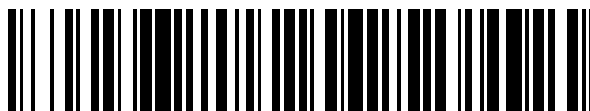


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 494**

51 Int. Cl.:

C09J 123/06 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 5/1539 (2006.01)

F16L 9/147 (2006.01)

F16L 58/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2008 PCT/US2008/075092**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2009 WO09035885**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2008 E 08799099 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2207835**

54 Título: **Composiciones y artículos preparados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

11.09.2007 US 971438 P

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

29.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENSCHKE, OLAF y
GOETHEL, GABRIELE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 494 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones y artículos preparados a partir de las mismas

Campo de la invención

5 La invención proporciona una composición que comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende lo siguiente: A) al menos un polímero a base de etileno funcionalizado formado haciendo reaccionar un polímero a base de etileno con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico; B) al menos un polímero a base de etileno; y C) al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico. Tales composiciones son adecuadas para su uso como adhesivos para tubos multicapa y otros artículos.

10 Antecedentes de la invención

15 Los adhesivos típicos usados para tubos multicapa que contienen una capa de aluminio muestran una alta resistencia inicial al pelado después de la producción del tubo, pero la resistencia al pelado disminuye significativamente después de 2.500 horas de la prueba a ciclos de temperatura. Existe una necesidad de composiciones que se puedan usar como adhesivos para la fabricación de tubos multicapa y que proporcionen una mejorada resistencia al pelado a largo plazo, y una retención de la resistencia al pelado entre las capas del tubo, y especialmente entre una capa formada a partir de un polímero a base de etileno y una capa formada a partir de un metal, tal como aluminio.

20 La Publicación Internacional de Número WO 01/55275 describe películas laminadas, que comprenden al menos una capa estructural, al menos una capa adhesiva, y opcionalmente al menos una capa de barrera, fabricadas por un proceso de alta velocidad o de película de enfriamiento rápido. La capa adhesiva se forma a partir de una composición que comprende lo siguiente: a) un polietileno seleccionado del grupo que consiste en HDPE convencional (por sus siglas en inglés), MDPE convencional (por sus siglas en inglés), LLDPE convencional (por sus siglas en inglés), VLDPE convencional (por sus siglas en inglés), LDPE (por sus siglas en inglés) y una mezcla de los mismos; b) del 5 al 35 por ciento en peso, basado en el peso total de a) más b) más c), de un polietileno sustancialmente lineal injertado con ácido; y c) opcionalmente, hasta un 30 por ciento en peso de un elastómero de hidrocarburo. El agente de injerto de ácido es un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, y el nivel de injerto es tal que la cantidad total del agente de injerto en la composición total (a) más (b) más (c) es del 0,01 al 3 por ciento en peso.

30 La Publicación japonesa de Número 08-208915 (Resumen) describe una composición adhesiva de polietileno, preparada mediante injerto de un ácido carboxílico insaturado, en condiciones de amasado en estado fundido, sobre una composición que comprende 99-40 por ciento en peso de un copolímero de etileno/ α -olefina (A) y 1-60 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (B), y en presencia de un iniciador de la reacción. El componente A se obtiene por copolimerización del etileno con una α -olefina en presencia de un catalizador de sitio único (una combinación de un compuesto de metaloceno de un metal de transición del grupo IV o V con un compuesto de órgano-aluminio y un compuesto iónico). El componente B se prepara copolimerizando etileno con una α -olefina en presencia de un catalizador de Ziegler o de cromo. La composición se puede mezclar adicionalmente con un caucho de copolímero de etileno/propileno para formar una segunda composición, descrita como que tiene propiedades mejoradas a baja temperatura, y que se puede usar para revestir cables y tubos de acero.

40 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.684.576 describe injertos de ácido succínico o anhídrido succínico en HDPE (por sus siglas en inglés), que se mezclan con LLDPE (por sus siglas en inglés) no injertado y con LDPE (por sus siglas en inglés) no injertado para formar mezclas que tienen propiedades adhesivas útiles. Los grupos ácido succínico o anhídrido succínico se proporcionan mediante injerto, respectivamente, de ácido maleico o anhídrido maleico sobre HDPE (por sus siglas en inglés). Esta referencia también describe laminados de las mezclas sobre diversos metales y polímeros.

50 La Solicitud de Documento de Patente Europea de Número EP 1316598A1 describe una composición polimérica adhesiva que comprende lo siguiente: a) un polietileno no elastomérico, en una cantidad del 40 al 97 por ciento en peso de la composición total, y b) un elastómero. El componente a) se produce en un procedimiento que usa un catalizador de sitio único, y el componente a), o los componentes a) y b), se injertan con un agente de injerto de ácido. La referencia también describe un tubo multicapa, que comprende una capa adhesiva que comprende dicha composición polimérica adhesiva. Los elastómeros preferidos incluyen etilenvinilacetato, etilenmetilacrilato, etilenmetilmetacrilato, etilenvinilacetato y etilenvinilacetato.

55 La Solicitud de Documento de Patente Europea de Número EP 0896044A1 describe una composición de resina adhesiva que contiene al menos un copolímero aleatorio α -olefina/vinilo aromático modificado parcial o totalmente por injerto, que tiene una cantidad de injerto de un ácido carboxílico insaturado, o de un derivado del mismo, que oscila entre el 0,01 y el 30 por ciento en peso. Esta referencia también describe un laminado que comprende: (i) una capa de resina de poliéster o una capa de policarbonato, (ii) una capa adhesiva formada a partir de la composición

de la resina adhesiva mencionada anteriormente, y (iii) una capa de copolímero de olefina/acetato de vinilo saponificado.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.617.019 describe un revestimiento protector compuesto para substratos metálicos, tal como acero, usado en la fabricación de una tubería metálica o conducto. El revestimiento, cuando se aplica a una superficie metálica plana, retiene su unión al metal a través de los procesos de conformado en frío, tales como los usados en la fabricación de tubería acanalada de acero. El revestimiento se asemeja a un emparedado de una capa de material de refuerzo entre dos películas adhesivas. Se puede formar una capa adhesiva a partir de un copolímero de etileno y ácido acrílico, o de un polímero de hidroxifenoxi éter. Otros polímeros adecuados incluyen homopolímeros e interpolímeros de etileno modificados con un anhídrido de ácido carboxílico reactivo.

La Solicitud de Documento de Patente Europea de Número 0791628A1 describe una composición adhesiva que comprende un copolímero específico de etileno- α -olefina ramificado de cadena larga injertado, y un agente de pegajosidad, o un copolímero específico de etileno-acetato de vinilo, y en donde la densidad, la MFR (por sus siglas en inglés), la cristalinidad y la proporción de injerto del mismo están dentro de intervalos específicos. Se puede usar una composición que contiene un agente de pegajosidad en un laminado, y se describe que tiene una excelente resistencia adhesiva, incluso en una atmósfera a alta temperatura. La invención también proporciona una composición adhesiva que comprende un copolímero de etileno- α -olefina de cadena larga injertado y un elastómero olefinico. Esta composición puede usarse como una capa de película para la adhesión a metales o a materiales altamente polares.

El Documento de Patente de Número WO-A-2006/015201 describe composiciones adhesivas que comprenden resinas de base no funcionalizadas y copolímeros de etileno funcionalizados tales como copolímero de etileno/anhídrido maleico o copolímero de etileno/hidrógeno-maleato de etilo, que se sintetizan directamente en un autoclave de alta presión.

Sigue existiendo una necesidad de adhesivos con adherencia retenida mejorada tanto al aluminio como al polietileno. Esta necesidad es crítica en tubos multicapa que contienen tanto capas de poliolefina como capas metálicas, y en los tubos que se usan para aplicaciones de agua caliente. Hay una necesidad adicional de tubos con adherencia mejorada y resistencia al pelado después de la prueba a ciclos de temperatura, y con seguridad mejorada y mejor comportamiento a largo plazo. También hay necesidad de adhesivos que se puedan hacer en un proceso de extrusión de mezcla, en un proceso de injerto en fase sólida, y/o en un proceso de extrusión reactiva. Algunas de estas necesidades y otras han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende lo siguiente:

A) al menos un polímero a base de etileno funcionalizado formado por reacción de un polímero a base de etileno con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico;

B) al menos un polímero a base de etileno;

C) al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico; y

en donde la composición comprende del 0,05 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado.

Descripción detallada de la invención

Composiciones

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende lo siguiente:

A) del 3 al 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un polímero a base de etileno funcionalizado, formado por reacción de un polímero a base de etileno con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico;

B) una cantidad mayor del o igual al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un polímero a base de etileno que es un interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad de 0,91 a 0,93 g/cc;

C) al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico; y

D) del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un interpolímero a base de etileno o al menos un interpolímero a base de propileno; y

en donde la composición comprende del 0,05 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado; y

en donde el índice de fluidez (I2) del Componente A es mayor que el índice de fluidez del Componente B.

- 5 En una realización, los componentes se hacen reaccionar usando un proceso de extrusión reactivo, y preferiblemente usando una extrusora.

En otra realización, el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A se forma haciendo reaccionar el polímero a base de etileno, en estado sólido, con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico.

- 10 En otra realización, el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A, se forma a partir de un polímero a base de etileno con un índice de fluidez (I2) mayor de, o igual a, 10 g/10 min, preferiblemente mayor de, o igual a, 15 g/10 min, y mayor de, o igual a, 20 g/10 min. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A tiene un índice de fluidez (I2) de 10 g/10 min a 200 g/10 min.

- 15 En otra realización, el Componente A está presente en una cantidad del 3 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla.

El Componente A está presente en una cantidad preferiblemente del 5 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En otra realización, el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,96 g/cc, preferiblemente de 0,92 g/cc a 0,96 g/cc.

- 20 En otra realización, el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A tiene un índice de fluidez (I2) de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min.

En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A se forma a partir de un homopolímero de etileno. En una realización adicional, el homopolímero de etileno tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,94 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,95 g/cc.

- 25 En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A se forma haciendo reaccionar, en estado sólido, un polímero a base de etileno con un índice de fluidez (I2) mayor de, o igual a, 10 g/10 min, preferiblemente mayor de, o igual a, 15 g/10 min, y más preferiblemente mayor de, o igual a, 20 g/10 min. En una realización adicional, el polímero a base de etileno se hace reaccionar con 1 a 3 por ciento en peso de anhídrido maleico, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno. En una realización adicional, el homopolímero de etileno tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,94 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,95 g/cc.

- 30 En una realización adicional, el homopolímero de etileno tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,94 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,95 g/cc.

El polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

- 35 En otra realización, el Componente B está presente en una cantidad mayor del, o igual al, 40 por ciento en peso, preferiblemente mayor del, o igual al 45 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor del, o igual al, 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla.

En otra realización, el Componente B está presente en una cantidad preferiblemente mayor del, o igual al, 45 por ciento en peso, y más preferiblemente mayor del, o igual al, 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

- 40 El interpolímero a base de etileno del Componente B es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero heterogéneamente ramificado. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado o interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado.

- 45 El Componente B es un interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad de 0,91 menor de, o igual a, 0,93 g/cc, preferiblemente menor de, o igual a 0,92 g/cc, y más preferiblemente igual a 0,91 g/cc.

El índice de fluidez (I2) del Componente A es mayor que el índice de fluidez (I2) del Componente B; cada uno medido según la norma ASTM D-1238-04.

- 50 En otra realización, la composición comprende del 0,1 al 0,8 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado.

En otra realización, la composición comprende del 0,1 al 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado.

5 En otra realización, el al menos un compuesto que contiene anhídrido del Componente C es anhídrido maleico. En una realización preferida, el componente C es anhídrido maleico.

En otra realización, la composición comprende además al menos un interpolímero a base de etileno o al menos un interpolímero a base de propileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de etileno o el interpolímero a base de propileno está presente en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 15 a 45 por ciento en peso, y más preferiblemente del 20 al 40 por ciento en peso, a base del total peso de la mezcla.

10 En otra realización, la composición comprende además al menos un interpolímero a base de etileno o al menos un interpolímero a base de propileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de etileno o el interpolímero a base de propileno está presente en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 15 al 45 por ciento en peso, y más preferiblemente del 20 al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

15 En otra realización, la composición comprende además un interpolímero a base de propileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de propileno es un interpolímero de propileno/etileno. En otra realización, el interpolímero a base de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

20 En otra realización, la composición comprende además un interpolímero a base de etileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En aún otra realización, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En otra realización, la mezcla comprende además al menos un interpolímero a base de etileno o al menos un interpolímero a base de propileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de etileno o el interpolímero a base de propileno está presente en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 15 al 45 por ciento en peso, y más preferiblemente del 20 al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla.

25 La mezcla comprende además al menos un interpolímero a base de etileno o al menos un interpolímero a base de propileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de etileno o el interpolímero a base de propileno está presente en una cantidad preferiblemente del 15 al 45 por ciento en peso, y más preferiblemente del 20 al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

30 En otra realización, la mezcla comprende además un interpolímero a base de etileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En aún otra realización, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina comprende además un dieno.

35 En otra realización, la mezcla comprende además un interpolímero a base de propileno. En una realización adicional, el interpolímero a base de propileno es un interpolímero propileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

40 En una realización preferida, el Componente A está presente en una cantidad del 3 al 20 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla. En otra realización, el Componente B está presente en una cantidad del 40 al 85 por ciento en peso, preferiblemente del 45 al 80 por ciento en peso, y más preferiblemente del 50 al 75 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla. Una composición de la invención puede tener una combinación de dos o más de estas realizaciones.

45 En una realización preferida, el Componente A está presente en una cantidad del 5 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el Componente B está presente en una cantidad del 40 al 85 por ciento en peso, preferiblemente del 45 al 80 por ciento en peso, y más preferiblemente del 50 al 75 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Una composición de la invención puede tener una combinación de dos o más de estas realizaciones.

50 En otra realización, el Componente A se forma haciendo reaccionar un homopolímero de polietileno de alta densidad con una densidad mayor de, o igual a, 0,94 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,95 g/cc. En otra realización, el Componente B es un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal, heterogéneamente ramificado, con una densidad de 0,91 g/cc a 0,93 g/cc. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona entre 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Una composición de la invención puede tener una combinación de dos o más de estas realizaciones.

55 En otra realización, el polímero a base de etileno usado para el Componente A tiene un índice de fluidez (I2) mayor de, o igual a, 10 g/10 min, preferiblemente mayor de, o igual a, 15 g/10 min, y más preferiblemente mayor de, o igual a, 20 g/10 min. En otra realización, el polímero de base de etileno usado para el Componente A tiene una densidad de 0,91 g/cc a 0,97 g/cc, y preferiblemente de 0,94 g/cc a 0,965 g/cc. En otra realización, el polímero de base de etileno usado para el Componente A se injerta con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un

compuesto que contiene ácido carboxílico en un proceso de injerto en estado sólido. En una realización adicional, el polímero de base de etileno es un homopolímero de polietileno de alta densidad con una densidad mayor de, o igual a, 0,94 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,95 g/cc. Una composición de la invención puede tener una combinación de dos o más de estas realizaciones.

- 5 En otra realización, la composición tiene una densidad de 0,875 g/cc a 0,920 g/cc, preferiblemente de 0,88 g/cc a 0,91 g/cc.

En otra realización, la composición comprende además uno o más aditivos. En una realización adicional, el uno o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en antioxidantes, agentes estabilizantes de UV, coadyuvantes de procesamiento, pigmentos de color, cargas y combinaciones de los mismos.

- 10 La composición de la invención puede estar formada por un proceso de injerto en fase sólida y por un proceso de extrusión reactiva. El proceso de injerto en fase sólida y el proceso de extrusión reactiva se describen cada uno en el Número de Registro: 10 2007 043 972.7 (Oficina Alemana de Patentes), fecha de presentación del 11 de Septiembre de 2.007.

- 15 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos adicionales, incluyendo antioxidantes primarios o secundarios, agentes estabilizantes de UV, coadyuvantes de procesamiento, pigmentos de color, cargas, aceites de proceso, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, agentes de deslizamiento, retardantes del fuego, plastificantes, lubricantes, agentes estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad, agentes antibloqueo, agentes de liberación, agentes resistentes a las llamas, aditivos resistentes a la abrasión y al rascado, agentes antimicrobianos, agentes antiestáticos y agentes de reticulación. Típicamente, una composición de la invención contendrá uno o más agentes estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010, Irganox™ 1330 e Irgafos™ 168, suministrados todos por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más agentes estabilizantes antes de una extrusión u otros procesos de fusión.

- 20 Un componente de una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

Polímeros a base de etileno para polímeros a base de etileno funcionalizados del Componente A) y polímeros a base de etileno para el Componente B)

- 30 Los polímeros a base de etileno adecuados incluyen polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés), polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados y polímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados (que son polímeros de etileno ramificados de cadena larga, homogéneamente ramificados).

- 35 Ejemplos comerciales de interpolímeros a base de etileno adecuados incluyen HDPE (por sus siglas en inglés) comercialmente disponible, LDPE (por sus siglas en inglés) comercialmente disponible, ATTANE, AFFINITY, DOWLEX, FLEXOMER, ELITE, todos disponibles de The Dow Chemical Company; y EXCEED y EXACT disponibles de Exxon Chemical Company.

- 40 El polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), útil como resina de poliolefina, tiene típicamente una densidad de 0,94 a 0,97 g/cc. Típicamente, el polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) se hace bajo alta presión, usando condiciones de polimerización de radicales libres. El polietileno de baja densidad típicamente tiene una densidad de 0,91 a 0,94 g/cc.

- 45 El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) se caracteriza por una pequeña ramificación de cadena larga, si es que existe alguna, en contraste con el LDPE (por sus siglas en inglés) convencional. Los procedimientos para producir LLDPE (por sus siglas en inglés) son bien conocidos en la técnica, y están disponibles los grados comerciales de esta resina de poliolefina. Generalmente, el LLDPE (por sus siglas en inglés) se produce en reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa o en reactores de proceso en disolución en fase líquida, usando un sistema catalizador de Ziegler-Natta.

- 50 El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), el polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés), los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados o el interpolímero de etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, tienen polimerizada en los mismos al menos una α -olefina. El término "interpolímero" usado en la presente invención indica que el polímero puede ser un copolímero, un terpolímero o cualquier polímero que tiene más de un monómero polimerizado. Los monómeros copolimerizados útilmente con etileno para preparar el interpolímero incluyen las α -olefinas de C3-C20, y especialmente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Los comonómeros especialmente preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) es un interpolímero de etileno lineal heterogéneo. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneos incluyen copolímeros de etileno y una o más α -olefinas de C₃ a C_g. Los interpolímeros de etileno heterogéneos se pueden preparar usando sistemas catalizadores de Ziegler-Natta. Tanto la distribución de los pesos moleculares como la distribución de las ramificaciones de cadena corta, cada una procedente de la copolimerización de la α -olefina, son relativamente amplias en comparación con las de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, homogéneamente lineales y homogéneos lineales. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneos se pueden preparar en un procedimiento en disolución, en suspensión o en fase gaseosa usando un catalizador de Ziegler-Natta, y son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, ver el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.339.507. Ejemplos de polímeros adecuados incluyen polímeros a base de etileno, tales como polímeros DOWLEX y polímeros FLEXOMER.

Los interpolímeros de etileno/alfa-olefina heterogéneamente ramificados difieren de los interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificados principalmente en su distribución de la ramificación. Por ejemplo, los polímeros de LLDPE (por sus siglas en inglés) heterogéneamente ramificados tienen una distribución de la ramificación, que incluye una porción altamente ramificada (similar a un polietileno de muy baja densidad), una porción media ramificada (similar a un polietileno de ramificación media) y una porción esencialmente lineal (similar a un homopolímero de polietileno lineal). Ejemplos adicionales de técnicas de fabricación para hacer el polímero de etileno heterogéneamente ramificado se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.914.342 (Mitchell) y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.076.698 (Anderson et al).

Ejemplos de catalizadores adecuados para preparar los interpolímeros heterogéneos se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.314.912 (Lowery et al.), en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.547.475 (Glass et al.), y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.612.300 (Coleman, III). Ejemplos de catalizadores adecuados para producir los interpolímeros homogéneos se describen en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números. 5.026.798 y 5.055.438 (Canich); en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.645.992 (Elston); en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.017.714 (Welborn); y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.076.698 (Anderson).

Los términos "homogéneo" y " homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un interpolímero de etileno/ α -olefina, en el que el comonomero de α -olefina está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas del polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de etileno a comonomero. Los interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros lineales de etileno, e interpolímeros de etileno sustancialmente lineales.

Entre los interpolímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente están incluidos los polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonomero polimerizado en el interpolímero, y que están distribuidas homogéneamente, dentro de la misma cadena polimérica, y entre diferentes cadenas poliméricas. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente carecen de ramificación de cadena larga, tal como es el caso de los polímeros lineales de polietileno de baja densidad o los polímeros lineales de polietileno de alta densidad, fabricados usando procedimientos de polimerización de distribución de ramificación uniforme. Ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMER suministrados por Mitsui Chemical Company y los polímeros EXACT suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales usados en la presente invención se describen en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son aquellos en los que el comonomero está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada, y en los que todas las moléculas del interpolímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero. "Sustancialmente lineal", típicamente, se refiere a un polímero que está sustituido, en promedio, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono. La longitud de una ramificación de cadena larga es más larga que la longitud de átomos de carbono de una ramificación de cadena corta formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polímero.

Algunos polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono, o de 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono, o de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 átomos de carbono. Ejemplos comerciales de polímeros sustancialmente lineales incluyen los polímeros ENGAGE y los polímeros AFFINITY (ambos disponibles de The Dow Chemical Company).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno ramificados homogéneamente. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros convencionales de etileno

lineales, homogéneamente ramificados descritos por Elston en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.645.992, y, además, no están en la misma clase que los polímeros convencionales de etileno lineales polimerizados por catalizador de Ziegler-Natta heterogéneos (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) o polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al. en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.076.698); ni están en la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, de alta presión, iniciados por radicales libres, tales como, por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés), los copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA, por sus siglas en inglés) y los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA, por sus siglas en inglés).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales y homogéneamente ramificados útiles en la invención tienen excelente procesabilidad, aunque tengan una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación de los índices de fluidez (I_{10}/I_2), según la norma ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variar ampliamente, y esencialmente independientemente de la distribución de los pesos moleculares (M_w/M_n o MWD, por sus siglas en inglés). Este comportamiento sorprendente es completamente contrario a los interpolímeros convencionales de etileno lineales homogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.645.992, y a los interpolímeros convencionales de polietileno lineal polimerizado por Ziegler-Natta ramificados heterogéneamente, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros lineales de etileno (ya sean homogéneamente o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, de manera que, a medida que aumenta la distribución de pesos moleculares, también aumenta el valor de I_{10}/I_2 .

La "ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés)" se puede determinar mediante técnicas convencionales conocidas en la industria, tales como resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C NMR, por sus siglas en inglés), usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2 & 3) 1.989, páginas 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación de gel, acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS, por sus siglas en inglés), y la cromatografía de permeación de gel, acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV, por sus siglas en inglés). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga, y las teorías subyacentes, han sido bien documentadas en la literatura. Véase, por ejemplo, Zimm, B. H. y Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1.301 (1.949)) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterisation, John Wiley & Sons, Nueva York (1.991), páginas 103-112.

En contraste con el "polímero de etileno sustancialmente lineal", el "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono.

Los polímeros de etileno ramificados homogéneos útiles en la presente invención tendrán preferiblemente un pico de fusión único, medido usando calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), en contraste con los polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados, que tienen dos o más picos de fusión, debido a la amplia distribución de la ramificación del polímero heterogéneamente ramificado.

Los interpolímeros de etileno lineales ramificados homogéneamente son una clase conocida de polímeros que tienen una cadena principal polimérica lineal, ninguna ramificación medible de cadena larga y una estrecha distribución de pesos moleculares. Tales polímeros son interpolímeros de etileno y al menos un comonomero de α -olefina de desde 3 a 20 átomos de carbono, y son preferiblemente copolímeros de etileno con una α -olefina de C3-C20, y son más preferiblemente copolímeros de etileno con propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno o 1-octeno, e incluso más preferiblemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

Esta clase de polímeros se describe por ejemplo, por Elston en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.645.992, y se han desarrollado los procesos subsiguientes para producir tales polímeros usando catalizadores de metaloceno, como se muestra, por ejemplo, en el Documento de Patente de Número EP 0 129 368, en el Documento de Patente EP 0 260 999, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.701.432; en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.937.301; en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.935.397; en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.055.438; y en el Documento de Patente de Número WO 90/07526. Los polímeros se pueden preparar mediante procedimientos de polimerización convencionales (por ejemplo, en fase gaseosa, en suspensión, en disolución y a alta presión).

El polímero a base de etileno usado para el Componente B es un interpolímero de etileno/ α -olefina, que comprende al menos una α -olefina. En otra realización, el interpolímero comprende además al menos un dieno. En una realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) menor de, o igual a, 10, y preferiblemente menor de, o igual a, 5.

Los comonomeros incluyen propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos,

vinilbenciociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el etileno se copolimeriza con una α -olefina de C₃-C₂₀. Los comonómeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 5 Las α -olefinas ilustrativas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. La α -olefina es deseablemente una α -olefina de C₃-C₁₀. Preferiblemente, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Los interpolímeros ilustrativos incluyen copolímeros de etileno/propileno (EP), copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno (EH), copolímeros de etileno/octeno (EO), interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno modificados (EAODM), tales como interpolímeros de etileno/propileno/dieno modificados (EPDM) y terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Los copolímeros preferidos incluyen polímeros EP, EB, EH y EO.

- 15 Los comonómeros de dieno y trieno adecuados incluyen 7-metil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 5,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno; 6-metil-1,5-heptadieno; 1,3-butadieno; 1,6-heptadieno; 1,7-octadieno; 1,8-nonadieno; 1,9-decadieno; 1,10-undecadieno; norborneno; tetraciclododeceno; o mezclas de los mismos; y preferiblemente butadieno; hexadienos; y octadienos; y lo más preferiblemente 1,4-hexadieno; 1,9-decadieno; 4-metil-1,4-hexadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; dicitropentadieno; y 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

- 20 Los comonómeros insaturados adicionales incluyen 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno y dicitropentadieno; Compuestos aromáticos de vinilo C₈-40 que incluyen estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C₈-40 sustituidos con halógeno tales como cloroestireno y fluoroestireno.

- 25 En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (I_2) de 0,1 g/10 min a 100 g/10 min, preferiblemente de 0,2 g/10 min a 50 g/10 min, y más preferiblemente de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min, e incluso y más preferiblemente de 0,5 g/10 min a 10 g/10 min, según se determinó usando la norma ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg de carga). Todos los valores y subgrupos individuales desde 0,1 g/10 min a 100 g/10 min se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.

En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,91 menor de, o igual a, 0,93 g/cc, preferiblemente menor de, o igual a, 0,92 g/cc, y más preferiblemente igual a 0,91 g/cc.

Un polímero a base de etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.

- 30 Un interpolímero de etileno/ α -olefina puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.

Polímeros a base de propileno

- 35 Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, interpolímeros de propileno y copolímeros de polipropileno de reactor (RCP, por sus siglas en inglés). El interpolímero de propileno puede ser un copolímero aleatorio o de bloques, o un terpolímero a base de propileno.

Los comonómeros adecuados para la polimerización con propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, además de 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano y estireno. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 40 Opcionalmente, el polímero a base de propileno comprende monómeros que tienen al menos dos enlaces dobles, que son preferiblemente dienos o trienos. Los comonómeros de dieno y trieno adecuados incluyen 7-metil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 5,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno; 6-metil-1,5-heptadieno; 1,3-butadieno; 1,6-heptadieno; 1,7-octadieno; 1,8-nonadieno; 1,9-decadieno; 1,10-undecadieno; norborneno; tetraciclododeceno; o mezclas de los mismos; y preferiblemente butadieno; hexadienos; y octadienos; y lo más preferiblemente 1,4-hexadieno; 1,9-decadieno; 4-metil-1,4-hexadieno; 5-metil-1,4-hexadieno; dicitropentadieno; y 5-etilideno-2-norborneno (ENB).

- 45 Los comonómeros insaturados adicionales incluyen 1,3-pentadieno, norbornadieno y dicitropentadieno; los compuestos aromáticos de vinilo C₈-40 que incluyen estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y los compuestos aromáticos de vinilo de C₈-40 sustituidos con halógeno tales como cloroestireno y fluoroestireno.

- 50 Los interpolímeros a base de propileno de interés particular incluyen propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno y propileno/etileno/estireno.

Los polímeros a base de propileno adecuados están formados por medios habituales de la técnica, por ejemplo, usando catalizadores de sitio único (metalloceno o de geometría restringida) o catalizadores de Ziegler-Natta. El propileno y los comonómeros opcionales, tales como monómeros de etileno o de alfa-olefina, se polimerizan bajo condiciones habituales de la técnica, por ejemplo, como se describe por Galli, y col., *Angew. Macromol. Chem.*, Vol. 120, 73 (1.984), o por E. P. Moore, et al. en *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, Nueva York, 1.996, particularmente las páginas 11-98.

Preferiblemente, el polímero a base de propileno tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 50 g/10 min, y más preferiblemente de 0,5 a 20 g/10 min, e incluso más preferiblemente de 1 a 10 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg.

El polímero a base de propileno usado en la presente invención puede ser de cualquier distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés). Los polímeros a base de propileno de MWD (por sus siglas en inglés) ancha o estrecha se forman por medios habituales de la técnica. Los polímeros a base de propileno que tienen una MWD (por sus siglas en inglés) estrecha se pueden proporcionar ventajosamente mediante reducción de la viscosidad o mediante la fabricación de grados de reactor (sin viscosidad reducida) usando catálisis de sitio único, o por ambos métodos.

El polímero a base de propileno puede ser de grado de reactor, de viscosidad reducida, ramificado o acoplado para proporcionar mayores velocidades de nucleación y cristalización. El término "acoplado" se usa en la presente invención para referirse a polímeros a base de propileno que son de reología modificada, de manera que exhiben un cambio en la resistencia del polímero fundido a fluir durante la extrusión (por ejemplo, en la extrusora inmediatamente antes de la boquilla anular). Mientras que el término de "viscosidad reducida" está en la dirección de la escisión de la cadena, "acoplado" está en la dirección de la reticulación o el establecimiento de una red. Como un ejemplo de acoplamiento, se añade un agente de acoplamiento (por ejemplo, un compuesto de azida) a un polímero de polipropileno con una relación de índices de fluidez relativamente alta, de manera que después de la extrusión, la composición polimérica de polipropileno resultante alcanza un índice de fluidez sustancialmente inferior al índice de fluidez inicial. Preferentemente, para el polipropileno acoplado o ramificado, la relación del MFR subsiguiente a la MFR inicial es menor de, o igual a, 0,7:1, más preferiblemente menor de, o igual a, 0,2:1.

Un polímero a base de propileno ramificado adecuado para uso en la presente invención está disponible comercialmente, por ejemplo de Montell North America, bajo las designaciones comerciales PROFAX PF-611 y PF-814. Alternativamente, se pueden preparar polímeros a base de propileno ramificados o acoplados adecuados por medios habituales en la técnica, tales como por tratamiento con peróxido o con haz de electrones, por ejemplo como se describe por DeNicola et al., en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.414.027 (el uso de radiación de alta energía (ionizante) en una atmósfera reducida del oxígeno); en el Documento de Patente de Número EP 0 190 889 a Himont (irradiación con haz de electrones del polipropileno isotáctico a temperaturas más bajas); en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.464.907 (Akzo Nobel NV); en el Documento de Patente de Número EP 0 754 711 Solvay (tratamiento con peróxido); y en la Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de Número 09/133,576, presentada el 13 de Agosto de 1.998 (agentes de acoplamiento de azida).

Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen los polímeros VERSIFY (The Dow Chemical Company), los polímeros VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.), los polímeros LICOCENE (Clariant), los polímeros EASTOFLEX (Eastman Chemical Co.), los polímeros REXTAC (Hunstman), los polímeros ADFLEX (Basell), los polímeros BORSOFT (Borealis), los polímeros VESTOPLAST (Degussa), el copolímero de polipropileno KS 4005 de Solvay; el terpolímero de polipropileno KS 300 de Solvay; y los polímeros INSPIRE™ disponibles en The Dow Chemical Company. Otros polímeros adecuados incluyen copolímeros de bloques de propileno- α -olefinas e interpolímeros, y otros copolímeros de bloques a base de propileno e interpolímeros conocidos en la técnica. Los polímeros a base de propileno adecuados incluyen los descritos en la Solicitud Provisional de los EE.UU. de Número 60/988,999 (presentada el 19 de Noviembre de 2.007).

En otra realización, el polímero a base de propileno es un interpolímero propileno/ α -olefina, que comprende al menos una α -olefina. En otra realización, el interpolímero comprende además al menos un dieno. En otra realización, el interpolímero a base de propileno es un interpolímero propileno/etileno.

Los comonómeros preferidos incluyen etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenciclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el comonómero es un etileno o una α -olefina de C₄-C₂₀. Los comonómeros preferidos incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En otra realización, el polímero a base de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, que tiene una distribución de pesos moleculares menor de, o igual a, 5, y preferiblemente menor de, o igual a, 4, y más preferiblemente menor de, o igual a, 3. En una realización adicional, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una

distribución de pesos moleculares de 1,1 a 5, o de 1,5 a 4,5, o de 2 a 4. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 5 se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.

- 5 En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) menor de, o igual a, 100 g/10 min, preferiblemente menor de, o igual a, 50 g/10 min, y más preferiblemente menor de, o igual a, 20 g/10 min, e incluso más preferiblemente menor de, o igual a, 10 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) mayor de, o igual a, 0,1 g/10 min, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,2 g/10 min, lo más preferiblemente mayor de, o igual a, 0,5 g/10 min, e incluso los más preferiblemente mayor de, o igual a, 1 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg.
- 10 En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) de 0,1 a 100 gramos/10 minutos, más preferiblemente de 0,2 a 50 gramos/10 minutos, más preferiblemente de 0,5 a 20 gramos/10 minutos, e incluso más preferiblemente de 1 a 10 gramos/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 100 gramos/10 min se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.
- 15 En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,93 g/cc, preferiblemente menor de, o igual a, 0,91 g/cc, y más preferiblemente menor de, o igual a, 0,89 g/cc. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,83 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,84 g/cc, y más preferiblemente mayor de, o igual a, 0,85 g/cc.
- 20 En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,93 g/cm³, o de 0,84 g/cm³ a 0,91 g/cm³, o de 0,85 g/cm³ a 0,89 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,83 g/cm³ a 0,93 g/cm³, se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.
- 25 En otra realización, el polímero a base de propileno es un interpolímero propileno/etileno, que tiene una distribución de pesos moleculares menor de, o igual a, 5, preferiblemente menor de, o igual a, 4, y más preferiblemente menor de o igual a 3. Más preferiblemente, el interpolímero de propileno/etileno tiene una distribución de pesos moleculares de 1,1 a 5, o de 1,5 a 4,5, o de 2 a 4. Todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 1 a 5 se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.
- 30 En otra realización, el interpolímero de propileno/etileno tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) menor de, o igual a, 100 g/10 min, preferiblemente menor de, o igual a, 50 g/10 min, y más preferiblemente menor de, o igual a, 20 g/10 min, e incluso más preferiblemente menor de, o igual a, 10 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg. En otra realización, el interpolímero propileno/etileno tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) mayor de, o igual a, 0,1 g/10 min, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,2 g/10 min, más preferiblemente mayor de o igual a, 0,5 g/10 min, e incluso más preferiblemente mayor de, o igual a, 1 g/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg.
- 35 En otra realización, el interpolímero de propileno/etileno tiene un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) de 0,1 a 100 gramos/10 minutos, más preferiblemente de 0,2 a 50 gramos/10 minutos, más preferiblemente de 0,5 a 20 gramos/10 minutos, e incluso más preferiblemente de 1 a 10 gramos/10 min, medido según la norma ASTM D 1238 a 230°C/2,16 kg. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 100 gramos/10 min se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.
- 40 En otra realización, el interpolímero de propileno/etileno tiene una densidad menor de, o igual a, 0,93 g/cc, preferiblemente menor de, o igual a, 0,91 g/cc, y más preferiblemente menor de, o igual a, 0,89 g/cc. En otra realización, el interpolímero propileno/etileno tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,83 g/cc, preferiblemente mayor de, o igual a, 0,84 g/cc, y más preferiblemente mayor de, o igual a, 0,85 g/cc
- 45 En otra realización, el interpolímero propileno/etileno tiene una densidad de 0,83 g/cm³ a 0,93 g/cm³, o de 0,84 g/cm³ a 0,91 g/cm³, o de 0,85 g/cm³ a 0,89 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,83 g/cm³ a 0,93 g/cm³, se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.
- Un polímero a base de propileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe aquí.
- Un interpolímero a base de propileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.
- 50 Un interpolímero de propileno/ α -olefina puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.
- Un interpolímero de propileno/etileno puede tener una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.

Compuestos que contienen anhídrido y compuestos e iniciadores que contienen ácido carboxílico para su uso en la preparación del Componente A) y del Componente C)

5 Una variedad de especies de la tabla de injertos en forma de radicales puede estar unida al polímero, bien individualmente, o como injertos relativamente cortos. Estas especies incluyen anhídrido maleico, maleato de dicitohexilo, maleato de dicitohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido alqueni succínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico y los respectivos ésteres, imidas, sales y aductos de Diels-Alder de estos compuestos.

10 Un proceso de injerto térmico es un método para la reacción, sin embargo, se pueden usar otros procesos de injerto, tales como foto-iniciación, que incluye diferentes formas de generación de radicales libres por radiación, haz de electrones, o redox.

La funcionalización también puede ocurrir en el grupo insaturado terminal (por ejemplo, grupo vinilo) o en un grupo de insaturación interno, cuando tales grupos están presentes en el polímero.

15 En una realización preferida, los polímeros a base de olefina se injertan con anhídrido maleico. El polímero a base de olefina de anhídrido maleico injertado puede o no contener pequeñas cantidades del producto de la hidrólisis y/o de otros derivados

20 En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico usada en la reacción del injerto de la composición es menor de, o igual a, 10 phr (partes por cien, basado en el peso del polímero a base de olefina), preferiblemente menor de 5 phr, y más preferiblemente de 0,05 a 10 phr, e incluso más preferiblemente de 0,05 a 5 phr. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,05 phr a 10 phr se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.

25 En otra realización, la cantidad de iniciador usada en la reacción de injerto es menor de, o igual a, 10 milimoles de radicales por 100 gramos de polímeros a base de olefina, preferiblemente menor de, o igual a, 6 milimoles de radicales por 100 gramos de base de olefina polímeros y, más preferiblemente, menor de, o igual a, 3 milimoles de radicales por 100 gramos de polímeros a base de olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,01 milimoles a 10 milimoles de radicales por 100 gramos de polímeros a base de olefina se incluyen en la presente invención y se describen en la presente invención.

30 En otra realización, la cantidad de componente de anhídrido maleico injertado en los polímeros a base de olefina es mayor del 0,05 por ciento en peso (basado en el peso de la composición), determinado por análisis de titulación. En una realización adicional, esta cantidad es mayor del 0,1 por ciento en peso, y en aún otra realización, esta cantidad es mayor del 0,15 por ciento en peso. En una realización preferida, se injerta de un 0,05 por ciento en peso a un 2,0 por ciento en peso de anhídrido maleico. Todos los valores individuales y subintervalos mayores del 0,05 por ciento en peso se consideran dentro del alcance de esta invención, y se describen en la presente invención.

35 En otra realización, los polímeros injertados comprenden del 0,05 por ciento en peso al 1 por ciento en peso de anhídrido maleico injertado, basado en el peso total de la composición.

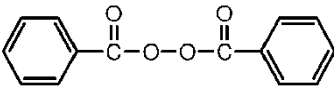
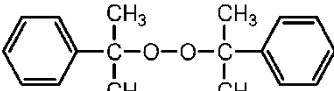
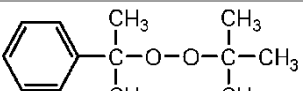
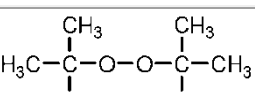
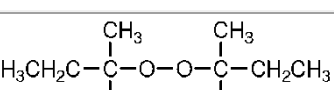
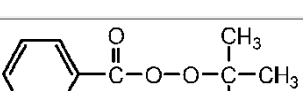
40 El anhídrido maleico, al igual que muchas otras especies que contienen heteroátomos insaturados, se puede injertar en el polímero por cualquier método convencional, típicamente en presencia de un iniciador de radicales libres, por ejemplo las clases de compuestos peróxido y azo, etc., o por radiación ionizante. Se prefieren iniciadores orgánicos, tales como uno cualquiera de los iniciadores peróxidos, tales como peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroxoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hexano, 2,5-dimetil-2,5-di (tert-butilperoxi)-3-hexano, peróxido de laurilo y peracetato de terc-butilo. Un compuesto azo adecuado es el 2,2'-azobis (isobutironitrilo). Los iniciadores orgánicos tienen reactividades variables a diferentes temperaturas, y pueden generar diferentes tipos de radicales libres para el injerto. Un experto en la técnica puede seleccionar el iniciador orgánico apropiado según sea necesario para las condiciones de injerto.

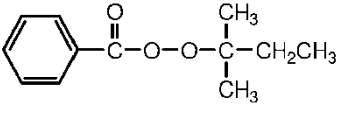
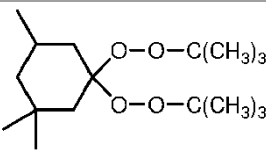
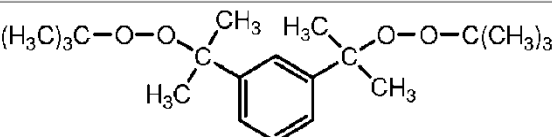
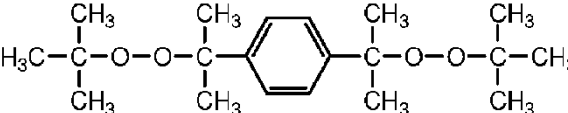
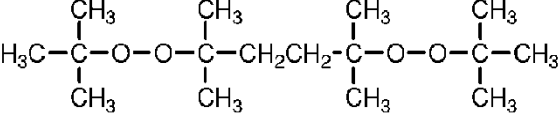
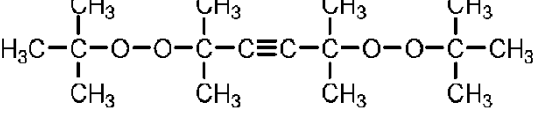
50 La cantidad y tipo de iniciador, la cantidad de anhídrido maleico, así como las condiciones de reacción, incluyendo temperatura, tiempo, cizalla, ambiente, aditivos y diluyentes, empleados en el proceso de injerto, pueden afectar a la estructura final del polímero maleado. Por ejemplo, el grado de anhídrido maleico/anhídrido succínico, sus oligómeros y sus derivados, incluidos los productos de la hidrólisis, injertados sobre el polímero injertado pueden estar influenciados por las consideraciones antes mencionadas. Además, el grado y el tipo de ramificación, y la cantidad de reticulación, también pueden estar influenciados por las condiciones de reacción y las concentraciones. En general, se prefiere que se minimice la reticulación durante el proceso de maleación. La estructura resultante, a su vez, afectará a las propiedades y al uso del producto final. Típicamente, la cantidad de iniciador y de anhídrido maleico empleada no excederá de la que se determina para proporcionar el nivel deseado de maleación y de fluidez en estado fundido deseados, requeridos cada uno para el polímero funcionalizado, y su uso subsiguiente.

55 La reacción de injerto se debe realizar en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal del polímero y minimicen las reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente de injerto, que no se

injerta en el interpolímero de olefina. La reacción de injerto se puede realizar en la masa fundida, en disolución, en estado sólido y en un estado hinchado. La maleación se puede realizar en una amplia variedad de equipos, tales como extrusoras de doble tornillo, extrusoras de un solo husillo, Brabenders y reactores discontinuos.

- 5 Realizaciones adicionales de la invención proporcionan polímeros a base de olefinas injertados con otros compuestos que contienen carbonilo. En una realización, estos polímeros a base de olefina injertados se preparan usando cantidades iguales o similares del compuesto de injerto e iniciador, como las usadas para los polímeros a base de olefina de anhídrido maleico injertado, como se describió anteriormente. En otra realización, estos polímeros a base de olefina injertados contienen los mismos o similares niveles de compuesto injertado que para el anhídrido maleico injertado, como se ha descrito anteriormente.
- 10 Compuestos adicionales que contienen carbonilo incluyen maleato de dibutilo, maleato de dicitclohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido nádico, anhídrido metilnádico, anhídrido alqueni succínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotonico, ésteres de los mismos, imidas de los mismos, sales de los mismos y aductos de Diels-Alder de los mismos.
- 15 Existen varios tipos de compuestos que pueden iniciar las reacciones de injerto por descomposición para formar radicales libres, incluyendo compuestos que contienen azo, peroxiácidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Muchos de estos compuestos y sus propiedades se han descrito (Referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1.999, Sección II, páginas 1-76.). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del iniciador sea un radical libre a base de oxígeno. Es más preferible que el iniciador sea seleccionado entre peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferibles, comúnmente usados para modificar la estructura de los polímeros, se enumeran a continuación. También se muestran a continuación, las respectivas estructuras químicas y los rendimientos teóricos de radicales. El rendimiento teórico de radicales es el número teórico de radicales libres que se generan por mol de iniciador.
- 20
- 25

Nombre del iniciador	Estructura del iniciadora	Rendimiento Teórico de Radicales
Peróxido de benzoilo		2
Peróxido de lauroilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
Peróxido de dicumilo		2
peróxido de α-cumilo de t-butilo -		2
Peróxido de di-t-butilo -		2
Peróxido de di-t-amilo -		2
Peroxibenzoato de t-butilo		2

Nombre del iniciador	Estructura del iniciadora	Rendimiento Teórico de Radicales
Peroxibenzoato de t-amilo		2
1,1-Bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano		4
α,α' -Bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno		4
α,α' -Bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno		4
2,5-Bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano		4
2,5-Bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino		4

Aplicaciones

5 Se puede proporcionar un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización, el artículo es un tubo. Se puede proporcionar un adhesivo, una película, una geomembrana, una pieza moldeada, una pieza de automóvil, un componente de calzado, un revestimiento o un laminado de espuma, una piel para automóviles, un artículo de construcción para cubiertas, un revestimiento en polvo, un producto por sinterizado rotacional, un componente de ordenador, cuero artificial, césped artificial, una fibra, una fibra revestida o un tejido. El artículo puede ser también una capa de unión entre láminas extruidas, una capa de unión entre películas extruidas, una capa de unión entre perfiles extruidos, una capa de unión entre láminas fundidas, una capa de unión entre películas fundidas, o una capa de unión entre perfiles fundidos. Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.

10 Se puede proporcionar un adhesivo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

15 La invención proporciona un tubo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

Se puede proporcionar una película que comprende al menos una capa formada a partir de una composición de la invención.

20 Se puede proporcionar una lámina extrudida que comprende al menos una capa formada a partir de una composición de la invención.

- 5 Se puede proporcionar un substrato pintado, en donde el substrato está formado a partir de una composición de la invención. En una realización, la pintura comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un polímero acrílico, una resina alquídica, un material a base de celulosa, una resina de melamina, una resina de uretano, una resina de carbamato, una resina de poliéster, una resina de acetato de vinilo, un epoxi, un poliol, un alcohol, y combinaciones de los mismos. En otra realización, la pintura es una pintura a base de agua. En otra realización, la pintura es una pintura a base de disolvente orgánico. El substrato pintado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.
- 10 Se puede proporcionar una dispersión que comprende una composición de la invención. En una realización, la dispersión comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un polímero acrílico, una resina alquídica, un material a base de celulosa, una resina de melamina, una resina de uretano, una resina de carbamato, una resina de poliéster, una resina de acetato de vinilo, un epoxi, un poliol, un alcohol, y combinaciones de los mismos. En otra realización, la dispersión es una dispersión a base de agua. En otra realización, la dispersión es una dispersión a base de un disolvente orgánico. La dispersión puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.
- 15 Se puede proporcionar un artículo soldado con RH (por sus siglas en inglés) que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.
- 20 Se puede proporcionar un artículo sobre moldeado que comprende lo siguiente: (a) un substrato formado a partir de una composición que comprende un polímero polar, y (b) un recubrimiento moldeado formado a partir de una composición de la invención. En otra realización, el polímero polar se selecciona entre policarbonato (PC, por sus siglas en inglés), ABS (por sus siglas en inglés), PC/ABS (por sus siglas en inglés) o nilón. En otra realización, el artículo sobre moldeado tiene la forma de un agarre, asa o correa. Se puede proporcionar un artículo sobre moldeado que comprende lo siguiente: (a) un substrato formado a partir de una composición de la invención, y (b) un recubrimiento moldeado formado a partir de una composición que comprende un polímero polar. En otra realización, el polímero polar se selecciona entre policarbonato (PC, por sus siglas en inglés), ABS (por sus siglas en inglés), PC/ABS (por sus siglas en inglés) o nilón. En otra realización, el artículo sobre moldeado tiene la forma de un agarre, asa o correa. Un artículo sobre moldeado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.
- 25
- 30 También se puede proporcionar una estructura laminada que comprende una primera capa y una segunda capa, y en donde la primera capa se forma a partir de una composición de la invención, y en donde la segunda capa se forma a partir de una composición que comprende un polímero polar. En una realización, una de las capas está en forma de una espuma. En otra realización, una de las capas está en forma de un tejido. En otra realización, la segunda capa se forma a partir de una composición que comprende un policarbonato. En otra realización, la estructura laminada tiene la forma de un toldo, una lona, una piel de automóvil o un volante de dirección. Una estructura laminada puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente invención.
- 35
- También se puede proporcionar un artículo moldeado por inyección que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.
- 40 También se puede proporcionar un artículo moldeado que comprende un primer componente y un segundo componente, y en donde el primer componente se forma a partir de una composición que comprende un polímero polar, y en donde segundo componente se forma a partir de una composición de la invención. En una realización, el artículo está en la forma de una piel de automóvil, un aplique, un componente de calzado, una cinta transportadora, una correa de sincronización, un cuero artificial o un artículo de consumo duradero.
- 45 Se puede proporcionar un artículo de calzado que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización, el artículo se selecciona del grupo que consiste en una suela de zapato, una entresuela de zapato, una suela unitaria de zapato, un artículo sobre moldeado, un artículo de cuero natural, un artículo de cuero sintético, un empeine, un artículo laminado, un artículo revestido, una bota, una sandalia, una chancla, un zapato de plástico, y combinaciones de los mismos.
- 50 Se puede proporcionar una lámina termo-conformada que comprende al menos una capa formada a partir de una composición de la invención.
- 55 Se puede proporcionar una pieza de automóvil que comprende al menos una capa formada a partir de una composición de la invención. En una realización, la pieza es un panel de instrumentos o un panel de puerta. En otra realización, la pieza se selecciona de un balón hinchable de protección, reposacabezas, apoyabrazos, alfombrillas, componentes de parachoques, paneles verticales, pieles de TPO (por sus siglas en inglés) blandas, o guarnición interior.
- Se puede proporcionar cuero artificial que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

Se puede proporcionar césped artificial que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

- 5 Otras aplicaciones posibles son capas adhesivas en películas multicapa, revestimiento multicapa por extrusión, botellas moldeadas por soplado, botellas moldeadas por soplado con barrera, fibras de dos componentes, tubos de acero revestidos y paneles de aluminio.

Artículos adicionales incluyen un componente de alfombra; una vaina de alambre; un cable; una prenda de protección; un revestimiento; un artículo revestido; artículos de cuero sintético y natural, y adhesivos para KEVLAR, un toldo; una lona; un artículo de construcción para cubiertas (por ejemplo, adhesivos para sustratos a base de epoxi, uretano o acrílico para todas las aplicaciones de cubiertas, tales como uniones de aislamiento, impermeabilización líquida, sellador de fachadas, juntas de dilatación, selladores de espacios húmedos, impermeabilizaciones de cubierta inclinada, impermeabilizaciones de cubierta con asfalto, impermeabilización adherida de cubierta con resinas acrílicas, unión por bitumen, y reestructuración de poliuretano adherido (PUR, por sus siglas en inglés); un volante de dirección; un revestimiento en polvo; un producto moldeado por sinterizado rotacional; un artículo de consumo duradero; un agarre; una manilla; un componente de ordenador; un cinturón; apliques; una cinta transportadora o correa de distribución; lubricantes y componentes de aceite de motor; fibras; películas, envolturas de películas de diversos tamaños; tejidos; objetos moldeados por inyección, tales como juguetes moldeados por inyección, incluyendo juguetes para pintar; césped artificial; objetos moldeados por moldeo rotacional (por lo general, cada uno con un tamaño de partícula de menos de 950 µm (micras)), artículos de consumo duraderos, agarraderas, asas, correas, adhesivo para laminados de espuma de tela/poliuretano (PU, por sus siglas en inglés) (por ejemplo, apliques y calzado), adhesivos (masa fundida en caliente o no), por ejemplo, para unir una capa de abrasión a un artículo extruido, impermeables y prendas de protección similares.

Las aplicaciones específicas incluyen adhesivos para películas y espumas de poliuretano, y adhesivos para poliésteres; tintes, adhesivos de pintura y adyuvantes de adherencia para pintura; aplicaciones de soldabilidad; interiores y exteriores de automóviles; compatibilizantes para composiciones poliméricas; y agentes endurecedores para composiciones poliméricas (por sus siglas en inglés).

Otras aplicaciones incluyen la adhesión de películas coextruidas, donde uno o más sustratos son compatibles o reactivos con grupos hidroxilo, y la laminación de películas a base de olefinas a otros sustratos polares (por ejemplo laminación de vidrio). Otras aplicaciones incluyen cuero artificial para adherirse a sustratos polares, tales como poliuretano, cloruro de polivinilo (PVC, por sus siglas en inglés), y otros. El cuero artificial se usa para los interiores del automóvil, y se adhiere típicamente al poliuretano de los revestimientos del asiento y del reposa cabeza.

Las composiciones de la invención también son adecuadas para productos de Salud e Higiene, tales como toallitas, tejidos de limpieza, espumas, o fibras directamente teñibles. Las composiciones de la invención se pueden usar para aumentar la hidrofiliidad del elastómero para estructuras de membrana novedosas para separación o transpirabilidad. Las composiciones de la invención son también adecuadas para su uso como elastómeros auto-adhesivos sobre estructuras metálicas o textiles en automoción. Como se discutió anteriormente, las composiciones de la invención son bien adecuadas para mezclas y compatibilizadores, con una interacción mejorada hacia polímeros polares, tales como TPU (por sus siglas en inglés), EVA (por sus siglas en inglés), PVC (por sus siglas en inglés), PC (por sus siglas en inglés), PET (por sus siglas en inglés), PLA (ácido poliláctico), ésteres de poliamida y PBT (por sus siglas en inglés). Dichas mezclas se pueden usar para nuevos compuestos para calzado, automoción, artículos de consumo duraderos, electrodomésticos, carcasas electrónicas, prendas de vestir y cintas transportadoras.

Las composiciones de la invención también pueden servir como compatibilizadores entre fibras naturales y otras poliolefinas para su uso en aplicaciones, tales como formulaciones de unión a madera o formulaciones de unión a celulosa. Las composiciones de la invención son también útiles en mezclas con una o más amidas de bloque de poliéter, tales como los polímeros Pebax® disponibles de Arkema. Las mezclas compatibilizadas también se pueden usar como modificadores de impacto para nilón. Además, los grupos amina de las mezclas compatibilizadas de la invención se pueden protonar o alquilar para formar nitrógenos o ionómeros cuaternarios para su uso como antimicrobianos.

Las composiciones de la invención también se pueden usar para mejorar la interacción con cargas, tales como sílice, negro de carbón o arcilla, para su uso en formulaciones de viradores, neumáticos, revestimientos u otros compuestos. Las composiciones de la invención también se pueden usar en agentes modificadores de la viscosidad de aceite de motor, dispersantes de aceite de motor, fibras teñibles o imprimibles para prendas de vestir, promotores de adherencia de pinturas, adhesivos para vidrio, metal y barreras de PVDC (por sus siglas en inglés), dispersiones, componentes en imprimadores y agentes de encolado.

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente invención.

Definiciones

5 Cualquier intervalo numérico indicado en la presente invención, incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se afirma que una propiedad composicional, física o mecánica, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fluidez, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 97 a 200, etc., están expresamente enumerados en esta memoria descriptiva. Para los intervalos que
10 contienen valores que son menores de uno, o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números menores de diez (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados, se deben considerar expresamente establecidas en esta
15 solicitud. Se han descrito intervalos numéricos, como se ha discutido en la presente invención, en referencia al índice de fluidez, la relación de índices de fluidez, la distribución de pesos moleculares, la densidad y a otras propiedades.

El término "composición", tal como se usa en la presente invención, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.
20

Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", tal como se usan en la presente invención, significan una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede o no ser miscible (sin fase separada a nivel molecular). Dicha mezcla puede estar o no separada por fases. Dicha mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de electrones de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.
25

El término "polímero", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros si son del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por lo tanto al término homopolímero, empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero; y al término interpolímero como se define a continuación.

30 El término "interpolímero", tal como se usa en la presente invención, se refiere a los polímeros preparados por polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así a los copolímeros, empleado para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes; y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de olefina", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un polímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de olefina polimerizada, por ejemplo etileno o propileno (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.
35

El término "polímero a base de etileno", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un polímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.
40

El término "interpolímero a base de etileno", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un interpolímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y al menos un comonómero polimerizado.

45 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un interpolímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y al menos una α -olefina polimerizada.

El término "polímero a base de propileno", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un polímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

50 El término "interpolímero a base de propileno", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un interpolímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y al menos un comonómero polimerizado.

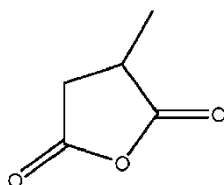
El término "interpolímero de propileno/ α -olefina", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un interpolímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y al menos una α -olefina polimerizada.
55

El término "interpolímero de propileno/etileno", como se usa en la presente invención, se refiere a un interpolímero que comprende más de un 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), monómero de etileno polimerizado, y, opcionalmente, al menos un comonómero polimerizado adicional.

- 5 El término "compuesto que contiene anhídrido", como se usa en la presente invención, se refiere a un compuesto orgánico que contiene al menos un resto anhídrido.

El término "compuesto que contiene ácido carboxílico", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un compuesto orgánico que contiene al menos un resto de ácido carboxílico.

- 10 La frase "uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado", tal como se usa en la presente invención, se refiere al producto o productos de reacción de uno o más compuestos que contienen anhídrido y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico, que está unido/están unidos covalentemente a la cadena principal de un polímero a base de etileno o de un polímero a base de propileno. Por ejemplo, un "anhídrido maleico injertado" se refiere a una estructura unida a la cadena principal del polímero, y que contiene al menos un resto químico como se muestra a continuación, y puede incluir derivados hidrolizados y otras estructuras relacionadas:
- 15



Métodos de prueba

La densidad se determina según el procedimiento de la norma ASTM D792-00 de la Sociedad Americana de Ensayos y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés).

- 20 El índice de fluidez (I2) en g/10 min, se mide usando la norma ASTM D-1238-04, Condición 190°C/2,16 kg (polímeros a base de etileno). La notación "110" se refiere a un índice de fluidez, en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238-04, Condición 190°C/10,0 kg. La notación "121" se refiere a un índice de fluidez, en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238-04, Condición 190°C/21,6 kg. Los polímeros a base de etileno se miden típicamente a 190°C, mientras que los polímeros a base de propileno se miden típicamente a 230°C. MFR (por sus siglas en inglés) se refiere a la relación de los índices de fluidez de polímeros a base de propileno, y se mide usando la norma ASTM D-1238-04, condición 230°C/2,16 kg.
- 25

Determinación de los niveles de MAH (por sus siglas en inglés) injertado-Método de titulación

Los reactivos usados en la titulación fueron los siguientes:

- Metanol para análisis de trazas orgánicas (Merck N° 106011)
- 30 Xileno p.A. (Merck N° 108681)
- Ácido maleico p.A. (Merck N° 800380)
- Ácido succínico p.A. (Merck N° 100682)
- Hidróxido de potasio p.A. (Merck N° 105021)
- Azul de timol (Merck N° 108176)
- 35 Acetona p.A. (Merck N° 100012)
- Ácido clorhídrico (Merck N° 100319)
- Disolución indicadora: Se disolvió azul de timol (0,04 g) en 100 mL de metanol.
- Ácido clorhídrico: Se añadió ácido clorhídrico: (10 mL) a 90 mL de agua.
- 40 Disolución metanólica de hidróxido de potasio Se disolvió KOH (5,6 g) en 1.000 mL de metanol. La disolución contenía aproximadamente 0,1 mol/L de KOH.

La cantidad de injertos de MAH (por sus siglas en inglés) se determinó por titulación del ácido maleico como sigue. Se disolvió ácido maleico (58,0 mg) en 100 mL de xileno caliente. Después de añadir un par de gotas de la disolución indicadora, se tituló la disolución con una disolución metanólica de hidróxido de potasio hasta que el color

de la disolución cambió de amarillo a azul (teóricamente se necesitan 10 mL de la disolución de hidróxido). El "factor KOH" se determinó a partir de la Ecuación I mostrada a continuación.

$$F = 5,8 \times A/E \quad (\text{Ecuación I}),$$

5 donde F = Factor KOH, A = la cantidad de disolución metanólica de hidróxido de potasio (en mL) y E = la cantidad pesada de ácido maleico MA (por sus siglas en inglés) (en mg).

Preparación de la muestra

10 La muestra de polímero (5 g de polímero) se combinó con acetona (100 mL), y la mezcla se calentó a reflujo durante 90 minutos, y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de enfriar, se aisló el polímero por filtración. El polímero se lavó dos veces con "25 mL" de agua destilada. Se añadió ácido clorhídrico (50 mL, 3 % en agua) al polímero, y la mezcla se calentó a reflujo durante 60 minutos, y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de enfriar, se aisló el polímero y se lavó con agua, hasta que el agua de lavado resultó neutra. A continuación, se secó el polímero durante la noche a temperatura ambiente en aire.

Titulación

15 El polímero seco (1-2 g) se disolvió en xileno caliente usando un baño de agua. La disolución completa ocurrió en aproximadamente 30 minutos. Se añadieron un par de gotas de la disolución indicadora a la disolución del polímero y se tituló la disolución con la disolución metanólica de hidróxido de potasio, hasta que el color de la disolución cambió de amarillo a azul (normalmente se usa una bureta de 10 ml para la titulación). La cantidad de MAH injertado se determinó usando la Ecuación II mostrada a continuación.

$$MA [\%] = 5,8 \times A \times 100 / F \times E \quad (\text{Ecuación II})$$

20 donde F = Factor KOH, A = la cantidad de disolución metanólica de hidróxido potásico (en mL), E = polímero pesado (en mg).

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, explícita o implícitamente, la presente invención.

Ejemplos

25 Los siguientes polímeros se usaron en los ejemplos siguientes. Estos polímeros están típicamente estabilizados con uno o más antioxidantes y/u otros agentes estabilizantes.

E1 es un copolímero de etileno/1-octeno con una densidad de 0,868 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 0,5 g/10 min.

P1 es un copolímero de propileno/etileno con una densidad de 0,858 g/cc, y un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) de 2 g/10 min.

30 P2 es un copolímero de propileno/etileno con una densidad de 0,888 g/cc, y un índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés) de 2 g/10 min.

E2 es un copolímero de etileno/1-octeno con una densidad de 0,918 g/cc, y un índice en estado fundido (I2) de 2,3 g/10 min.

E3 es un copolímero de etileno/1-hexeno con una densidad de 0,918 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 2,3 g/10 min.

35 E4 es un copolímero de etileno/1-octeno con una densidad de 0,941 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 0,85 g/10 min.

HDPE (por sus siglas en inglés) con una densidad de 0,958 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 38 g/10 min.

E5 es un copolímero de etileno-acrilato de butilo con una densidad de 0,93 g/cc, y un índice de fluidez (I2) de 2,0 g/10 min.

P3 es una mezcla en reactor de homopolímero de polipropileno con caucho de etileno-propileno.

40 El proceso de injerto en fase sólida y el proceso de extrusión reactiva se describen cada uno en el Documento de Número de Registro: 10 2007 043 972.7 (Oficina Alemana de Patentes), fecha de presentación del 11 de Septiembre de 2.007.

Composición adhesiva I

45 El HDPE (por sus siglas en inglés) (I2 > 20 g/10 min), en forma de polvo, se injertó con 1 a 3 por ciento en peso de anhídrido maleico (MAH, por sus siglas en inglés), basado en el peso total de la composición, usando un proceso de injerto en fase sólida, para formar un polietileno de MAH injertado, y quedó algo de MAH sin reaccionar. La mezcla de polietileno de MAH injertado (9,17 g) (polietileno de MAH injertado y MAH sin reaccionar) se combinó con un

5 copolímero de etileno/1-octeno (58,4 g, densidad = 0,918 g/cc, e índice de fluidez (I2) = 2,3 g/10 min) y un tercer componente polimérico (29,7 g), seleccionado entre E1, P1 o P3 para formar los Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente. Después, la mezcla compuesta se hizo reaccionar adicionalmente en un proceso de extrusión reactiva para formar cada composición adhesiva. La cantidad de MAH injertado en la composición adhesiva fue del 0,2 al 0,3 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Composición adhesiva II

10 Otra composición adhesiva se puede preparar como sigue. El HDPE (por sus siglas en inglés) (I2 > 20 g/10 min), en forma de polvo, se injerta con 1 a 3 por ciento en peso de anhídrido maleico (MAH, por sus siglas en inglés), basado en el peso total de la composición, usando un proceso de injerto en fase sólida, para formar un polietileno de PAH injertado y algunos restos de MAH sin reaccionar. La mezcla de polietileno de MAH injertado (9,17 g) (polietileno de MAH injertado y MAH sin reaccionar) se compone con un copolímero de etileno/1-octeno (90,83 g, densidad = 0,918 g/cc e índice de fluidez (I2) = 2,3 g/10 min). Después, la mezcla compuesta se hace reaccionar adicionalmente en un proceso de extrusión reactiva, para formar una segunda mezcla. A continuación, se añade un tercer componente polimérico, seleccionado entre E1, P1 o P3, a la segunda mezcla para formar cada muestra respectiva. La cantidad de MAH (por sus siglas en inglés) injertado en la composición adhesiva es del 0,2 al 0,3 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Preparación de tubos multicapa

Se produjeron tubos multicapa con la siguiente estructura desde el interior hasta el exterior, como se muestra a continuación. YPAREX es una resina de capa de unión suministrada por DSM.

20 E4 / Composición Adhesiva / Aluminio / YPAREX / E4

Para cada tubo, se colocó una capa formada a partir de la Composición Adhesiva I (como se discutió anteriormente) entre una capa formada a partir de un copolímero de etileno/1-octeno (E4) y una capa formada de aluminio. Además, para cada tubo, se colocó una capa formada a partir del adhesivo YPAREX entre una capa formada de aluminio, y una capa formada a partir del copolímero de etileno/1-octeno (E4).

25 El tubo de cinco capas puede estar formado mediante conformando una tira de aluminio para formar un tubo, y soldando el tubo a lo largo de sus dos bordes longitudinales. A continuación, se aplica una capa interna de plástico al interior del tubo metálico, y la capa externa de plástico se aplica de forma fija al exterior del tubo metálico. Cada capa de plástico contiene una respectiva capa adhesiva coextruida y una capa de polímero a base de etileno. La temperatura de fusión para la extrusión de la capa adhesiva interna es de 230°C a 240°C.

30 La resistencia al pelado entre la capa interna de polímero a base de etileno y la capa de aluminio de cada tubo (E4/Composición Adhesiva/Aluminio/YPAREX/E4) se midió según la norma DIN 16836: 2005-03. El método de prueba también se describe en Arbeitsblatt DVGW W 542 Apartado 3.4.9.2. Cada resistencia al pelado se midió en un "tubo de diámetro exterior de 16 mm". Cada punto de datos es un valor medio de cinco mediciones. Una resistencia inicial al pelado mínima después de la producción es de 50 N/cm. Los resultados se muestran en la Tabla 2 mostrada a continuación.

35

Tabla 2: Resistencia al pelado en N/cm después de la producción del tubo

Adhesivo interior	Inicial después de la producción	3 semanas	6 semanas	9 semanas	12 semanas	15 semanas, 2.500 horas	12 semanas, sin ciclos de temperatura
Referencia	42,90	61,27	67,17	73,16	69,64	65,33	46,29
Ejemplo 1	54,93	66,87	59,87	71,37	67,98	66,98	66,75
Ejemplo 2	71,72	80,34	71,87	72,02	69,19	63,12	86,60
Ejemplo 3	71,49	39,56	44,83	41,45	55,11	45,01	67,15

40 El adhesivo de referencia se usa para tubos multicapa con capa de barrera de EVOH (por sus siglas en inglés), y contiene un 70 % de polietileno, un 20 % de EBA (por sus siglas en inglés, butilacrilato de etileno) y un 10 % de un polímero a base de etileno injertado con MAH (por sus siglas en inglés). Este adhesivo no proporciona suficiente resistencia inicial al pelado.

El adhesivo del Ejemplo 1 muestra un buen comportamiento a largo plazo en la resistencia al pelado después de la prueba a ciclos de temperatura. El adhesivo del Ejemplo 2 proporciona suficiente resistencia inicial al pelado, y muestra buena retención de resistencia al pelado a lo largo del tiempo. El adhesivo del Ejemplo 3 muestra una buena retención de resistencia al pelado.

- 5 Las composiciones de la invención (Ejemplos 1-3) han mejorado la retención de la elevada resistencia inicial al pelado en un tubo multicapa, después de una prueba de ciclos de temperatura, a un ciclo de 20°C/95°C, en agua, a 5.000 ciclos, y 30 minutos por ciclo. Los tubos multicapa con adherencia retenida y/o mejorada tanto al aluminio como al polietileno, después de ser sometidos a cambios de temperatura, tendrán una integridad mejorada y un comportamiento mejorado a largo plazo.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende lo siguiente:
- 5 A) del 3 al 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un polímero a base de etileno funcionalizado, formado por reacción de un polímero a base de etileno con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico;
- B) una cantidad mayor del o igual al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un polímero a base de etileno que es un interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad de 0,91 a 0,93 g/cc;
- C) al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico; y
- 10 D) del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un interpolímero a base de etileno o al menos un interpolímero a base de propileno; y
- en donde la composición comprende del 0,05 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado; y
- en donde el índice de fluidez (I2) del Componente A es mayor que el índice de fluidez fundido del Componente B.
- 15 2. La composición de la Reivindicación 1, en donde el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A está formado por una reacción de injerto en fase sólida.
3. La composición de la Reivindicación 1 o la Reivindicación 2, en donde el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A, se forma a partir de un polímero a base de etileno con un índice de fluidez (I2) mayor de, o igual a, 10 g/10 min.
- 20 4. La composición de la Reivindicación 1 o la Reivindicación 2, en donde el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A tiene un índice de fluidez (I2) de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un polímero a base de etileno funcionalizado del Componente A se forma a partir de un homopolímero de etileno.
- 25 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende del 0,1 al 0,8 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, de uno o más compuestos que contienen anhídrido injertado y/o uno o más compuestos que contienen ácido carboxílico injertado.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,91 g/cc.
- 30 8. Un tubo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.