos. El número de orificios en la boquilla y la geometría de los orificios se seleccionan para que sean apropiados para la velocidad de flujo de alimentación de polímero y material fundido y tales determinaciones están dentro del conocimiento y capacidades de los expertos en la técnica.

La cristalización incompleta del material polimérico en los gránulos después de que los gránulos han salido del bucle de suspensión de gránulo-agua puede conducir a deficiente geometría del gránulo, deformación del gránulo, formación de agregados de gránulos y capacidad reducida de los gránulos para fluir libremente. El grado de cristalización de los gránulos se ve afectado por el tiempo de residencia y la temperatura de los gránulos. Adicionalmente, la dureza de los gránulos varía con el tiempo de residencia y la temperatura.

Opcionalmente, puede añadirse un agente antibloqueo al agua en la caja de agua del granulador bajo agua o bucle de suspensión de agua enfriada. La adición de un agente antibloqueo al bucle de gránulo agua es útil para evitar que los gránulos se peguen entre sí en el bucle.

A. Monómeros

Polímeros producidos por cualquiera de los métodos de la descripción y/o empleados en cualquiera de las composiciones de la descripción se derivan preferiblemente de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en propileno, etileno, olefinas C₄ a C₂₀ lineales o ramificadas, y diolefinas (en particular olefinas C₄ a C₁₀). El término "monómero" o "comonómero" tal como se usa en la presente memoria puede referirse al monómero usado para formar el polímero, es decir, el compuesto químico sin reaccionar en la forma anterior a la polimerización, y también puede referirse al monómero después de que este se ha incorporado en el polímero, también denominado en la presente memoria "unidad derivada de monómero". El polímero es predominantemente propileno. Comonómeros preferidos incluyen etileno, buteno, hexeno y octeno siendo el etileno el comonómero más preferido. Para los polímeros a base de propileno, la cristalinidad y el calor de fusión del polímero se ven afectados por el contenido de comonómero y la distribución de secuencia del comonómero en el polímero. Generalmente, mayores niveles de comonómero reducirán la cristalinidad proporcionada por la cristalización de las secuencias derivadas de propileno estereorregular.

El contenido en comonómero y la distribución de secuencia de los polímeros pueden medirse usando resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN) por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. El contenido en comonómero de intervalos de peso molecular discreto puede medirse usando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en combinación con muestras por GPC, como se describe en Wheeler and Willis, Applied Spectroscopy, 1993, Vol. 47, páginas 1128-1130. Para un copolímero de propileno etileno que contiene más de 75% en peso de propileno, el contenido de

comonomero (contenido de etileno) de tal polímero puede medirse como sigue: Se prensa una película homogénea delgada a una temperatura de aproximadamente 150°C o mayor, y se monta en un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer PE 1760. Se registra un espectro completo de la muestra desde 600 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ y se calcula el porcentaje en peso de etileno de acuerdo con la siguiente ecuación: % en peso de etileno = 73,438 - 89,298X + 15,637X², donde X es igual a R/(R+1) siendo R la razón del área de la razón del área del pico C3/C2 a 1155 cm⁻¹ y a cualquiera de 722 cm⁻¹ o 732 cm⁻¹, la que sea mayor. Para copolímeros de propileno/etileno que tienen un contenido en propileno de 75% en peso o menor, el contenido de comonomero (etileno) puede medirse usando el procedimiento descrito en Wheeler and Willis.

En la patente de Estados Unidos 6.525.157 y la patente de Estados Unidos 6.884.850 se describen diversos métodos de ensayo incluyendo métodos de medida GPC y métodos para determinar el contenido en etileno por RMN y las medidas de DSC.

B. Catalizadores y activadores

La tacticidad de triada y el índice de tacticidad del polímero pueden controlarse por el catalizador, que influye en la estereo regularidad de la colocación del propileno, la temperatura de polimerización, de acuerdo con la estereo regularidad puede reducirse aumentando la temperatura, y por el tipo y cantidad de un comonomero, que tiende a reducir la longitud de las secuencias derivadas de propileno cristalino.

Los polímeros descritos en la presente memoria pueden prepararse usando uno o más sistemas de catalizador. Tal como se usa en la presente memoria, un "sistema de catalizador" comprende al menos un compuesto de metal de transición, también denominado precursor del catalizador, y un activador. Poner el contacto el compuesto de metal de transición (precursor del catalizador) y el activador en solución corriente arriba del reactor de polimerización o en el reactor de polimerización de los procesos descritos proporciona el componente catalíticamente activo (catalizador) del sistema de catalizador. Cualquier compuesto de metal de transición dado o precursor de catalizador puede proporcionar un componente catalíticamente activo (catalizador) con diversos activadores, proporcionando una amplia gama de catalizadores desplegables en los procesos de la presente descripción. Sistemas de catalizador de la presente descripción comprenden al menos un compuesto de metal de transición y al menos un activador. No obstante, sistemas de catalizador de la presente descripción también pueden comprender más de un compuesto de metal de transición en combinación con uno o más activadores. Tales sistemas de catalizador pueden incluir opcionalmente depuradores de impurezas. Cada uno de estos componentes se describe con más detalle a continuación.

En cualquier forma de realización, los sistemas de catalizador usados para producir polímeros semicristalinos pueden comprender un compuesto metalocénico. En cualquier forma de realización, el compuesto metalocénico puede ser un metaloceno de bisindenilo con puente que tenga la fórmula general (In1)Y(In2)MX₂, donde In1 e In2 son grupos indenilo sustituidos o no sustituidos idénticos unidos a M y unidos mediante puente por Y, Y es un grupo puente en el que el número de átomos en la cadena directa que conecta In1 con In2 varía de 1 a 8 y la cadena directa comprende C, Si o Ge; M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 o 6; y X₂ son grupos lábiles. In1 e In2 pueden estar sustituidos o no sustituidos. Si In1 e In2 están sustituidos con uno o más sustituyentes, los sustituyentes están seleccionados del grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁ a C₁₀, arilo C₅ a C₁₅, alquilarilo C₆ a C₂₅, y alquilo o arilo que contienen Si, N o P. Cada grupo lábil X puede ser un alquilo, preferiblemente metilo o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Compuestos metalocénicos ejemplo de este tipo incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, μ -dimetilsililbis(indenil)hafnio dimetilo y μ -dimetilsililbis(indenil)zirconio dimetilo.

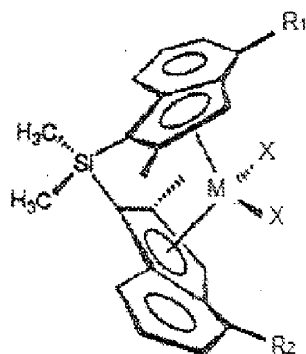
En cualquier forma de realización, el compuesto metalocénico puede ser un metaloceno de bisindenilo con puente que tenga la fórmula general (In1)Y(In2)MX₂, donde In1 e In2 son grupos indenilo 2,4-sustituidos idénticos unidos a M y unidos mediante puente por Y, Y es un grupo puente en el que el número de átomos en la cadena directa que conecta In1 con In2 varía de 1 a 8 y la cadena directa comprende C, Si o Ge; M es un metal de transición del Grupo 3, 4, 5 o 6; y X₂ son grupos lábiles. In1 e In2 pueden estar sustituidos en la posición 2 por un alquilo C₁ a C₁₀, preferiblemente un grupo metilo, y en la posición 4 por un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en arilo C₅ a C₁₅, alquilarilo C₆ a C₂₅, y alquilo o arilo que contienen Si, N o P. Cada grupo lábil X puede ser un alquilo, preferiblemente metilo o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Compuestos metalocénicos ejemplo de este tipo incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-terc-butilfenil)indenil)zirconio dimetilo, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(3,5'-di-terc-butilfenil)indenil)hafnio dimetilo, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)zirconio dimetilo, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-naftilindenil)hafnio dimetilo, (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)zirconio dimetilo y (dimetilsilil)bis(2-metil-4-(N-carbazil)indenil)hafnio dimetilo.

Como alternativa, en cualquier forma de realización, el compuesto metalocénico puede corresponder a una o más de las fórmulas descritas en la patente de Estados Unidos número 7.601.666. Tales compuestos metalocénicos incluyen, pero sin quedar limitados a los mismos, dimetilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-10,5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo, difenilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo, difenilsilil bis(5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f)indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de difenilsilil bis(2-(metil)-5,5,8,8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f) indenil)zirconio, y

ciclopropilsilil bis(2-(metil)-5,5, 8, 8-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidrobenz(f) indenil)hafnio dimetilo.

En cualquier forma de realización, los activadores de los sistemas de catalizador usados para producir polímeros semicristalinos pueden comprender un componente catiónico. En cualquier forma de realización, el componente catiónico puede tener la fórmula $[R_1R_2R_3AH]^+$, donde A es nitrógeno, R_1 y R_2 son juntos un grupo $-(CH_2)_a-$, donde a es 3, 4, 5 o 6 y forma, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo no aromático de 4, 5, 6 o 7 miembros con el que puede estar condensado, mediante átomos de carbono de anillo adyacentes, opcionalmente uno o más anillos aromáticos o heteroaromáticos, y R_3 es alquilo C_1 , C_2 , C_3 , C_4 o C_5 , o N-metilpirrolidinio o N-metilpiperidinio. De forma alternativa, en cualquier forma de realización, el componente catiónico tiene la fórmula $[R_nAH_{4-n}]^+$, donde A es nitrógeno, n es 2 o 3, y todos los Rs son idénticos y son grupos alquilo C_1 a C_3 , tales como, por ejemplo, trimetilamonio, trimetilanilinio, trietilamonio, dimetilanilinio o dimetilamonio.

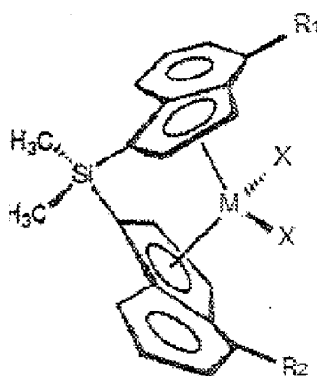
En la Fórmula I está ilustrado un catalizador particularmente ventajoso que puede emplearse en cualquier forma de realización.



Fórmula I

En cualquier forma de realización, M es un átomo de metal de transición del Grupo IV, preferiblemente un metal de transición del Grupo IVB, más preferiblemente hafnio o zirconio, y cada X es uno alquilo, preferiblemente metilo, o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Grupos lábiles metilo o cloruro son los más preferidos. En cualquier forma de realización, R_1 y R_2 pueden estar seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, fenilo y naftilo. R_1 es preferiblemente igual que R_2 . Especies particularmente ventajosas de Fórmula I son dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio, dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo, dicloruro de dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio y dimetilsilil bis(2-metil-4-fenilindenil)hafnio dimetilo.

En la Fórmula II está ilustrado otro catalizador particularmente ventajoso que puede emplearse en cualquier forma de realización.

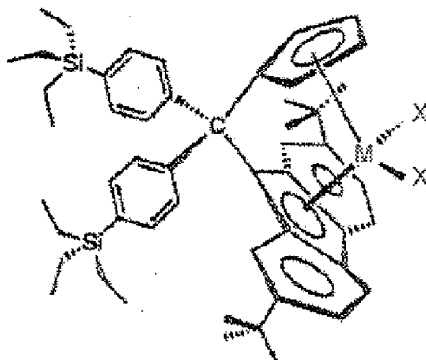


Fórmula II

En cualquier forma de realización, M es un átomo de metal de transición del Grupo IV, preferiblemente un metal de transición del Grupo IVB, más preferiblemente hafnio o zirconio, y cada X es uno alquilo, preferiblemente metilo, o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Grupos lábiles metilo o cloruro son los más preferidos. En cualquier forma de realización, R_1 y R_2 pueden estar seleccionados independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, fenilo y naftilo, R_1 es preferiblemente igual que R_2 . Especies particularmente ventajosas de Fórmula II son dimetilsililbis (indenil)hafnio dimetilo, dicloruro de dimetilsililbis (indenil)hafnio, dimetilsililbis (indenil)zirconio dimetilo y dicloruro de dimetilsililbis (indenil)zirconio.

En cualquier forma de realización, uno o más de los polímeros también pueden producirse usando el catalizador

ilustrado en la Fórmula III.



Fórmula III

5 En cualquier forma de realización, M es un átomo de metal de transición del Grupo IV, preferiblemente un metal de transición del Grupo IV, más preferiblemente hafnio o zirconio, y cada X es uno alquilo, preferiblemente metilo, o un ion haluro, preferiblemente cloruro o fluoruro. Grupos lábiles metilo o cloruro son los más preferidos. Especies particularmente ventajosas de Fórmula III son 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metileno-(ciclopentadienil)(2,7-di-terciario-butil-9-fluorenil)hafnio dimetilo; dicloruro de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metileno-(ciclopentadienil)(2,7-di-terciario-butil-9-fluorenil)hafnio; 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metileno-(ciclopentadienil)(2,7-di-terciario-butil-9-fluorenil)zirconio dimetilo; y dicloruro de 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metileno-(ciclopentadienil)(2,7-di-terciario-butil-9-fluorenil)zirconio.

10 Cualquier sistema de catalizador que se origine de cualquier combinación de un compuesto metalocénico, un componente activador catiónico y un componente activador aniónico citado en la presente descripción se considerará que está explícitamente descrito en la presente descripción y puede usarse de acuerdo con la presente descripción en la polimerización de uno o más monómeros de olefina. Además, combinaciones de dos activadores diferentes pueden usarse con los mismos o diferentes metalocenos.

15 En cualquier forma de realización, los activadores de los sistemas de catalizador usados para producir los polímeros semicristalinos pueden comprender un componente aniónico, [Y]. En cualquier forma de realización, el componente aniónico puede ser un anión no coordinante (NCA), que tenga la fórmula [B(R4)4], donde R4 es un grupo arilo o un grupo arilo sustituido, del cual el uno o más sustituyentes son idénticos o diferentes y están seleccionados del grupo que consiste en grupos alquilo, arilo, un átomo de halógeno, arilo halogenado y haloalquilarilo. Los sustituyentes pueden ser grupos arilo perhalogenados o grupos arilo ferfluorados, incluyendo, pero sin quedar limitados a los mismos, perfluorofenilo, perfluoronaftilo y perfluorobifenilo.

20 Juntos, los componentes catiónico y aniónico de los sistemas de catalizador descritos en la presente memoria forman un compuesto activador. En cualquier forma de realización, el activador puede ser N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluorofenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetra(perfluoronaftil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(perfluorobifenil)borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, trifenilcarbeniotetra(perfluorofenil)borato, trifenilcarbenio-tetra(perfluoronaftil)borato, trifenilcarbenio-tetraquis(perfluorobifenil)borato o trifenilcarbenio-tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato.

25 Un activador de anión no coordinante puede emplearse con los catalizadores de Fórmula I, Fórmula II y Fórmula III. Un activador particularmente ventajoso es dimetilaniilinetetraquis(heptafluoronaftil)borato.

30 Activadores adecuados para los procesos de la presente descripción también incluyen aluminoxanos (o alumoxanos) y alquil aluminio. Sin pretender quedar limitado por una teoría, se cree típicamente que un alumoxano es un compuesto de aluminio oligomérico representado por la fórmula general (Rx-Al-O)n, que es un compuesto cíclico, o Rx (Rx-Al-O)nAlRx2, que es un compuesto lineal. Lo más común, se cree que el alumoxano es una mezcla de compuestos cíclicos y lineales. En la fórmula de alumoxano general, Rx es independientemente un radical alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, isómeros de los mismos, y similares, y n es un número entero de 1-50. En cualquier forma de realización, Rx puede ser metilo y n puede ser al menos 4. Metil alumoxano (MAO), así como MAO modificados que contienen algún grupo alquilo superior para mejorar la solubilidad, etil alumoxano, iso-butil alumoxano, y similares, son útiles para los procesos descritos en la presente memoria.

35 Adicionalmente, los sistemas de catalizador adecuados para su uso en la presente descripción pueden contener, además del compuesto de metal de transición y el activador descritos antes, otros activadores (coactivadores) y/o depuradores. Un coactivador es un compuesto capaz de reaccionar con el complejo de metal de transición, tal que cuando se usa en combinación con un activador, se forma un catalizador activo. Cocatalizadores incluyen alumoxanos y compuestos de alquil aluminio.

40 En cualquier forma de realización, pueden usarse depuradores para "limpiar" la reacción de cualquier veneno que

5 pudieran reaccionar de otro modo con el catalizador y desactivarlo, componentes de alquil aluminio o boro típicos útiles como depuradores están representados por la fórmula general $RxJZ_2$ donde J es aluminio o boro, Rx es un radical alquilo C_1 a C_{20} , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, e isómeros de los mismos, y cada Z es independientemente Rx o un ligando aniónico univalente diferente tal como halógeno (Cl, Br, I), alcóxido (ORx), y similares. Compuestos de alquilaluminio ejemplo incluyen trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, tri-iso-butilaluminio, tri-n-octilaluminio, tri-n-hexilaluminio, trimetilaluminio, y combinaciones de los mismos. Compuestos de alquilboro ejemplo incluyen trietilboro. Compuestos depuradores también pueden ser alumoxanos y alumoxanos modificados incluyendo metilalumoxano y metilalumoxano modificado.

C. Disolventes

10 El disolvente usado en el sistema de reacción de la presente descripción puede ser cualquier especie no polimérica que puede ser retirada de la composición de polímero por calentamiento a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del polímero y/o reducir la presión de la mezcla disolvente/polímero. En cualquier forma de realización, el disolvente puede ser un fluido hidrocarbonado alifático o aromático.

15 Ejemplos de fluidos hidrocarbonados preferiblemente inertes, adecuados son compuestos hidrocarbonados líquidos fácilmente volátiles, que incluyen, por ejemplo, compuestos hidrocarbonados que contienen de 1 a 30, preferiblemente 3 a 20, átomos de carbono. Ejemplos preferidos incluyen propano, n-butano, isobutano, butanos mixtos, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, ciclohexano, isohexano, octano, otros compuestos hidrocarbonados saturados C_6 a C_8 , tolueno, benceno, etilbenceno, clorobenceno, xileno, nafta virgen ligera desulfurada, y cualquier otro disolvente hidrocarbonado reconocido por los expertos en la técnica por ser adecuado para los fines de la presente descripción. Disolventes particularmente preferidos para su uso en los procesos descritos en la presente memoria son n-hexano, isohexano, mezclas de isómeros de hexano y tolueno.

20 La cantidad óptima de disolvente presente en combinación con el polímero en la entrada del desvolatilizador generalmente dependerá del cambio de temperatura deseado de la masa fundida de polímero en el desvolatilizador, y puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición de polímero puede comprender, en la entrada del desvolatilizador, de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 50% en peso de disolvente, o de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 45% en peso de disolvente, o de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso de disolvente, o de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 35% en peso de disolvente.

D. Polímeros a base de propileno usados para preparar la mezcla multimodal

30 Los polímeros que pueden fabricarse en los métodos descritos en la presente memoria incluyen generalmente cualquiera de los polímeros formados de los monómeros descritos en la presente descripción. Polímeros preferidos son polímeros a base de propileno semicristalinos. En cualquier forma de realización, los polímeros pueden tener un peso molecular relativamente bajo, preferiblemente aproximadamente 150.000 g/mol o menor. En cualquier forma de realización, el polímero puede comprender un comonomero seleccionado del grupo que consiste en etileno y olefinas y diolefinas C_4 a C_{20} lineales o ramificadas. En cualquier forma de realización, el comonomero puede ser etileno o una olefina C_4 a C_{20} .

35 El término "polímero" tal como se usa en la presente memoria incluye, pero sin quedar limitado a los mismos, homopolímeros, copolímeros, interpolímeros, terpolímeros, etc. y aleaciones de los mismos. Además, tal como se usa en la presente memoria, el término "copolímero" significa que incluye polímeros que tienen dos o más monómeros, opcionalmente con otros monómeros, y puede referirse a interpolímeros, terpolímeros, etc. El término "polímero" tal como se usa en la presente memoria también incluye copolímeros de bloque, de injerto, al azar y alternantes. El término "copolímero" incluirá además todas las posibles configuraciones geométricas a no ser que se indique de otro modo específicamente. Tales configuraciones pueden incluir simetrías isotácticas, sindiotácticas y al azar.

45 Tal como se usa en la presente memoria, "a base de propileno" o "predominantemente a base de propileno" significa que incluye cualquier polímero que comprende propileno, bien solo o en combinación con uno o más comonomeros, en los que el propileno es el componente mayoritario (es decir, mayor de 50% mol de propileno). En cualquier forma de realización, uno o más polímeros de la mezcla pueden comprender uno o más polímeros a base de propileno, que comprenden propileno y de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 10% en peso de uno o más comonomeros seleccionados de α -olefinas C_2 y C_4 a C_{20} . En cualquier forma de realización, las unidades de comonomero de α -olefina pueden provenir de etileno, buteno, penteno, hexeno, 4-metil-1-penteno, octeno o deceno. Las formas de realización descritas más adelante se discuten con referencia a etileno y hexano como comonomero de α -olefina, pero las formas de realización son igualmente aplicables a otros copolímeros con otros comonomeros de α -olefina. En este sentido, los copolímeros pueden referirse simplemente como polímeros a base de propileno con referencia a etileno y hexeno como α -olefina. En cualquier forma de realización, el uno o más polímeros de la mezcla pueden incluir al menos aproximadamente 4% en peso, al menos aproximadamente 5% en peso, al menos aproximadamente 6% en peso de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno. En esas u otras formas de realización, los copolímeros pueden incluir hasta aproximadamente 6% en peso, o hasta aproximadamente 7% en peso, o hasta aproximadamente 8% en peso, o hasta aproximadamente 9% en peso, o hasta aproximadamente 10%

en peso de unidades derivadas de etileno o derivadas de hexeno, donde el porcentaje en peso está basado en el peso total de las de unidades derivadas de propileno y derivadas de α -olefina.

- Los polímeros de la mezcla de una o más formas de realización están caracterizados por un punto de fusión (T_m), que puede determinarse por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Para los propósitos de la presente memoria, el máximo del mayor pico de temperatura se considera el punto de fusión del polímero. Un "pico" en este contexto se define como un cambio en la pendiente general de la curva DSC (flujo térmico frente a temperatura) de positivo a negativo, formando un máximo sin un desplazamiento de la línea base en la que la curva DSC está representada de modo que una reacción endotérmica se mostraría con un pico positivo. Se insertan en la celda de prueba de 5 a 10 mg de muestra de polímero (prensada como una hoja delgada). La muestra se calienta rápidamente ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta 170°C , se mantiene a 170°C durante 5 minutos, hasta que las señales de temperatura y de flujo térmico son estables. La temperatura se reduce hasta -50°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (ciclo de enfriamiento), se mantiene a -50°C durante 5 minutos, hasta que las señales son estables. La temperatura se eleva hasta 150°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (2° ciclo de calentamiento). Se mide la temperatura de cristalización (T_c) durante el ciclo de enfriamiento; la temperatura de fusión y la entalpía de fusión se miden durante el 2° ciclo de calentamiento.
- En cualquier forma de realización, los polímeros de la mezcla pueden mostrar uno o dos picos de fusión, como se determina por DSC. El mayor pico de fusión puede tener una T_m menor de aproximadamente 130°C , menor de aproximadamente 125°C , o menor de aproximadamente 120°C . El segundo pico de fusión puede tener una T_m menor de aproximadamente 70°C , o menor de aproximadamente 65°C .
- En la siguiente discusión, los términos "polímero(s)" y "polímero(s) semicristalino(s)" se refieren al primer, segundo o tercer polímero o dos de ellos o todos ellos de la presente invención. En una o más formas de realización, la temperatura de cristalización (T_c) del polímero es menor de aproximadamente 100°C , o menor de aproximadamente 90°C , o menor de aproximadamente 80°C , o menor de aproximadamente 70°C , o menor de aproximadamente 60°C , o menor de aproximadamente 50°C , o menor de aproximadamente 40°C , o menor de aproximadamente 30°C , o menor de aproximadamente 20°C , o menor de aproximadamente 10°C . En la misma u otras formas de realización, la T_c del polímero es mayor de aproximadamente 0°C , o mayor de aproximadamente 5°C , o mayor de aproximadamente 10°C , o mayor de aproximadamente 15°C , o mayor de aproximadamente 20°C . En cualquier forma de realización, el límite inferior de T_c del polímero puede ser 0°C , 5°C , 10°C , 20°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C y 70°C ; y la temperatura límite superior de T_c puede ser 100°C , 90°C , 80°C , 70°C , 60°C , 50°C , 40°C , 30°C , 25°C y 20°C estando contemplados intervalos de cualquier límite inferior a cualquier límite superior.
- El término "cristalino" tal como se usa en la presente memoria caracteriza ampliamente aquellos polímeros que poseen un alto grado tanto de orden inter como intramolecular, y que preferiblemente funden por encima de 110°C , más preferiblemente por encima de 115°C , y lo más preferiblemente por encima de 120°C . Los polímeros adecuados para su uso en la presente memoria se dice que son "semicristalinos", que significa que en general estos tienen una cristalinidad relativamente baja. Un polímero que posee un elevado orden inter e intramolecular se dice que tiene un "alto" nivel de cristalinidad, mientras que un polímero que posee un bajo orden inter e intramolecular se dice que tiene un "bajo" nivel de cristalinidad. La cristalinidad de un polímero puede expresarse cuantitativamente, por ejemplo, en términos de cristalinidad porcentual, normalmente con respecto a la misma cristalinidad de referencia o patrón. Tal como se usa en la presente memoria, la cristalinidad se mide con respecto a homopolímero de polipropileno isotáctico. Preferiblemente, el calor de fusión (también referido como H_f) se usa para determinar la cristalinidad. Así, por ejemplo, suponiendo que el calor de fusión para un homopolímero de polipropileno altamente cristalino sea 190 J/g , un copolímero de propileno semicristalino que tenga un calor de fusión de 95 J/g tendrá una cristalinidad del 50%. El término "cristalizable" tal como se usa en la presente memoria se refiere a aquellos polímeros que pueden cristalizar tras estiramiento o recocido. Así, en determinadas formas de realización específicas, el polímero semicristalino puede ser cristalizable.
- Los polímeros semicristalinos usados en formas de realización específicas de la presente descripción tienen preferiblemente una cristalinidad de 5% a 30% la cristalinidad de polipropileno isotáctico. En otras formas de realización, los polímeros semicristalinos pueden tener una cristalinidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 25%, o de aproximadamente 10% a aproximadamente 20%, o de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% la cristalinidad de polipropileno isotáctico.
- El polímero semicristalino puede tener un nivel de isotacticidad expresado como porcentaje de triadas isotácticas (tres unidades de propileno consecutivas), medido por RMN de ^{13}C de 75% mol o mayor, 80% mol o mayor, 85% mol o mayor, 90% mol o mayor, 92% mol o mayor, 95% mol o mayor, o 97% mol o mayor. En una o más formas de realización, la tacticidad de triada puede variar de aproximadamente 75% mol a aproximadamente 99% mol, o de aproximadamente 80% mol a aproximadamente 99% mol, o de aproximadamente 85% mol a aproximadamente 99% mol, o de aproximadamente 90% mol a aproximadamente 99% mol, o de aproximadamente 90% mol a aproximadamente 97% mol, o de aproximadamente 80% mol a aproximadamente 97% mol. En otras formas de realización, la tacticidad de triada puede variar de aproximadamente 70% mol a aproximadamente 99% mol o de 75% mol a aproximadamente 99% mol. La tacticidad de triada se determina por métodos descritos en la publicación de patente de Estados Unidos número 2004/0236042.
- En una o más formas de realización, el polímero semicristalino puede tener una densidad de aproximadamente 0,85

g/cm³ a aproximadamente 0,92 g/cm³, o de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,90 g/cm³, o de aproximadamente 0,86 g/cm³ a aproximadamente 0,89 g/cm³ a temperatura ambiente medida según el método de ensayo de la norma ASTM D-792.

5 En una o más formas de realización, el polímero semicristalino puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 250.000 g/mol, o de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 250.000 g/mol, o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000 g/mol, o de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 175.000 g/mol.

10 El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD) o Mw/Mn, donde Mn, es el peso molecular promedio en número y el índice de ramificación, g'(vis), se caracterizan usando un Cromatograma de Exclusión por Tamaño a Alta Temperatura (SEC), equipado con un detector de índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz en línea (LS) y un viscosímetro. En T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley, 5 Macromolecules, Volumen 34, Número 19, páginas 6812-6820, 2001 se describen detalles experimentales no mostrados a continuación, incluyendo cómo se calibran los detectores.

15 La preparación del disolvente para el experimento SEC puede prepararse por el método descrito en el documento WO 2013/134038. Discusiones del cálculo de la concentración en cada punto del cromatograma y el detector de dispersión de luz usado, las medias de peso molecular, peso molecular promedio en peso, el equipo SEC, índice de ramificación g' y el peso molecular promedio viscoso Mv pueden encontrarse también el documento WO 2013/134038.

20 En una o más formas de realización, el polímero semicristalino puede tener una viscosidad (también referida como viscosidad Brookfield o viscosidad en fundido, medida a 190°C y determinada de acuerdo con la norma ASTM D-3236 de aproximadamente 100 cP a aproximadamente 500.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 100.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 50.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 25.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 15.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 cP, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000 cP, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 15.000 cP, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 cP, o de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 cP, o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 cP, donde 1 cP = 1 mPa.sec.

Composición de adhesivo de aplicación en estado fundido

La presente descripción se refiere además a:

30 Una composición de adhesivo de aplicación en estado fundido, a continuación también referida como adhesivo, que comprende:

1). aproximadamente 40 a aproximadamente 97% en peso de la mezcla de polímero multimodal;

2). aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos un agente de pegajosidad;

3). aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos una cera;

35 4). opcionalmente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso de al menos un agente de nucleación; y

5). opcionalmente aproximadamente 0,01% en peso a 5% en peso de al menos un plastificante,

40 donde el % en peso está basado en el peso total de la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido. La descripción puede también entenderse con relación a las siguientes formas de realización específicas: El componente de pegajosidad puede estar presente típicamente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso, basado en el peso total del adhesivo. Agentes de pegajosidad típicos tienen puntos de reblandecimiento de Anillo y Bola, determinados por el método E28 de la norma ASTM, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 150°C, más preferiblemente de aproximadamente 95°C a aproximadamente 130°C.

45 Agentes de pegajosidad útiles pueden incluir cualquier resina compatible o mezclas de las mismas tales como copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, incluyendo, por ejemplo, estireno/terpeno y alfa metil estireno/terpeno; resina de politerpeno que tienen un punto de reblandecimiento, determinado por el método E28 de la ASTM, de aproximadamente 70°C a 150°C; resinas de terpeno modificado con fenol y derivados hidrogenados de las mismas, por ejemplo, la resina producto originada de la condensación, en un medio ácido, de un terpeno bicíclico y un fenol. Ejemplos de resinas de terpeno modificadas con fenol disponibles comercialmente son Sylvares TP 2040 HM y Sylvares TP 300, ambas disponibles de Arizona Chemical.

50 Los agentes de pegajosidad preferidos son resinas hidrocarbonadas sintéticas. Incluidas están los compuestos hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos, compuestos hidrocarbonados aromáticos y los derivados hidrogenados de los mismos, compuestos hidrocarbonados alifáticos o cicloalifáticos modificados aromáticamente y mezclas de

- los mismos; resinas hidrocarbonadas de petróleo alicíclicas y los derivados hidrogenados de las mismas; teniendo todas un punto de reblandecimiento de Anillo y Bola de aproximadamente 70°C a 135°C). Ejemplos de agentes de pegajosidad hidrogenados particularmente adecuados incluyen Escorez 5400 de Exxon Mobil Chemicals, Arkon P100 de Arakawa y Regalite S1100 de Eastman Chemical, y similares. También están incluidas las resinas C5 cíclicas o acíclicas y resinas acíclicas o cíclicas modificadas aromáticas.
- Ejemplos no limitantes incluyen resinas derivadas de olefinas alifáticas tales como las disponibles de Goodyear con el nombre comercial Wingtack® Extra y la serie Escorez® 1300 de Exxon. Una resina de pegajosidad C5 común en esta clase es un copolímero de dieno-olefina de piperileno y 2-metil-2-buteno que tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 95°C. Esta resina está disponible comercialmente con nombre comercial de la serie Wingtack 95 Eastotac de Eastman y son también útiles en la invención.
- Son también útiles resinas hidrocarbonadas aromáticas que derivan de olefina aromática/alifática C9 y disponibles de Sartomer y Cray Valley con el nombre comercial Norsolene y de la serie Rutgers de resinas hidrocarbonadas aromáticas TK. Norsolene M1090 es un polímero hidrocarbonado termoplástico de bajo peso molecular que tiene un punto de reblandecimiento de Anillo y Bola de 95-105°C y está disponible comercialmente de Cray Valley.
- También es útil como agente de pegajosidad en la invención alfa metil estireno tal como Kristalex 3085 y 3100 de Eastman Chemicals, Sylvares SA 100 de Arizona chemicals. Adhesivos formulados con tales alfa metil estirenos tienen viscosidad resultante de menos de aproximadamente 1500 mPas a 12°C. Para algunas formulaciones pueden requerirse mezclas de dos o más resinas de pegajosidad descritas.
- Pueden mezclarse pequeñas cantidades de agentes de pegajosidad alquil fenólicos con otros agentes de pegajosidad detallados antes para mejorar el comportamiento a alta temperatura de estos adhesivos. Los alquil fenoles añadidos en menos de 20% en peso del peso total del adhesivo son compatibles y en la combinación apropiada aumentan el comportamiento adhesivo a alta temperatura. Los alquil fenoles están disponibles comercialmente de Arakawa Chemical con el nombre comercial Tamanol y en varias líneas de producto de Schenectady International.
- El adhesivo comprende además una cera o una mezcla de ceras, típicamente una cera no funcionalizada.
- Ceras no funcionales adecuadas para su uso en la presente descripción incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de polietileno subproducto y ceras de Fischer-Tropsch. A las ceras de polietileno de alta densidad de bajo peso molecular, ceras de polietileno subproducto y ceras de Fischer-Tropsch se hace referencia convencionalmente en la técnica como ceras de alto punto de fusión sintéticas. Las ceras de Fischer-Tropsch que pueden usarse en la práctica de la descripción incluyen pero sin quedar limitadas a las mismas Sasolwax® C80, Sasolwax®H1 y Sasolwax® H105 disponibles de Sasol Limited, 1 Sturdee Ave, Rosebank, Sudáfrica y Shell GTL Sarawax SX50, Shell GTL Sarawax SX70, Shell GTL Sarawax SX100 y Shell GTL Sarawax SX105 de Shell MDS, Menara Shell, No. 211 Jalan Tun Sambanthan, 50470 Kuala Lumpur. Ceras funcionalizadas no son necesarias para los adhesivos realizados en la presente descripción; sin embargo, estas pueden usarse por razones comerciales. Tales ceras funcionalizadas incluyen ceras de Fischer-Tropsch y ceras funcionalizadas tales como ceras de hidroxiestearamida y ceras de amidas grasas.
- Ceras de parafina que pueden usarse en la práctica de la descripción incluyen Pacemaker® 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45 & 53 disponibles de Citgo Petroleum, Co.; Astor Okerin® 236 disponible de Honeywell; Cera de Parafina R-7152 disponible de Moore & Munger; R-2540 disponible de Moore and Munger; y otras ceras parafínicas tales como las disponibles de Sasol Wax con las designaciones de producto Sasolwax 5603, 6203 y 6805.
- Las ceras microcristalinas útiles aquí son las que tienen 50% en peso o más de alcanos cíclicos o ramificados con una longitud de entre 30 y 100 carbonos. Estas son generalmente menos cristalinas que las ceras de parafina y polietileno, y tienen puntos de fusión mayores de aproximadamente 70°C. Ejemplos incluyen Victory® Amber Wax, una cera con punto de fusión 70°C disponible de Baker Petrolite Corp.; Bareco® ES-796 Amber Wax, una cera con punto de fusión 70°C disponible de Bareco; ceras Besquare®175 y 195 Amber Waxes y ceras con punto de fusión 80°C y 90°C disponibles ambas de Baker Petrolite Corp.; Indramic® 91, una cera con punto de fusión 90°C disponible de Industrial Raw Materials; y Petrowax® 9508 Light, una cera con punto de fusión 90°C disponible de Petrowax. Otros ejemplos de ceras microcristalinas son Sasolwax 3971 disponible de Sasol Wax y Microwax K4001 disponible de Alfred Kochem GmbH. Ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad ejemplo que entran en esta categoría incluyen homopolímeros de etileno disponibles de Backer Petrolite Corp. como Polywax™ 500, Polywax™ 1500 y Polywax™ 2000. Polywax™ 2000 tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, una Mw/Mn de aproximadamente 1,0, una densidad a 16°C de aproximadamente 0,97 g/cm³, y un punto de fusión de aproximadamente 126°C.
- Ceras de polipropileno que pueden usarse en la práctica de la descripción incluyen pero sin quedar limitadas a las mismas Licocene® PP 1302, Licocene® PP 2602 y Licocene® PP 7502 TP de Clariant International Ltd Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz, Suiza, A-C® 1754, A-C® 1660 y A-C® 1089 de Honeywell international Inc, 101 Columbia Road Morristown NJ, 07962 y L-C 503NC de Lion Chemtech Co., Ltd. 36, Daedeok-daero 1277beongil, Daedeok-gu, Daejeon 306-220 Corea.

La cera puede estar presente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso, basado en el peso total del adhesivo.

Los adhesivos de la presente descripción están preferiblemente esencialmente exentos de ceras funcionalizadas. El término "preferiblemente esencialmente exentos" tal como se usa en la presente memoria se refiere a la presencia de hasta 0,1% en peso basado en la composición de una cera funcionalizada. Preferiblemente, está presente menos de 0,05% en peso y más preferiblemente menos de 0,01% en peso basado en la composición de una cera funcionalizada. Las formas de realización más preferidas están totalmente exentas de una cera funcionalizada.

Agentes de nucleación adecuados son, por ejemplo, sales de ácidos orgánicos, tales como ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos alifáticos, siendo ejemplos sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o aluminio de ácido succínico, ácido glutárico, ácido caproico, ácido montánico o sales correspondientes de ácidos carboxílicos que contienen grupos aromáticos, tales como ácido benzoico, alquilbenzoico, naftoico, fenilacético o cinámico. También son adecuados adyuvantes basados en ácido fosfórico, siendo ejemplos organofosfatos de metales alcalinos. También son efectivos ionómeros de ácido etilen-(met)acrílico, siendo ejemplos productos comerciales correspondientes tales como las calidades de la gama Aclyn® (productos comerciales de Honeywell) o de la gama Surlyn® (productos comerciales de Dupont). Componentes de amidas múltiples y sus derivados también son adecuados como agentes de nucleación. Componentes de amidas múltiples son compuestos que tienen al menos dos funcionalidades amida en un grupo con núcleo aromático o alifático. Ejemplos incluyen derivados de tris amida aromáticos tales como 1,3,5-benzenotrisamida, N,N,N-tris-terc-butil-1,3,5-benzenotricarboxamida, N,N,N-tris-ciclohexil-1,3,5-benzenotricarboxamida, N,N,N-n-butil-1,3,5-benzenotricarboxamida, N,N,N-tris-isopropil-1,3,5-benzenotricarboxamida y similares, que se describen en Frank Abraham et. al., Synthesis and Structure--Efficiency Relations of 1,3,5-Benzenotrisamides as Nucleating Agents and Clarifiers for Isotactic Poly(propylene), Macromol. Chem. Phys. 2010, 211, 171-181 y JINGBO WANG, et. al., Crystal Structure y en Morphologies of Polypropylene Homopolymer and Propylene-Ethylene Random Copolymer: Effect of the Substituted 1,3,5-Benzenotrisamides, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 46, 1067-1078 (2008). Trisamidas aromáticas también están disponibles comercialmente como Irgaclear XT 386 y NJSTAR NU-100 (N,N'-díciclohexil-2,6-naftalenondicarboxamida). Componentes de amidas múltiples también incluyen derivados de trisamidas alifáticos tales como N,N',N"-tris(2-metilciclohexil)-1,2,3-propanotricarboxamida, disponible como RIKACLEAR PC1, y similares. Igualmente, son adecuados el tipo dibencilidenosorbitol, no solo en la forma no sustituida sino también en la forma mono- o multisustituida con alquilo, por ejemplo, metilsustituida. Otra clase adecuada de agentes de nucleación incluyen azúcares o alcoholes de azúcar de alosa, altrosa, fructosa, galactosa, glucosa, gulosa, idosa, manosa, sorbosa, talosa, tagatosa, arabinosa, ribosa, ribulosa, xilosa, xilulosa, lixosa, eritrosa, treosa sorbitol, y xilitol. En una forma de realización preferida, el agente de nucleación es un agente clarificador. Un agente clarificador es típicamente una molécula orgánica no polimérica que aumenta la transparencia del polímero reduciendo el tamaño de las esférulitas de polímero. Agentes clarificadores adecuados incluyen derivados de sorbitol, por ejemplo, 1,3,2,4-dibenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-para-metilbenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-meta, para-metilbenciliden sorbitol, bis(4-propilbenciliden)propil sorbitol y mezclas de los mismos. Los agentes clarificadores antes citados están disponibles comercialmente de Milliken Chemical con los nombres comerciales de las series Millad e Hyperform HPN, o la serie ADK STAB-NA de Adeka Corporation.

Preferiblemente, el agente de nucleación o una mezcla de diferentes agentes de nucleación está presente de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 0,5% en peso, y más preferiblemente aproximadamente 0,05% en peso a menos de aproximadamente 0,25% en peso basado en el peso total del adhesivo.

Los adhesivos de la presente descripción pueden comprender opcionalmente plastificantes, estabilizadores, aditivos o mezclas de los mismos. Aunque puede usarse una gama sustancial de tales ingredientes, los formuladores deberán garantizar naturalmente que los adhesivos resultantes cumplen con los requisitos reglamentarios relevantes al uso final deseado.

Los adhesivos de la presente descripción pueden contener también deseablemente un plastificante, incluyendo aceite. Plastificantes adecuados incluyen polibutenos, ftalatos, benzoatos, ésteres adípicos y similares.

Plastificantes particularmente preferidos incluyen ftalatos tales como ftalato de di-iso-undecilo (DIUP), ftalato de di-iso-nonilo (DINP), ftalatos de dioctilo (DOP), aceites minerales, aceites alifáticos, oligómeros de olefinas y polímeros de bajo peso molecular, aceite vegetal, aceites animales y derivados. Plastificantes preferidos incluyen aceite parafínico, aceite nafténico, aceite aromático, éter éster parcial de cadena larga, monoésteres de alquilo, aceites epoxidados, diésteres aromáticos, éter monoéster de alquilo y mezclas de los mismos.

En una forma de realización, el aceite está presente típicamente a aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente 2 a 5% en peso, basado en el peso total del adhesivo. En algunas formas de realización, sin embargo, los aceites pueden no ser deseados y están presentes a menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 0,5% en peso o incluso exento de aceite, basado en el peso total del adhesivo.

Los adhesivos de la presente pueden contener también deseablemente al menos un estabilizador y/o al menos un antioxidante. Estos compuestos se añaden para proteger el adhesivo de la degradación causada por reacción con

oxígeno inducida por elementos tales como calor, luz, o catalizador residual de las materias primas tales como la resina de pegajosidad.

Entre los estabilizadores y antioxidantes aplicables incluidos en la presente descripción están fenoles impedidos de alto peso molecular y fenoles multifuncionales tales como fenol que contiene azufre y fósforo. Fenoles impedidos son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden estar caracterizados como compuestos fenólicos que también contienen radicales estéricamente voluminosos en cercana proximidad al grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, grupos butilo terciario están generalmente sustituidos sobre el anillo benceno en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos estéricamente voluminosos en la vecindad del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento, y por consiguiente, su reactividad; proporcionando así este impedimento el compuesto fenólico con sus propiedades estabilizadoras. Fenoles impedidos representativos incluyen; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetraquis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrito; n-octadecil-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'-metilenobis(2,6-terc-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-terc-butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5-triazina; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de di-n-(octiltio)etilo; y hexa[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de sorbitol.

Tales antioxidantes están disponibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals e incluyen Irganox® 565, 1010, 1076 y 1726 que son fenoles impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como depuradores de radicales y pueden usarse solos o en combinación con otros antioxidantes tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos®168 disponible de Ciba Specialty Chemicals. Catalizadores de fosfito están considerados catalizadores secundarios y no se usan generalmente solos. Estos se usan principalmente como agentes de descomposición de peróxido. Otros catalizadores disponibles son Cyanox® LTDP disponible de Cytec Industries y Ethanox® 330 disponible de Albemarle Corp. Muchos de tales antioxidantes están disponibles para usar solos o en combinación con otros de tales antioxidantes. Estos compuestos pueden añadirse al adhesivo en pequeñas cantidades, típicamente menos de aproximadamente 1% en peso, y no tienen efecto sobre otras propiedades físicas. Otros compuestos que podrían añadirse que tampoco afectan las propiedades físicas son pigmentos que añaden color, o agentes de fluorescencia, por citar solo un par. Aditivos como estos son conocidos por los expertos en la técnica.

Dependiendo de los usos finales contemplados de los adhesivos, otros aditivos tales como pigmentos, colorantes y cargas añadidos convencionalmente a los adhesivos de aplicación en estado fundido pueden incorporarse en pequeñas cantidades, es decir, hasta aproximadamente 10% en peso, en los adhesivos de la presente descripción.

Los adhesivos de la presente descripción se preparan mezclando los componentes en una masa fundida a una temperatura superior a aproximadamente 180°C para formar una mezcla homogénea. Diversos métodos de mezcla se conocen en la técnica y es satisfactorio cualquier método que produzca una mezcla homogénea, incluyendo proceso de extrusión. La mezcla se enfría a continuación y puede formarse en gránulos o bloques para almacenamiento o transporte. Estos adhesivos preformados pueden volver a calentarse luego para aplicarse sobre sustratos.

Además, la presente invención se refiere a:

Un método de fabricación de un artículo según la presente invención, que comprende

- (1) calentar la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido hasta una temperatura en la que esté completamente fundido;
 - (2) aplicar la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido a al menos una superficie de un primer sustrato para formar una capa de adhesivo sobre la al menos una superficie del primer sustrato, donde dicha al menos una superficie está parcialmente o totalmente cubierta por la capa de adhesivo; y
 - (3) solidificar la capa de adhesivo enfriando activamente la misma o dejando que la misma se enfríe hasta temperatura ambiente.
- En una forma de realización preferida después de la etapa (2), se pone en contacto un segundo sustrato con la capa de adhesivo de aplicación en estado fundido sobre el primer sustrato.

En otra forma de realización preferida, después de la etapa (2) la superficie del adhesivo de aplicación en estado fundido se vuelve a fundir ("reactiva"), se pone entonces en contacto un segundo sustrato con la capa de adhesivo de aplicación en estado fundido sobre el primer sustrato y solidifica enfriando activamente o dejando que se enfríe hasta temperatura ambiente.

En formas de realización preferidas de la descripción, el primer y segundo sustratos pueden ser sustratos similares o distintos.

Sustratos preferidos para unir incluyen papel kraft virgen y reciclado, papel kraft de alta y baja densidad, cartón ordinario y diversos tipos de papel kraft tratado y revestido. Materiales compuestos también pueden usarse para aplicaciones de envasado. Estos materiales compuestos pueden incluir cartón ordinario laminado con una hoja de

5 aluminio que adicionalmente está laminada con materiales de película tales como polietileno, Mylar, polipropileno, poli(cloruro de vinilideno), etileno acetato de vinilo y otros diversos tipos de películas. Adicionalmente, estos materiales de película también pueden unirse directamente a cartón ordinario o papel kraft. Los sustratos antes citados no representan en modo alguno una lista exhaustiva, ya que una gran diversidad de sustratos, especialmente materiales compuestos; encuentran utilidad en la industria del envasado. Las composiciones de adhesivo de aplicación en estado fundido de la descripción encuentran uso en, por ejemplo, aplicaciones de envasado, conversión, fijación de pajitas y unión de boquillas, por ejemplo, en cartones para envasado de líquidos, termosellado, por ejemplo, para el cierre de bolsas y unión de costuras laterales, revestimiento, por ejemplo, etapas de prevestimiento y de reactivación relacionadas, compactación de líneas de cola, encuadernación y montaje de filtros. Los adhesivos encuentran uso particular como adhesivos de formación de cajas, envases de cartón y bandejas, y como adhesivos de sellado, incluyendo aplicaciones de termosellado, por ejemplo, en el envasado de cereales, galletitas saladas y cerveza. Abarcado por la descripción están recipientes, por ejemplo, envases de cartón, cajas, cajas de cartón, cajas plegables, bolsas, bandejas, filtros, encuadernación y similares, y donde el adhesivo es aplicado por el fabricante del mismo antes del envío al envasador. Después del envasado, el recipiente se sella por calor.

15 Todos los polímeros usados para preparar los adhesivos descritos en la Tabla 1 tienen el mismo Mw (~30.000 g/mol) y cristalinidad con un intervalo de entalpía de fusión de 31 J/g a 54 J/g y muestran al menos 3 fracciones por TREF; el porcentaje de las 3 fracciones y la temperatura de elución de la fracción cristalina son diferentes.

20 Los polímeros de acuerdo con la presente descripción proporcionan un alto nivel de comportamiento de adhesión conseguido a una rápida velocidad de endurecimiento. Estos presentan estabilidad térmica mejorada sobre adhesivos de aplicación en estado fundido a base de EVA y PP más cera funcionalizada, que es realizable como tiempos de parada de máquina reducidos. Los polímeros de acuerdo con la presente descripción proporcionan un alto nivel de comportamiento proporcionado a mejor peso de revestimiento comparado con productos a base de EVA en base a diferencias de densidad y dependencia reducida de materias primas críticas.

25 Formas de realización ejemplo de acuerdo con la presente descripción:

Forma de realización 1. Una mezcla de polímero multimodal de al menos tres fracciones determinada por Fraccionamiento con Elevación de la Temperatura de Elución, comprendiendo dicha mezcla:

- 30 - un primer polímero a base de propileno, donde el primer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀;
- un segundo polímero a base de propileno, donde el segundo polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀; donde el segundo polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno;
- 35 - un tercer polímero a base de propileno, donde el tercer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀; donde el tercer polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno y el segundo polímero a base de propileno

40 donde la mezcla de polímero multimodal tiene un Mw de aproximadamente 5000 g/mol a aproximadamente 250.000 g/mol; y

donde, cuando se somete a Fraccionamiento con Elevación de la Temperatura de Elución, la mezcla de polímero multimodal presenta:

- una primera fracción que es soluble a -15°C en xileno o diclorobenceno, teniendo la primera fracción una tacticidad de triada isotáctica (mm) de aproximadamente 55% mol a aproximadamente 85% mol;
- 45 - una segunda fracción que es insoluble a -5°C en xileno o diclorobenceno y soluble a 40°C en xileno o diclorobenceno, y
- una tercera fracción que es insoluble a 70°C en xileno o diclorobenceno teniendo la tercera fracción una tacticidad de triada isotáctica (mm) de aproximadamente 85% mol a aproximadamente 98% mol.

50 Forma de realización 2. La mezcla de polímero multimodal según la Forma de realización 1, que tiene una primera fracción que es soluble a -15°C que supone al menos 50% en peso del polímero multimodal.

Forma de realización 3. La mezcla de polímero multimodal según la Forma de realización 1 o 2, que tiene un Mw de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol.

Forma de realización 4. La mezcla de polímero multimodal según la Forma de realización 1 o 2, que tiene un Mw de aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 60.000 g/mol.

- Forma de realización 5. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3 o 4, que tiene una MWD de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,5.
- Forma de realización 6. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3 o 4, que tiene una MWD de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,2.
- 5 Forma de realización 7. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3 o 4, que tiene una MWD de aproximadamente 2 a aproximadamente 3,0.
- Forma de realización 8. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7, que es una mezcla de tres reactores.
- 10 Forma de realización 9. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8, que es una mezcla de solución.
- Forma de realización 10. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9, que está en la forma de gránulo polimérico.
- Forma de realización 11. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, donde el primer polímero a base de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno, el segundo polímero a base de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno, y el tercer polímero a base de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno.
- 15 Forma de realización 12. Una composición de adhesivo de aplicación en estado fundido que comprende:
- 1). aproximadamente 40 a aproximadamente 97% en peso de la mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las Formas de realización 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o 11;
 - 20 2). aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos un agente de pegajosidad;
 - 3). aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos una cera;
 - 4)). opcionalmente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso de al menos un agente de nucleación; y
 - 5)). opcionalmente aproximadamente 0,01% en peso a 5% en peso de al menos un plastificante,
- 25 donde el % en peso está basado en el peso total de la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido.
- Forma de realización 13. La composición de adhesivo de aplicación en estado fundido según la Forma de realización 12, donde la mezcla de polímero multimodal tiene una MWD de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,5.
- Forma de realización 14. La composición de adhesivo de aplicación en estado fundido según la Forma de realización 12 o 13, que comprende además un antioxidante presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido.
- 30 Forma de realización 15. Un artículo que comprende al menos un sustrato y una composición de aplicación en estado fundido según una cualquiera de las Formas de realización 12, 13, o 14.
- Forma de realización 16. El artículo según la Forma de realización 15, donde el artículo comprende un primer sustrato y un segundo sustrato, donde el primer sustrato y un segundo sustrato se unen entre sí mediante la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido, que es interpuesta entre el primer sustrato y un segundo sustrato.
- 35 Forma de realización 17. El artículo según la Forma de realización 15 o 16, donde el artículo se usa para aplicaciones de envasado, fijación de pajitas, unión de boquillas, cierre de bolsas, revestimiento y encuadernación.
- Forma de realización 18. Un método de fabricación de un artículo según una cualquiera de las Formas de realización 15, 6 o 17, que comprende
- 40 1). calentar la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido hasta una temperatura en la que esté completamente fundido;
- 2). aplicar la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido a al menos una superficie de un primer sustrato para formar una capa de adhesivo sobre la al menos una superficie del primer sustrato, donde dicha al menos una superficie está parcialmente o totalmente cubierta por la capa de adhesivo; y
- 45 3). solidificar la capa de adhesivo enfriando activamente la misma o dejando que la misma se enfríe hasta temperatura ambiente.

Forma de realización 19. El método según la Forma de realización 18, en el que después de la etapa (2), se pone en contacto un segundo sustrato con la capa de adhesivo de aplicación en estado fundido sobre el primer sustrato.

5 Forma de realización 20: El método según la Forma de realización 18, en el que después de la etapa (3), la superficie de adhesivo no unida se vuelve a fundir ("reactiva"), se pone en contacto un segundo sustrato con la capa de adhesivo de aplicación en estado fundido sobre el primer sustrato y de nuevo se deja solidificar enfriando activamente o dejando enfriar hasta temperatura ambiente.

Preparación de muestras y métodos de prueba

Preparación de muestras:

10 Se calentó el polímero hasta aproximadamente 180°C a 200°C hasta fusión. Una vez fundido, se agitó usando un agitador con impulsor de tres paletas a entre 200 y 400 rpm durante 10 a 20 minutos. Los otros tres componentes se mezclaron entre sí y se añadieron al polímero fundido en tercios a intervalos de tiempo regulares. Para muestras que contienen un agente de nucleación, este componente se añadió primero y el resto de componentes se añadieron solo después de que el agente de nucleación se hubiera dispersado durante aproximadamente 15 a 25 minutos.

Punto de reblandecimiento:

15 Los puntos de reblandecimiento de las muestras se midieron usando una célula de medida de puntos de goteo Mettler-Toledo. En esta prueba, se vierte la muestra de adhesivo fundido en un anillo de metal. Después de al menos 24 horas de acondicionamiento a temperatura ambiente, se coloca un anillo en la celda de medida y se calienta a 2°C/min desde 60°C hasta una temperatura máxima de 160°C. El punto de reblandecimiento de la muestra se registra cuando el material se hace suficientemente fluido para fluir a través de la abertura inferior del anillo y cortar un detector de haz láser. Los valores reportados son medias basadas en dos mediciones individuales.

Viscosidad:

20 La viscosidad en estado fundido en mPa·s se midió con un viscosímetro Brookfield Thermosel RVT a la temperatura dada usando una varilla n.º 27 a una velocidad de 100 rpm.

Adhesión:

25 El potencial de adhesión se determinó aplicando un cordón de 2 mm de ancho de adhesivo fundido a 180°C a una pieza de sustrato de 25mm *40mm, y poniendo en contacto inmediatamente con una segunda pieza de sustrato. Inmediatamente se colocó un peso de 100 gramos en la parte superior de la unión durante 3 segundos para proporcionar compresión. Las probetas preparadas se acondicionaron a diferentes temperaturas durante 24 horas. 30 Las uniones se separaron con la mano y se registró el desgarro de fibra resultante. El valor de desgarro de fibra porcentual reportado es una media basada en tres probetas.

Resistencia térmica:

35 Tal como se describe en la patente US 2009/0203847, la tensión térmica se define como la temperatura a la cual una unión sometida a tensión falla. En los ejemplos siguientes, se usó para medir la resistencia térmica la tensión térmica, o la capacidad de un compuesto de aplicación en estado fundido para soportar temperatura elevada bajo fuerzas de separación (también referida en la presente memoria como tensión térmica de separación).

40 1. Se cortaron cuatro piezas de cartón de cartón ondulado de 75mm * 25mm y 75mm * 50mm, discurriendo la fresa paralela al borde más largo. En ambos lados de cada cartón, se trazó una línea a 25 mm del extremo, como se indica en la Figura 7.

2. Se calentaron aproximadamente 100 g de material de aplicación en estado fundido en un pequeño recipiente de metal a la temperatura de aplicación, 180-185°C.

3. El adhesivo se agitó con una espátula para garantizar una distribución uniforme de calor; la espátula se sacó del adhesivo para producir un flujo de adhesivo en el recipiente. Este proceso se repitió para cada muestra.

45 4. El cartón de 50 mm se hizo pasar bajo el flujo de adhesivo para proporcionar una anchura de cordón de aproximadamente 2 mm a lo largo de la línea de 25 mm como se muestra en la Figura 7 (la velocidad con la cual se mueve el cartón determina la anchura del cordón y la velocidad típica fue de aproximadamente 2 m/s).

5. El cartón de 25 mm se tomó y se unió mismo lado con mismo lado cubriendo hasta la marca de 25 mm de la marca de 25 mm del cartón de 50 mm como se muestra en la Figura 8. El cartón de 25 mm se colocó en el centro del cartón de 50 mm dejando sin comprimir el adhesivo de aplicación en estado fundido en cada lado.

50 6. La unión se formó en 3 segundos y se colocó un peso de 100 g en el área de unión para garantizar una presión de unión homogénea. La unión se dejó al menos 24 horas antes de probar.

7. El extremo del cartón de 25 mm de la muestra unida se perforó para permitir colgar un peso de 100 g del mismo. La muestra se fijó por la pieza de 50 mm de cartón en un horno de modo que estaba horizontal a la repisa del horno con el cartón de 25 mm hacia abajo usando cuatro pinzas y se fijó un peso de 100 g al mismo como se muestra en la Figura 9.

- 5 8. Se encendió el horno y se fijó una temperatura de 40°C y se dejó durante 20 minutos. La temperatura del horno después de los 20 minutos iniciales se elevó 3°C cada 15 minutos. La temperatura del horno indicada cuando la muestra falla representa la resistencia térmica de la muestra. El valor de resistencia térmica reportado es un valor medio, basado en 4 probetas.

Velocidad de endurecimiento:

- 10 La velocidad de endurecimiento se define como la cantidad de tiempo que los sustratos deben estar comprimidos entre sí antes de que puedan soltarse. Una unión mantenida menos tiempo que el tiempo de endurecimiento puede abrirse o ser de resistencia inadecuada. Una unión mantenida durante el tiempo de endurecimiento o mayor proporcionará las propiedades del adhesivo completas. El tiempo de endurecimiento se midió usando el método descrito en el documento US 5.201.230. El tiempo de endurecimiento es un valor medio, basado en 3 pruebas.

- 15 Se aplicó un cordón de adhesivo a un sustrato de cartón que se desplaza en una cinta que se mueve a 30 m/s.

La temperatura de aplicación de adhesivo fue 180°C. Después de un tiempo abierto de 1 segundo, se aplicó otro sustrato de cartón al primer sustrato con una fuerza de 1 kg. Los dos sustratos se mantuvieron juntos durante un tiempo predeterminado, conocido como "tiempo de endurecimiento", y luego se separaron con fuerza máxima.

- 20 Las pruebas de adhesión muestran que el uso de los polímeros de acuerdo con la presente descripción dio lugar a un desgarro de fibra de 50 a 100% sobre sustrato barnizado a 5°C y en 70 a 100% de desgarro de fibra sobre sustrato barnizado a 5°C para las composiciones preferidas. Las pruebas de velocidad de endurecimiento muestran que el uso de polímeros de acuerdo con la presente descripción llevó menos de 8 segundos para generar un desgarro de fibra de 100% y menos de 4 segundos para generar un desgarro de fibra de 100% para las composiciones preferidas.

25 EJEMPLO COMPARATIVO 1:

Adhesivos desarrollados con copolímeros a base de C3/C6, que generan rápidas velocidades de endurecimiento pero adhesión media. Ejemplos pueden encontrarse en la gama de adhesivos comerciales de Technomelt Supra de Henkel entre otros.

- 30 La Figura 1 muestra el nivel de comportamiento de un adhesivo a base de un copolímero C3/C6 disponible comercialmente, Linxar 128. Puede conseguirse una rápida velocidad de endurecimiento (menor de 4 segundos); el comportamiento de adhesión sobre sustratos difíciles es insuficiente. Polímeros APAO (poli-alfa atácticos) proporcionarían buena adhesión, pero no son muy adecuados para esta aplicación debido a que necesitan demasiado tiempo para endurecer. Reducir el tiempo de endurecimiento de tales APAO requeriría aditivos costosos.

EJEMPLO 2:

- 35 Esta serie de experimentos se creó para mostrar el impacto de diversos parámetros de diseño del polímero. Todos los polímeros de esta tabla son copolímero de propileno y etileno y tienen un Mw similar de aproximadamente 30.000 g/mol. En la Tabla 1, se muestran para las Muestras 1-13 las propiedades del polímero y los datos de comportamiento del adhesivo. Para cada Muestra, se incluyó una cantidad idéntica de polímero (que muestra tres fracciones en diferentes proporciones así como diferentes cristalinidades y diferentes distribuciones de peso molecular como se muestra en la tabla) en una formulación de adhesivo consistente, asegurando que las características del polímero fueron la única variable en cada caso. La formulación de adhesivo usada se indica en la Tabla 2, muestra 21. Las muestras 5 y 8 tienen una fracción cristalina que eluye a mayor temperatura y muestra una $\tan \delta=1$ a mayor temperatura (por Figura 2), conduciendo a un menor tiempo de endurecimiento.

- 45 La muestra de polímero 10 de la Tabla 1 tiene un porcentaje de triadas isotácticas de 77% mol. Este polímero se fraccionó por TREF; la primera fracción que es soluble a -15°C tiene una tacticidad de triada isotáctica (mm) de 61% mol y la tercera fracción que es insoluble a 70° tiene una tacticidad de triada isotáctica (mm) de 87% mol.

La Figura 3 muestra la tendencia para el potencial de adhesión y velocidad de endurecimiento como función de la cristalinidad total de los polímeros. La línea de tendencia lisa y triángulos plana corresponden al tiempo de endurecimiento cuando la línea de tendencia de trazos y cuadrados corresponde a Adhesión.

- 50 La Figura 4 muestra que pueden usarse algunos diseños específicos y de polímeros novedosos para conseguir un nivel equilibrado de adhesión y velocidad de endurecimiento.

ES 2 625 621 T3

Tabla 1

Muestra	Etileno (% p)	Hf (J/g)	Mw (kg/mol)	MWD	1ª Fracción (% p)	2ª Fracción (% p)	3ª Fracción (% p)	Temperatura de elución (°C)	Tiempo de endurecimiento (s)	Adhesión Seyfert, 23°C	Adhesión Seyfert, 5°C	Adhesión Frovi, 5°C
1	5,1	47	30	4,2	38	31	27	81	3	>80	50 < <80	10
2	7,5	48	31	3,7	52	7	29	81	4	>80	>80	95
3	5,7	41	30	4,1	45	30	21	81	3,5	>80	50 < <80	50
4	8,8	31	31	3,8	64	4	21	80	6	>80	>80	100
5	6,2	54	32	3,2	37	24	32	86	2,5	>80	<50	10
6	8	47	33	3,3	53	6	33	87	3	>80	>80	90
7	6,5	47	33	3,2	41	28	25	86	4	>80	50 < <80	30
8	8,9	37	33	3	61	3	25	87	4	>80	>80	95
9	6,3	39		2,2					5	>80	<50	5
10	7,4	40	33	2,2	51	12	35	74	4	>80	>80	60
11	7,2	44	31	2	30	42	25	67	3,5	>80	50 < <80	40
12	7,2	51	32	2,2	45	16	33	86	3	>80	<50	10
13	5	43	33	2,1	52	17	25	85	3,5	>80	50 < <80	5

Tabla 2

Ejemplo	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Polímero de muestra 10	65	65	65	65	65	65	65	65	65			65
Polímero A										65	65	
Agente de pegajosidad A					20							
Agente de pegajosidad B	20	20	20	20				20	20	20	20	20
Agente de pegajosidad C						20						
Agente de pegajosidad D							20					
Cera A	14,4			7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	5,7
Cera B		14,4										
Cera C			14,4	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	5,7
Cera D												3
Agente de nucleación 1									0,1			
Agente de nucleación 2								0,1		0,1		
Estabilizador	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Punto de reblandecimiento	116	118	132	126	127	126	126	160	126	157	126	128

(°C)												
Viscosidad @ 180°C	985	1140	1275	1125	1002	1120	1100	1135	1125	890	885	1192
Resistencia térmica (°C)	60	63	43	62	54	66	54	51	70	75	66	53
Adhesión a cartón (temperatura ambiente)	0	70	100	0	0	3	0	93	0	0	0	3
Adhesión a Frovi 250 (temperatura ambiente)	10	97	100	97	37	90	67	100	77	100	7	63
Adhesión a Frovi Barnizado (temperatura ambiente)	10	7	7	10	10	100	97	7	10	7	10	93
Vel. endurecimiento (probador Kanebo, tiempo hasta 90% desgarro de fibra)	8,5	8,5	19	6,5	5,5	4,5	4,5	4,5	5,5	4,5	5	6

5 Ejemplos en la Tabla 2 muestran el efecto de los ingredientes de formulación sobre el comportamiento. Los Ejemplos 14, 15, 16 y 25 muestran el efecto de cambios en el tipo de cera. Los Ejemplos 17 a 20 muestran el efecto de diferentes tipos de agentes de pegajosidad. Los Ejemplos 21, 22 y 23 muestran el efecto de añadir agentes de nucleación. Los Ejemplos 23 y 24 son ejemplos comparativos que muestran el efecto de usar un copolímero C3/C6 (Linxar 128).

10 El Polímero A (Linxar 128) es un copolímero multimodal C3/C6 (entalpía de fusión: 45 J/g, Mw: 40.000 g/mol, MWD: 3,4, fracción soluble: 24 % en peso, segunda fracción: 54% en peso y tercera fracción: 22% que eluye a 80°C). El agente de pegajosidad A es un agente de pegajosidad hidrocarbonado (a base de C5, Punto de reblandecimiento: 94°C), agente de pegajosidad B, un agente de pegajosidad hidrocarbonado (DCPD, a base de dicitopentadieno, Punto de reblandecimiento: 103°C, alifático), agente de pegajosidad C es un agente de pegajosidad hidrocarbonado (a base de DCPD, Punto de reblandecimiento: 103°C, aromático modificado) y el agente de pegajosidad D es un agente de pegajosidad hidrocarbonado (a base de C9, Punto de reblandecimiento: 100°C, parcialmente hidrogenado). La cera A es una cera de Fischer-Tropsch (Punto de goteo: 110°C, Viscosidad a 140°C < 100mPas), la cera B es una cera de polietileno (Punto de goteo: 110°C, Viscosidad a 140°C < 100mPas), la cera C es una cera de polipropileno (Punto de goteo: 145°C, Viscosidad a 170°C: <100mPas) y la cera D es una cera de polipropileno injertada con anhídrido maleico (MaH) (Punto de goteo: 141°C, viscosidad a 190: < 200mPas, índice de saponificación. mgKOH/g: 50). El agente de nucleación 1 es una mezcla de estearato de cinc y la sal de calcio de un ácido carboxílico cíclico; y el agente de nucleación 2 es un derivado de sorbitol a base de un agente clarificante propietario de Adeka Corporation de su serie ADK STAB-NA. El estabilizador es un antioxidante primario (antioxidante fenólico impedido estéricamente).

Los diferentes ejemplos ilustran variaciones en el nivel de comportamiento y el impacto que algunos aditivos pueden tener sobre diferentes comportamientos.

25 Las formas de realización específicas descritas en la presente memoria se ofrecen únicamente a modo de ejemplo y la descripción está limitada únicamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas.

30 Algunas formas de realización y características se han descrito usando un conjunto de límites superiores numéricos y un conjunto de límites inferiores numéricos. Se apreciará que a no ser que se indique de otro modo están contemplados intervalos de cualquier límite inferior a cualquier límite superior. Determinados límites inferiores, límites superiores e intervalos aparecen en una o más reivindicaciones siguientes. Todos los valores numéricos tienen en cuenta el error experimental y variaciones que podrían esperarse por un experto con conocimientos medios en la técnica.

El término “que comprende” (y sus variaciones gramaticales) tal como se usa en la presente memoria se usa en el sentido inclusivo de “que tiene” o “que incluye” y no en el sentido exclusivo de “que consiste únicamente en”. Los términos “un” y “el” tal como se usan en la presente memoria se entiende que abarcan el plural, así como el singular.

35 Se han definido diversos términos antes. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se ha definido antes, se le dará la definición más amplia que las personas de la técnica pertinente le hayan dado a dicho término como se refleja en al menos una publicación impresa o patente expedida. Además, todas las patentes, procedimientos de prueba y otros documentos citados en esta solicitud están incorporados en su totalidad por referencia en el grado en que tal descripción no sea inconsistente con esta solicitud y para todas las jurisdicciones en las que tal incorporación esté permitida.

5 La anterior exposición de la descripción ilustra y describe la presente descripción. Adicionalmente, la descripción muestra y describe solo las formas de realización preferidas aunque, como se ha citado antes, se entiende que la descripción puede usarse en otras diversas combinaciones, modificaciones y entornos y puede sufrir cambios o modificaciones dentro del ámbito del concepto tal como se expresa en la presente memoria, correspondiente a las anteriores enseñanzas y/o la competencia o conocimiento de la técnica relevante.

Aunque la anterior está dirigida a formas de realización de la presente descripción, pueden idearse otras y adicionales formas de realización de la descripción sin apartarse del ámbito básico de la misma, y el ámbito de la misma está determinado por las siguientes reivindicaciones.

10 Las formas de realización descritas antes en la presente pretenden explicar con detalle los mejores modos de ponerla en práctica y permite a otros expertos en la técnica utilizar la descripción en tales, u otras, formas de realización y con las diversas modificaciones requeridas por las aplicaciones o usos particulares. Por consiguiente, la descripción no está limitada a la forma descrita en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímero multimodal de al menos tres fracciones que se determinan por Fraccionamiento con Elevación de la Temperatura de Elución, comprendiendo dicha mezcla:
- 5 un primer polímero a base de propileno, donde el primer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀;
- un segundo polímero a base de propileno, donde el segundo polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀; donde
- 10 el segundo polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno;
- un tercer polímero a base de propileno, donde el tercer polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno y una alfa-olefina C₄ a C₂₀; donde
- 15 el tercer polímero a base de propileno es diferente del primer polímero a base de propileno y el segundo polímero a base de propileno
- donde la mezcla de polímero multimodal tiene un Mw de aproximadamente 5.000 g/mol a aproximadamente 250.000 g/mol; y
- donde, cuando se somete a Fraccionamiento con Elevación de la Temperatura de Elución, la mezcla de polímero multimodal presenta:
- 20 una primera fracción que es soluble a -15°C en xileno, teniendo la primera fracción una tacticidad de triada isotáctica (mm) de aproximadamente 55% mol a aproximadamente 85% mol;
- una segunda fracción que es insoluble a -5°C en xileno o diclorobenceno y soluble a 40°C en xileno o diclorobenceno, y
- 25 una tercera fracción que es insoluble a 70°C en xileno o diclorobenceno, teniendo la tercera fracción una tacticidad de triada isotáctica (mm) de aproximadamente 85% mol a aproximadamente 98% mol.
2. La mezcla de polímero multimodal según la reivindicación 1, que tiene una primera fracción que es soluble a -15°C que representa al menos 50% en peso del polímero multimodal.
3. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que tiene un Mw de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 150.000 g/mol o un Mw de aproximadamente 20.000 g/mol a aproximadamente 60.000 g/mol.
- 30 4. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, que tiene una MWD de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,5 o una MWD de aproximadamente 1,9 a aproximadamente 3,2 o una MWD de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0.
5. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, que es una mezcla de tres reactores o mezcla de solución.
- 35 6. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, o 5, que está en la forma de gránulo de polímero.
7. La mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, o 6, en la que el primer polímero a base de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno, el segundo polímero a base de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno, y el tercer polímero a base de propileno comprende un copolímero de propileno y etileno.
- 40 8. Una composición de adhesivo de aplicación en estado fundido que comprende:
- 1). aproximadamente 40 a aproximadamente 97% en peso de la mezcla de polímero multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7;
- 45 2). aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos un agente de pegajosidad;
- 3). aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso de al menos una cera;
- 4)). opcionalmente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso de al menos un agente de nucleación;

5)). opcionalmente aproximadamente 0,01% en peso a 5% en peso de al menos un plastificante, y

6). opcionalmente un antioxidante presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso de la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido;

5 en la que el % en peso está basado en el peso total de la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido.

9. La composición de adhesivo de aplicación en estado fundido según la reivindicación 8, en la que la mezcla de polímero multimodal tiene una MWD de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,5.

10 Un artículo usado para aplicaciones de envasado, fijación de pajitas, unión de boquillas, cierre de bolsas, termosellado, revestimiento, encuadernación y ensamblaje de filtros que comprende al menos un sustrato y una composición de aplicación en estado fundido según la reivindicación 8 o 9.

11. Un método de fabricación de un artículo según la reivindicación 10, que comprende

1). calentar la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido hasta una temperatura en la que esté completamente fundido;

15 2). aplicar la composición de adhesivo de aplicación en estado fundido a al menos una superficie de un primer sustrato para formar una capa de adhesivo sobre la al menos una superficie del primer sustrato, donde dicha al menos una superficie está parcialmente o totalmente cubierta por la capa de adhesivo; y

3). solidificar la capa de adhesivo enfriándola activamente o dejándola enfriar hasta temperatura ambiente;

4). opcionalmente después de la etapa (2), se pone en contacto un segundo sustrato con la capa de adhesivo de aplicación en estado fundido sobre el primer sustrato; y

20 5). opcionalmente después de la etapa 3, la superficie del adhesivo se vuelve a fundir ("reactiva") y se pone en contacto un segundo sustrato con la capa de adhesivo de aplicación en estado fundido sobre el primer sustrato y se enfría por enfriamiento activo o dejándola enfriar hasta temperatura ambiente.

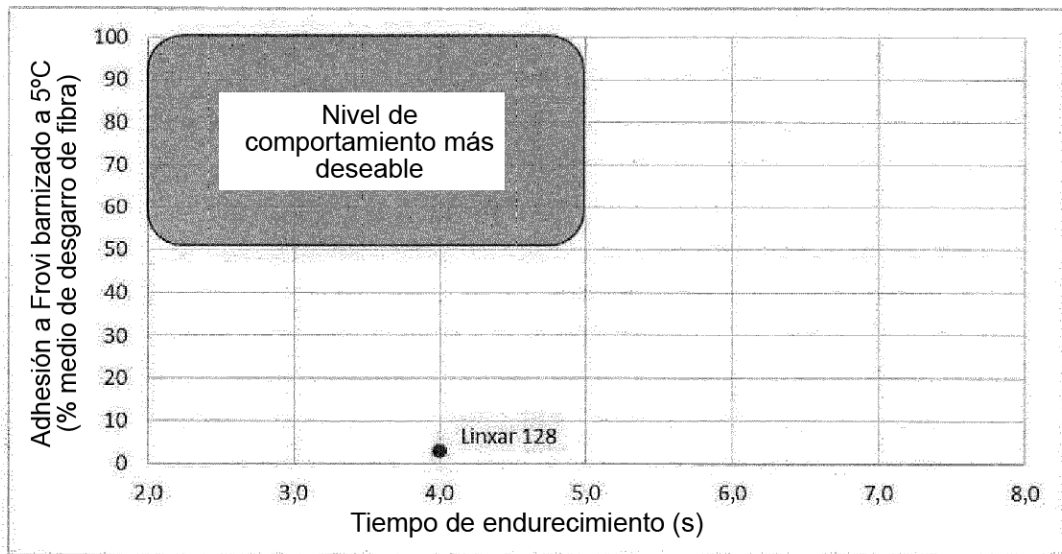


Fig. 1

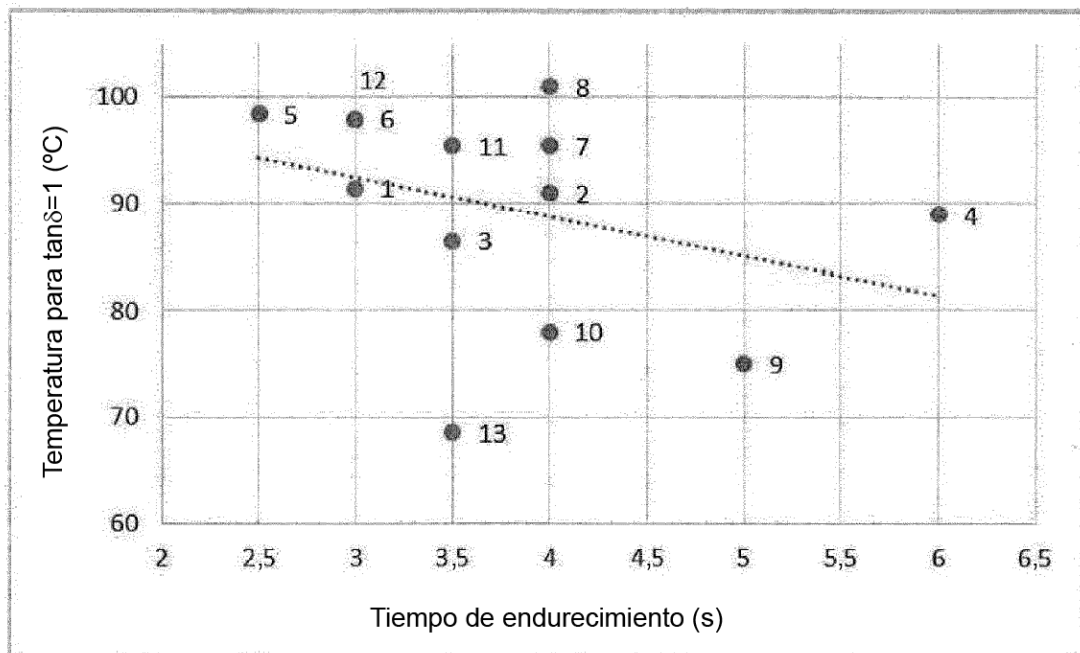


Fig. 2

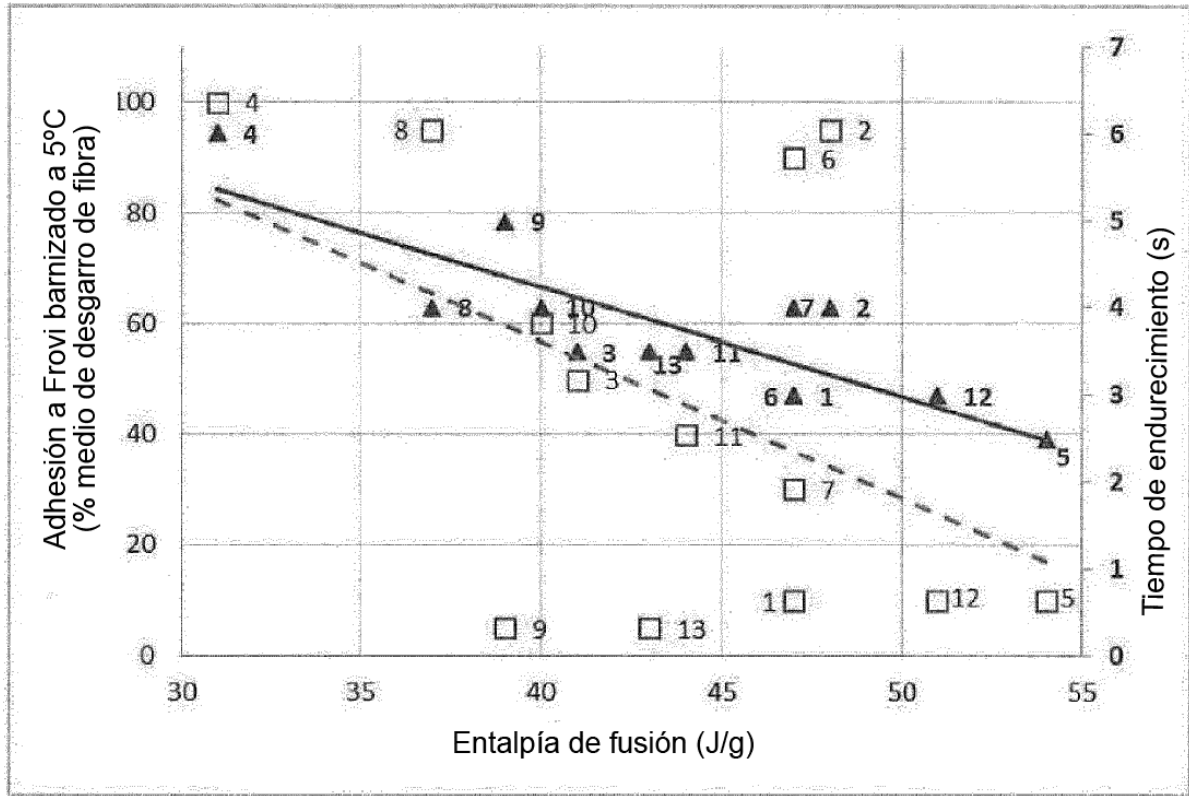


Fig. 3

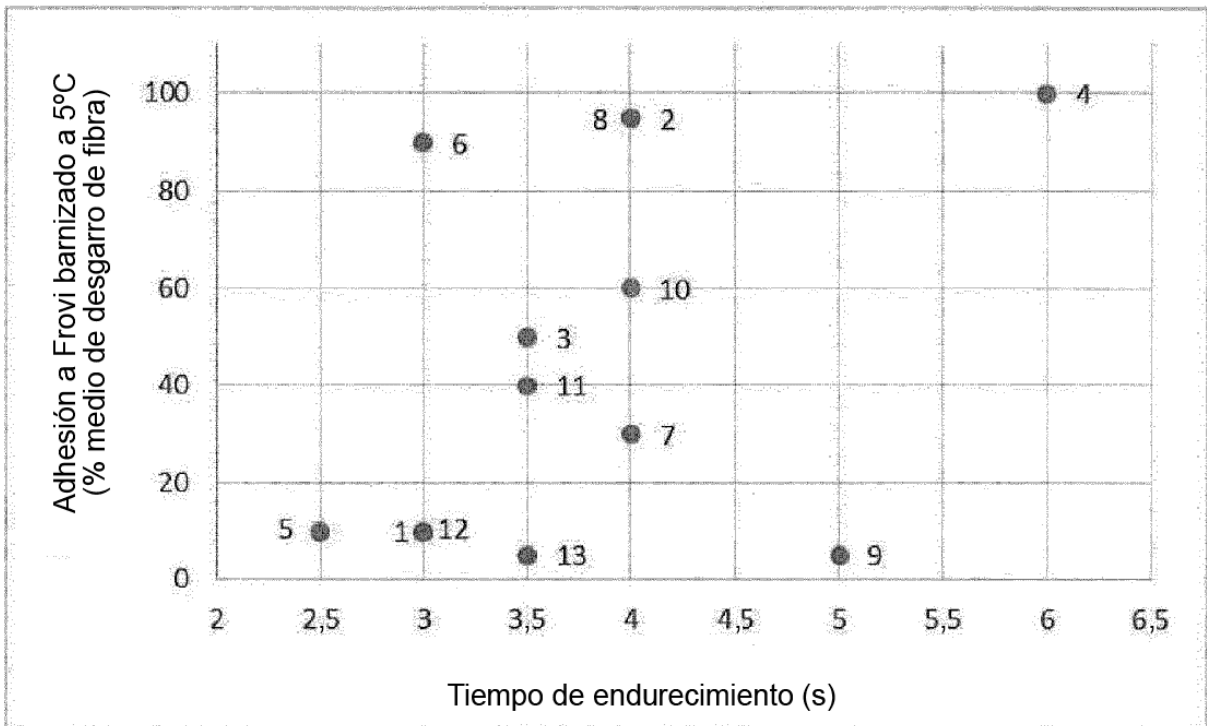


Fig. 4

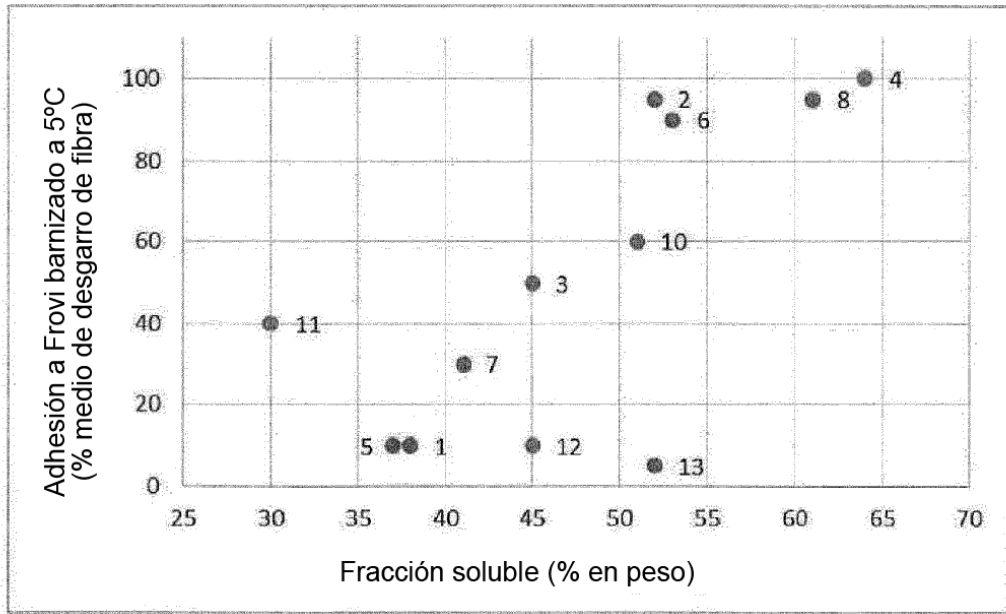


Fig. 5

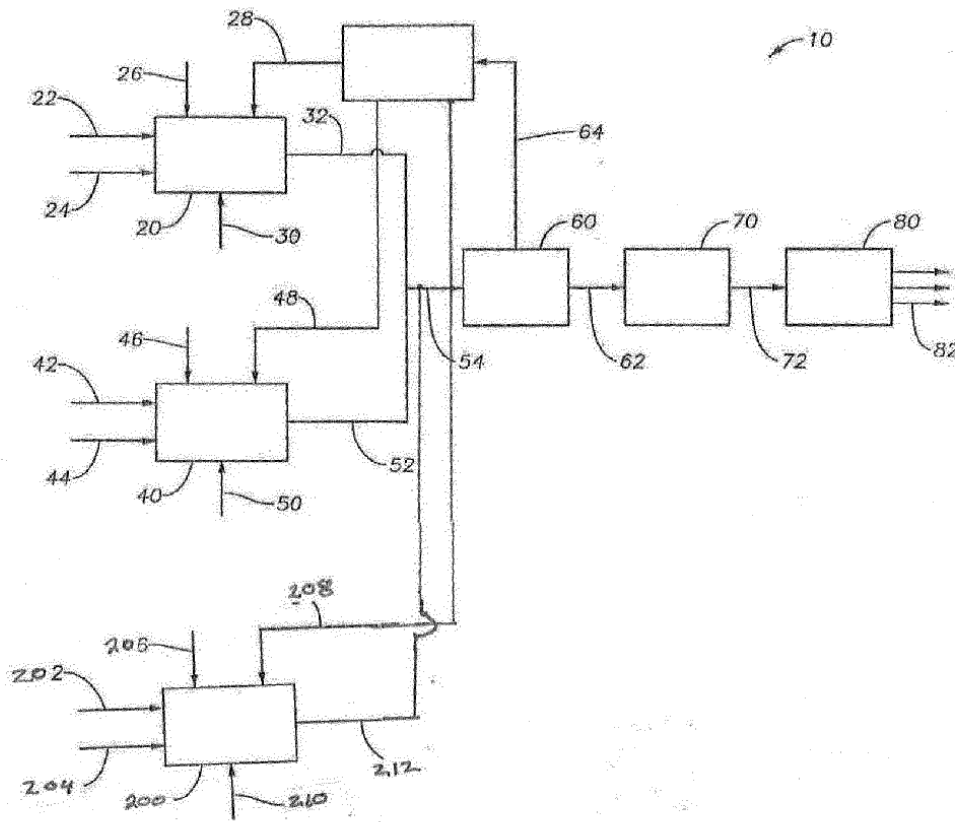


Fig. 6

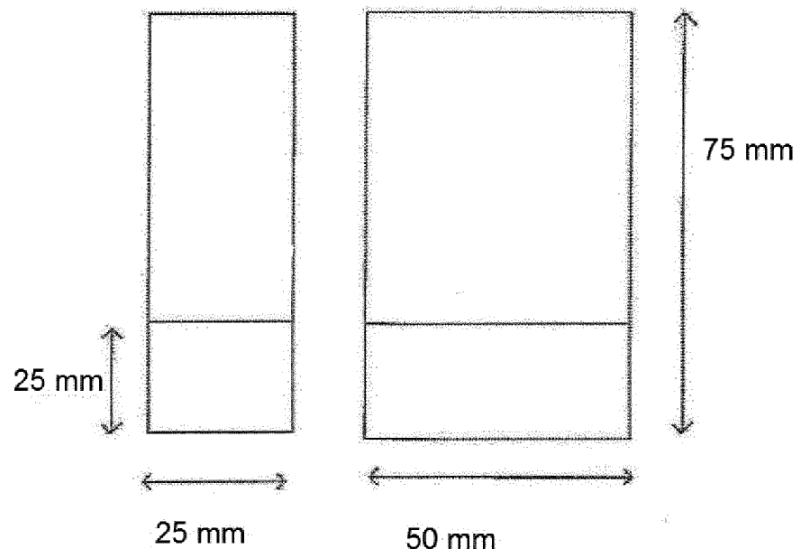


Fig. 7

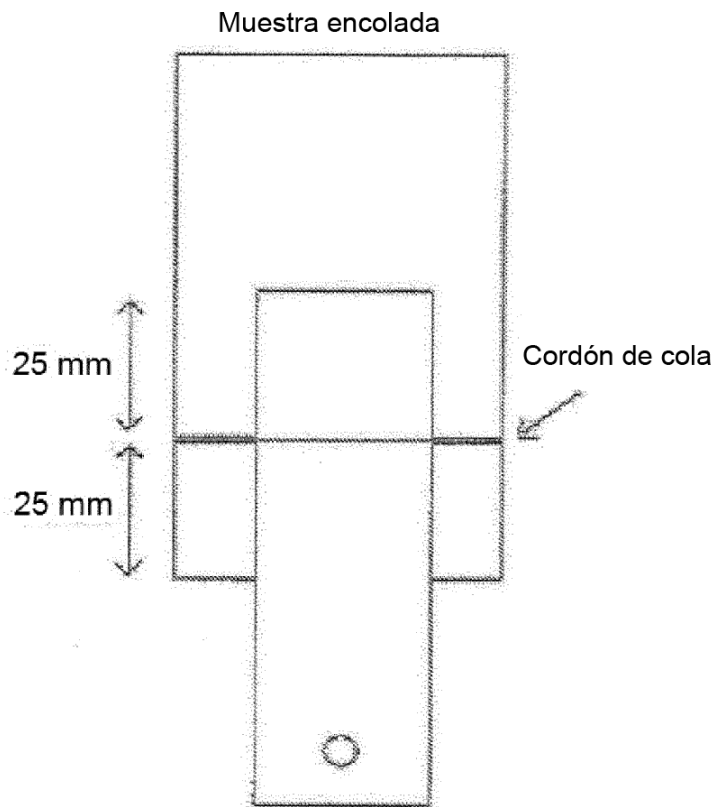


Fig. 8

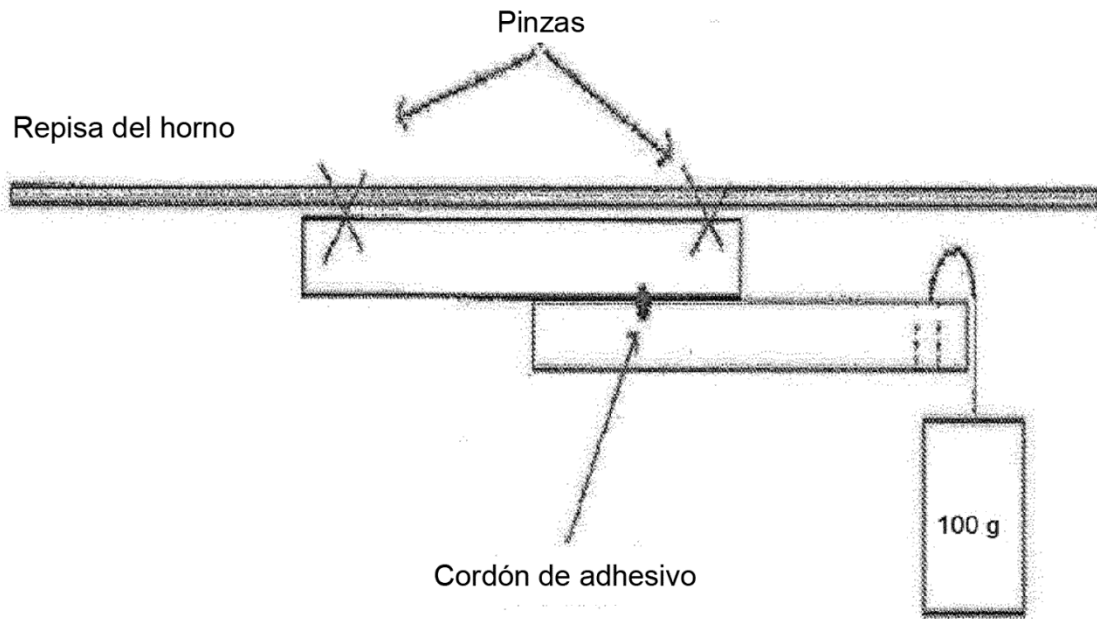


Fig. 9