

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 395**

51 Int. Cl.:

C09J 151/06 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 255/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2007** **E 11004108 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018** **EP 2363444**

54 Título: **Interpolímeros de olefina funcionalizados, composiciones y artículos preparados de los mismos y métodos para fabricar los mismos**

30 Prioridad:

15.06.2006 US 813854 P

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

20.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;
YALVAC, SELIM;
ROZENBLAT, BENJAMIN R.;
RICKEY, CYNTHIA L. y
WELLS, STEVEN A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 694 395 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

Interpolímeros de olefina funcionalizados, composiciones y artículos preparados de los mismos y métodos para fabricar los mismos

5 El sujeto de la invención se refiere a composiciones que contienen polímeros de poliolefina funcionalizados, y en particular, a al menos un interpolímero de etileno funcionalizado que tienen una viscosidad en estado fundido menor que 50.000 cP a 177 °C (350 °F) y al menos un interpolímero de propileno funcionalizado. La invención se refiere adicionalmente a la preparación de las formulaciones de adhesivos útiles, otras aplicaciones y artículos hechos de los mismos.

Antecedentes de la invención

10 Existe la necesidad de formulaciones de adhesivos termofusibles de baja viscosidad (HMA) y de adhesivos sensibles a la presión (PSA) libres de disolventes, que mantengan la fuerza de adhesión a altas temperaturas de uso (p. ej., 40°C (104 °F) y superiores).

15 La Patente de Estados Unidos n.º 5.705.565 describe polímeros de etileno sustancialmente lineales con peso molecular relativamente alto, por ejemplo, polietilenos preparados por catálisis de geometría restringida, que se injertan con uno o más compuestos orgánicos insaturados que contienen tanto insaturación etilénica y un grupo carbonilo, por ejemplo, anhídrido maleico. Estos polímeros de etileno sustancialmente lineales, modificados por injerto otorgan propiedades de compatibilidad e impacto deseado a diversas mezclas de polímeros termoplásticos y tienen propiedades adhesivas.

20 La Patente de Estados Unidos n.º 4.927.888 (véase también la Patente de Estados Unidos n.º 4.966.810 y la Patente de Estados Unidos n.º 4.762.890) describe reacciones de injerto de anhídrido maleico a polímeros, a bajas presiones, alimentando el polímero a través de una extrusora de tornillo múltiple e inyectando el anhídrido maleico y un iniciador de radical libre en la extrusora. El anhídrido maleico y el iniciador pueden premezclarse en una solución disolvente. Entre el 0,75 y 2,0 por ciento en peso del copolímero injertado comprende anhídrido maleico. El copolímero de injerto puede además mezclarse con un polímero olefínico para producir un adhesivo termoplástico adecuado para su uso como películas multicapa coextruidas para el envase de alimentos.

25 La Publicación Internacional n.º WO 98/38245 describe una composición de polietileno que comprende del 5 al 70 por ciento en peso de un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneo, del 30 al 95 por ciento en peso de al menos una carga y del 0,1 por ciento en peso a menos del 10 por ciento en peso de al menos un polietileno funcionalizado. Los polietilenos injertados con anhídrido maleico de pesos moleculares relativamente altos se usan en los ejemplos experimentales.

30 La Publicación Internacional n.º WO 2005/100501 describe un artículo que comprende: 1) un componente funcionalizado, 2) agente adherente, y 3) un polímero de olefina, que comprende una o más olefinas C3 a C40, opcionalmente una o más diolefinas, y menos de 5 moles de etileno, y que tienen un valor de ensayo de pelado en T de un Newton o mayor, un índice que ramificación (g') de 0,95 o menor, medido a la Mz del polímero; y un Mw de 100.000 o menor. El componente funcional se selecciona del grupo que consiste en polímeros funcionalizados, oligómeros funcionalizados y agentes beta nucleantes (véase el resumen).

35 La Publicación Internacional n.º WO 97/22471 (véase también el documento EP0873242B1) describe un proceso para preparar un laminado que comprende un primer sustrato (I) y un segundo sustrato (II), que comprende un polímero de etileno o propileno, y que está unido al primer sustrato por medio de un adhesivo polimérico. El proceso comprende las etapas de: A) aplicar al primer sustrato (I) un cebador que comprende un disolvente orgánico y un polímero de etileno o propileno, que tiene injertado al mismo, un ácido carboxílico insaturado o una sal anhídrida, éster, amida, imida o metálica de los mismos, y B) moldear por inyección un polímero de etileno o propileno y aditivos opcionales en el primer sustrato (I).

40 La Publicación Internacional n.º WO 2004/035680 describe composiciones de polímeros altamente cargados que comprenden homopolímeros y copolímeros de etileno y/o alfa olefina de bajo peso molecular, o mezclas de los mismos, equipadas con altas concentraciones de cargas o aditivos. Los ejemplos de tales cargas o aditivos incluyen sustancias ignífugas, talco, agentes para la fabricación de cerámica, concentrados de color, agentes de reticulación y agentes de soplado.

45 La Patente de Estados Unidos n.º 5.066.542 describe ácido succínico o injertos de anhídrido succínico de HDPE, que se mezclan con LLDPE, por ejemplo, copolímeros de etileno/1-octeno, para formar mezclas que tienen propiedades adhesivas útiles a elevadas temperaturas. Los grupos de ácido succínico o anhídrido succínico se proporcionan por injerto, respectivamente, ácido maleico o anhídrido maleico en el HDPE.

50 La Patente de Estados Unidos n.º 4.039.560 describe un método para producir un polímero de etileno ceroso modificado, que comprende: (a) la polimerización de etileno en un disolvente hidrocarburo inerte a 120 °C-250 °C, y la presión que va en el intervalo desde la presión de vapor del disolvente a la temperatura de polimerización a 100 kg/cm², y usando un catalizador compuesto de un compuesto halógeno de titanio y/o vanadio para formar un

polímero de etileno ceroso que tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 500 a 30000; (b) la reacción de un ácido policarboxílico insaturado con el polímero de etileno ceroso resultante en presencia de un peróxido a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero de etileno ceroso y hasta 250 °C, y si se desea, (c) poner en contacto el polímero de etileno, antes o después de la reacción con el ácido policarboxílico insaturado, con oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Los polietilenos de densidad relativamente alta se funcionalizan en los ejemplos experimentales.

La Patente de Estados Unidos n.º 5.045.401 describe mezclas de resina multicomponente termoplástico, que tienen una semivida de cristalización no isotérmica de menos de treinta segundos. Especialmente preferidas son las mezclas de resina de tres componentes que comprenden un anhídrido maleico injertado con HDPE de peso molecular relativamente alto, un copolímero de LLDPE no modificado que tiene una densidad entre 0,905 y 0,93 g/cm³ y un copolímero de LLDPE no modificado que tiene una densidad entre 0,89 y 0,92 g/cm³. Estas mezclas de resina termoplástica pueden usarse como la capa de adhesivo en las estructuras multicapas.

La Publicación Internacional n.º WO 03/087178 describe un artículo de producción que comprende un copolímero de etileno y un monómero de vinilo aromático que tienen un peso molecular menor que 15.000. Preferiblemente, el copolímero se caracteriza por una cadena principal que tiene un primer y un segundo grupo final terminal, el primer grupo final terminal es un grupo metilo, el segundo grupo final terminal es un grupo vinilo, y en donde la relación del grupo metilo terminal con respecto al grupo vinilo terminal es de 0,8:1 a 1:0,8. El artículo de producción incluye, aunque sin limitación, ceras y lubricantes.

La Patente de Estados Unidos n.º 6.414.102 describe copolímeros de poliolefina (I) y copolímeros injertados (II), que se preparan a partir de los copolímeros (I). Los copolímeros (I) son copolímeros lineales que contienen unidades de comonómeros de divinilbenceno seleccionadas del grupo que consiste en unidades de 1,4-divinilbenceno, mezclas de unidades de 1,4- y 1,3-divinilbenceno y mezclas de 1,4-, 1,3- y 1,2-divinilbenceno. Esta patente describe reacciones con estireno, p-metiletireno y metilmacrilato.

La Patente de Estados Unidos n.º 6.299.985 describe composiciones adhesivas basadas en polietileno que contienen como poco el 5 por ciento en peso, y hasta el 35 por ciento en peso, de un polietileno de metaloceno injertado con ácido. Se describe que las composiciones que tienen una resistencia al pelado superior con respecto a composiciones comparables que contienen un ácido injertado no metaloceno y polietileno EVA o EMA. Las composiciones que contienen un componente polietileno de metaloceno injertado con ácido, basado en un polietileno de metaloceno de peso molecular relativamente alto que tiene una relación de flujo de fusión menor que 6,53, y un Mw/Mn mayor que la relación de flujo de fusión menor que 4,63, pueden usarse como adhesivo.

La Publicación Internacional n.º WO2007/008765 describe composiciones que contienen al menos una poliolefina injertada con silano, y en particular, a composiciones que contienen al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano, que tiene una viscosidad en estado fundido menor que 50.000 cP y adhesivos que contienen el mismo. En una realización, al menos un polímero de etileno/α-olefina injertado con silano se forma a partir de un polímero de etileno/α-olefina que tiene una distribución de peso molecular de 1 a 3,5. La invención también se refiere a la preparación de los polímeros injertados con silano, haciendo reaccionar, por ejemplo, un polímero de etileno/α-olefina con al menos un compuesto de silano y al menos un iniciador.

La Publicación Internacional n.º WO 2006/069205 describe una composición adhesiva que comprende un copolímero de propileno y al menos un comonómero, seleccionado del grupo que consiste en etileno y α-olefinas C4-20. El copolímero tiene las siguientes propiedades: (i) un contenido de unidades obtenidas a partir de propileno mayor que 50 por ciento en moles, (ii) una viscosidad Brookfield a 190 °C de 50 hasta 100.000 cP, (iii) una MWD de 1,5 hasta 15, y (iv) un contenido de metal catalizador residual menor que 50 ppm. El copolímero de propileno puede funcionalizarse con uno o más compuestos, que incluyen anhídrido maleico.

La Publicación Internacional n.º WO 02/36651 describe los copolímeros de etilenpropileno con un contenido de etileno entre el 8 y el 32 por ciento en moles y que han sido injertados con anhídrido maleico y peróxido. El nivel de funcionalidad es mayor que el que se notifica con polipropileno. Los polietilenos de peso molecular relativamente alta se funcionalizan en los ejemplos experimentales.

Preparation and Characterization of Functionalized Polyethylene Waxes, Zhang *et al.*, Suliao Gongye (2003), 31(2), 13-15, 18 (Resumen), describe la funcionalización de ceras de polietileno injertando anhídrido maleico o estireno anhídrido maleico en ceras de polietileno.

La Patente Europea n.º EP0850138B1 describe un laminado que comprende: a) un primer sustrato que comprende un copolímero de olefina sustancialmente lineal; b) un promotor de adhesión, que comprende un "grupo polar funcionalizado", segundo copolímero de olefina sustancialmente lineal; c) una resina adherente mezclada con el promotor de adhesión, o un adhesivo superponiendo el promotor de adhesión o mezclado con el mismo; y d) un segundo sustrato unido adhesivamente al primer sustrato. Los polímeros basados en etileno funcionalizado de peso molecular relativamente alto se usan en los ejemplos experimentales.

La Publicación Internacional n.º WO 2004/031292 describe una composición termoplástica que comprende: (i) del 1 al 99 por ciento, en peso de la composición total, de al menos un copolímero termoplástico, por ejemplo,

copolímeros en bloque de estireno, y (ii) del 1 al 99 por ciento, en peso de la composición total, de al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado, por ejemplo etileno/1-octeno, que tiene una densidad menor que, o igual a, 0,899 g/cm³ y una viscosidad Brookfield mayor que 500 cP 177 °C (350 °F).

5 La Patente de Estados Unidos n.º 6.335.410 (véanse también las Patentes de Estados Unidos n.º 6.054.544 y 6.723.810) describe una composición de polímero de etileno de peso molecular ultra bajo, homogéneo, no vertible y un proceso para la preparación de los mismos. Tales composiciones de polímeros tienen una lamela más larga y un grado mayor de organización cristalina, que los correspondientes materiales de mayor peso molecular a una densidad equivalente.

10 La Publicación Internacional n.º WO 2005/111145 describe composiciones de propileno que comprenden un polímero de propileno, un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, un polímero de bajo peso molecular y opcionalmente una carga. Las composiciones tienen una procesabilidad mejorada, con un buen balance de rigidez y tenacidad y demuestran una mejor resistencia al rayado en artículos moldeados por inyección. El polímero de propileno puede modificarse por injerto.

15 El documento WO-A-95/24449 describe una composición adhesiva que comprende una combinación de masa fundida de: (a) 50-95% en peso de polipropileno que se ha injertado con 0-5% en peso, de al menos un ácido o anhídrido carboxílico etilénicamente insaturado, o un derivado del mismo; y (b) 5-50% en peso de al menos un comonomero seleccionado de monóxido de carbono, acetato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, en los que el grupo alquilo tiene 1-4 átomos de carbono, ácido acrílico y ácido metacrílico, y copolímeros de etileno/propileno/dieno, habiéndose injertado dicho copolímero con 0-5% en peso de al menos un ácido o anhídrido carboxílico etilénicamente insaturado, o un derivado del mismo.

20

El documento EP-A-183.493 describe un copolímero etilénico modificado al azar obtenido a partir de 100 partes en peso de un copolímero al azar etilénico base compuesto del 25 al 75 % mol de etileno y 75 a 25 % mol de la alfa olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono e injertado con la misma, (a) 0,2 a 50 partes en peso de un ácido carboxílico insaturado que tiene de 3 a 10 átomos de carbono o anhídrido o éster del mismo, (b) 0,2 a 200 partes en peso de un hidrocarburo tipo estireno que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, o (c) 0,2 a 300 partes en peso de un compuesto de silano insaturado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, que tiene dicho copolímero etilénico modificado al azar una viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135 °C, de 0,01 a 1,5 dl/g y una distribución de peso molecular, medida por cromatografía de permeación en gel, de no más de cuatro.

25

El documento EP-A-802,207 describe una combinación, útil como aglutinante de coextrusión, que comprende: al menos (A) un polietileno o un copolímero de etileno; al menos (B) elegido de (B1) polipropileno o un copolímero de propileno, (B2) homopolímero o copolímero de poli(1-buteno), y (B3) homopolímero o copolímero de poliestireno, estando injertada la combinación de (A) y (B) con un monómero funcional, estando posiblemente diluida esta combinación injertada en al menos una poliolefina (C) o en al menos un polímero (D) que tiene un carácter elastomérico o en una combinación de C y D.

30

35 Las poliolefinas y/o poliolefinas funcionalizadas adicionales se describen en las Publicaciones de Estados Unidos n.º 2005/0043455 y 2003/0114322; las Patentes de Estados Unidos n.º 5.824.718 (véase también las patentes relacionadas n.º 5.741.852; 6.048.935; 4.806.594); 5.994.474; 6.043.401; 5.498.809; 5.266.627; 6.395.791 (véase también las n.º 6.583.222; y 6.585.188); 6.172.015; las Solicitudes Internacionales n.º WO03/040201 y WO90/01503; y la Patente Europea n.º 0944670B1.

40 Sigue habiendo una necesidad de poliolefinas funcionalizadas, de baja viscosidad, de baja densidad que pueden usarse en formulaciones adhesivas de baja viscosidad libres de disolvente. Hay una necesidad adicional para mejorar los adhesivos para las siguientes aplicaciones: aplicaciones de sellado de la caja y cartón, automoción, artes gráficas, materiales no tejidos, montaje de paneles, cintas de alto rendimiento, adhesivos de contacto termofusibles, recubrimientos de cartón, tintas, productos de cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de alfombras de cinta y para trabajar la madera.

45

Actualmente, algunos de los adhesivos sensibles a la presión de alto rendimiento (PSA) basados en copolímeros en bloque de estireno (SBC) de alto peso molecular (MW) solo se pueden producir usando disolventes. No pueden aplicarse a partir de una fusión caliente, debido a su alta viscosidad (peso molecular). La tendencia es usar adhesivos libres de disolventes por razones tanto medioambientales como de costes. Además, las fusiones calientes reactivas basadas en la química del uretano son costosas y tienen problemas de seguridad, puesto que utilizan la química del isocianato. De esa manera, hay una necesidad de composiciones libres de disolvente que son seguras y rentables de producir, y que pueden usarse como adhesivos y en otras aplicaciones (por ejemplo, aplicaciones que requieren composiciones con mejor capacidad de pintado, dureza, compatibilización, resistencia al impacto y/o flexibilidad).

50

55 Al menos algunos de estos y otros requisitos se han satisfecho en la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno funcionalizado y al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido menor que 50.000 cP a 177 °C (350 °F) y en donde el interpolímero de etileno funcionalizado está formado a partir de un copolímero de etileno/alfa-olefina, en donde la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra dos perfiles de Infrarrojo Transformada de Fourier (FTIR) para un polietileno injertado con anhídrido maleico.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona interpolímeros funcionalizados, como se describe en la presente memoria, y proporciona composiciones que comprenden los mismos. Los interpolímeros, como se describe en la presente memoria, pueden funcionalizarse para introducir una funcionalidad para mejorar la compatibilidad con otros sistemas de polímeros, para introducir la funcionalidad para reactividad adicional con otros polímeros y otros agentes, y/o para introducir funcionalidad para mejorar las propiedades de adhesión y/o actividad interfacial.

La introducción de determinadas funcionalidades puede cambiar las características interfaciales de los polímeros base, y esto normalmente conducirá a la mejora de la actividad interfacial, que a menudo se manifiesta en propiedades mejoradas, tales como capacidad de pintado, endurecimiento, compatibilización, adhesión y adhesión en capas de unión.

Además, los interpolímeros funcionalizados de la invención pueden mezclarse con uno o más polímeros para desarrollar resinas con una o más mejoras en las siguientes propiedades: viscosidad, resistencia al calor, resistencia al impacto, dureza, flexibilidad, resistencia a la tracción, nivel de compresión, relajación de tensiones, resistencia al deslizamiento, resistencia al desgarro, resistencia al bloqueo, temperatura de solidificación, resistencia a la abrasión, fuerza de retracción, retención de aceite, retención de pigmento y capacidad de relleno. Los interpolímeros funcionalizados de la invención pueden mezclarse en sistemas termoestables, tales como epóxidos, poliésteres insaturados y similares, antes de la curación, o durante la curación, para mejorar el rendimiento del curado termoestable en propiedades, tales como, por ejemplo, resistencia al impacto, dureza y flexibilidad.

La invención proporciona una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno funcionalizado y al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido menor que 50.000 cP, preferiblemente menor que 40.000 cP, y más preferiblemente menor que 30.000 cP a 177 °C (350 °F). En un aspecto adicional, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. En otro aspecto, la distribución de peso molecular es del 1 al 3,5, o del 1,1 al 3.5. En una realización adicional, al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que contiene una relación (R_v) de grupos vinilo terminal respecto a la suma de todas las insaturaciones de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,40, y más preferiblemente de 0,10 a 0,30, como se determinó por RMN 1H . En otra realización, la composición comprende adicionalmente al menos un agente adherente. En otra realización, la composición comprende adicionalmente al menos una cera. En otra realización, al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende adicionalmente de 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y de 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición. En otra realización más, al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende adicionalmente de 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y de 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos una cera, basado en el peso total de la composición. Preferiblemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

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

La invención también proporciona artículos, que comprenden al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización adicional, el artículo es un adhesivo; o un artículo que comprende madera, tal como una pieza de mobiliario, un armario, un suelo de madera o una tarima flotante. Un artículo de la invención puede comprender una o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Interpolímeros de etileno

En una realización, las olefinas usadas en la preparación de los interpolímeros funcionalizados son interpolímeros de etileno y al menos un comonomero adecuado. En una realización preferida, el interpolímero de etileno se funcionaliza con al menos un compuesto insaturado que contiene al menos un heteroátomo. En otra realización más, al menos un compuesto insaturado, que contiene al menos un heteroátomo, es un compuesto que contiene carbonilo y más preferiblemente anhídrido maleico. Preferiblemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención tienen una distribución de peso molecular (M_w/M_n) menor que, o igual a, 5, y preferiblemente menor que, o igual a, 4. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) mayor que, o igual a, 1,1, preferiblemente menor que, o igual a, 1,3, y más preferiblemente menor que, o igual a, 1,5. Más preferiblemente los interpolímeros de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3,5 o aproximadamente de 1 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 5 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) menor que, o igual a, 3,5, preferiblemente menor que, o igual a, 3,0, y más preferiblemente menor que, o igual a, 2,5. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) mayor que, o igual a, 1,1, preferiblemente menor que, o igual a, 1,5, y más preferiblemente menor que, o igual a, 2,0. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

Los comonomeros incluyen propileno, 1-buteno y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno y 1-octeno.

En una realización, el interpolímero de etileno no contiene un comonomero aromático polimerizado en el mismo. En una realización adicional, el interpolímero de etileno no contiene un comonomero de vinilo aromático polimerizado en el mismo. En aún otra realización más, el interpolímero de etileno no contiene estireno, p-metil estireno o divinil estireno polimerizado en el mismo. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una viscosidad en estado fundido de 2.000 cP a 50.000 cP. Todos los valores individuales y subintervalos de 2.000 cP a 50.000 cP se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La viscosidad en estado fundido se mide usando un viscosímetro de Brookfield a 177 °C (350 °F). Preferiblemente, la viscosidad en estado fundido es de 4.000 cP a 30.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP a 20.000 cP. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una viscosidad en estado fundido menor que, o igual a, 25.000 cP, preferiblemente menor que, o igual a, 20.000 cP, y más preferiblemente menor que, o igual a, 15.000 cP. En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una viscosidad en estado fundido mayor que, o igual a, 2.000 cP, preferiblemente mayor que, o igual a, 3.000 cP, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 4.000 cP. La viscosidad en estado fundido se mide usando un viscosímetro de Brookfield a 177 °C (350 °F). El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un índice de fusión (I_2) de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferiblemente de 300 g/10 min a 2.000 g/10 min, y más preferiblemente de 400 g/10 min a 1.500 g/10 min, como se determina usando ASTM D-1238 (190 °C, carga de 2,16 kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El índice de fusión puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (véase Patente de Estados Unidos n.º 6.335.410): $I_2(190\text{ °C}/2,16\text{ kg}) = 3,6126[10^{(\log(\eta) - 6,6923)/-1,1363}] - 9,3185$, donde η = viscosidad en estado fundido, en cP, a 177 °C (350 °F). Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

Los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un índice de fusión (I_2) mayor que 300 g/10 min, y preferiblemente mayor que 400 g/10 min, como se determina usando ASTM D-1238 (190 °C, carga de 2,16 kg). En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un índice de fusión (I_2) menor que 3500 g/10 min, preferiblemente menor que 3000 g/10 min, y más preferiblemente menor que 2500 g/10 min, como se determina usando ASTM D-1238 (190 °C, carga de 2,16 kg) El índice de fusión puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (véase Patente de Estados Unidos n.º 6.335.410): $I_2(190\text{ °C}/2,16\text{ kg}) = 3,6126[10^{(\log(\eta) - 6,6923)/-1,1363}] - 9,3185$, donde η = viscosidad en estado fundido, en cP, a 177 °C (350 °F). Preferiblemente el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000, preferiblemente 5.000 a 25.000, más preferiblemente de 5.000 a 15.000, y aún más preferiblemente de 6.000 a 14.000. Todos los valores individuales y subintervalos de 4.000 a 30.000 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Todos

los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad "g/mol". Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

5 En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos en el intervalo de 8.000 a 60.000, y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

10 En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en peso menor que 40.000, preferiblemente menor que 30.000, y más preferiblemente menor que 25.000 g/mol. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en peso mayor que 8.000, preferiblemente mayor que 9.000 y más preferiblemente mayor que 10.000 g/mol. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

15 En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un porcentaje de cristalinidad de menos de, o igual a, 50 por ciento, preferiblemente menor que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menor que, o igual a, 25 por ciento, como se mide por DSC. En otra realización, los interpolímeros de etileno, tienen un porcentaje de cristalinidad de más de, o igual a, 2 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a, 5 por ciento, como se mide por DSC. Preferiblemente, estos interpolímeros tienen un porcentaje de cristalinidad del 2 por ciento al 50 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos del 2 por ciento al 50 por ciento. Tales valores individuales y subintervalos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

20 En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 2 por ciento en moles, preferiblemente mayor que 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de los monómeros polimerizables (monómero más comonomero o comonomeros). La cantidad de incorporación de comonomero puede ser mayor que el 6 por ciento en moles e incluso puede ser mayor que el 10 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

25 En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferiblemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Tales valores individuales y subintervalos de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

30 En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tiene una densidad menor que 0,900 g/cm³, preferiblemente menor que 0,890 g/cm³, y más preferiblemente menor que 0,880 g/cm³. En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tiene una densidad mayor que 0,850 g/cm³, preferiblemente mayor que 0,855 g/cm³ y más preferiblemente mayor que 0,860 g/cm³. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

35 Los ejemplos de interpolímeros de etileno adecuados para la invención incluyen los interpolímeros de AFFINITY™ y ENGAGE™, disponibles de The Dow Chemical Company. Otros ejemplos de interpolímero de etileno/ α -olefinas adecuadas para la invención incluyen los interpolímeros de etileno de bajo peso molecular descritos en las Patentes de Estados Unidos n.º 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810. Otros interpolímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros en bloque de etileno- α -olefina, y otros copolímeros e interpolímeros en bloque basados en etileno conocidos en la técnica.

40 Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados pueden ser interpolímeros "homogéneos" u "homogéneamente ramificados" preparados usando el catalizador de geometría restringida, como se describe en las Patentes de Estados Unidos n.º 5.272.236; 5.278.272; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; 6.034.021; 5.321.106 (EP 0 468 651); 6.118.013 (EP 0 514 828); y el documento WO 93/19104 (Patentes de Estados Unidos n.º 5.374.696; 5.532.394; 5.723.398); y el documento WO 95/00526 (Patentes de Estados Unidos n.º 5.470.993; 5.556.928; 5.624.878). Otra clase de catalizador adecuado, usado para preparar tales interpolímeros, es el catalizador metalloceno, descrito en los documentos U.S. 5.044.438; 5.057.475; 5.096.867 y 5.324.800. El catalizador de geometría restringida y el catalizador metalloceno se denominan ambos a veces como "catalizadores de sitio único".

45 En una realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero lineal ramificado homogéneamente o un interpolímero lineal sustancialmente ramificado homogéneamente. En otra realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero lineal sustancialmente ramificado homogéneamente. En una realización adicional, el interpolímero de etileno es un interpolímero lineal sustancialmente ramificado homogéneamente con una relación 110/12 de 7 a 10, y preferiblemente de 8 a 10. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En otra realización, el interpolímero de etileno se prepara usando un catalizador de sitio único. En una realización adicional, el interpolímero de etileno se prepara usando un catalizador de geometría restringida. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

5 En otra realización, el interpolímero de etileno contiene más del 55 por ciento en moles de etileno, y preferiblemente más del 60 por ciento en moles de etileno, basado en los moles totales de los monómeros polimerizables. El interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina.

10 Los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, pueden polimerizarse en dos reactores, con un primer polímero que se polimeriza en un primer reactor, y un segundo polímero (de peso molecular mayor o menor, y/o de diferente densidad, y/o, que es heterogéneo) se polimeriza en un segundo reactor, que está conectado en serie o en paralelo, al reactor en el que se produce el primer polímero. Dicha polimerización doble se usa para preparar mezclas poliméricas en el reactor que tienen propiedades deseadas. Un ejemplo de esto se describe en el documento WO 94/00500. Adicionalmente, pueden usarse catalizadores duales en polimerizaciones en uno o más reactores como se discute en el documento WO2005/028584A1.

15 Un interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente memoria.

Interpolímeros de propileno

20 En otra realización, pueden usarse reacciones de funcionalización para funcionalizar otros interpolímeros basados en olefina, además de los interpolímeros de etileno. Por ejemplo, la maleación, como se describe en la presente memoria, de interpolímeros de propileno, que contienen al menos 50 por ciento en moles de propileno polimerizado (basado en los moles totales de monómeros polimerizables), se incluye dentro de la invención. Los interpolímeros basados en polipropileno incluyen interpolímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) e interpolímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), interpolímeros LICOCENE™ (Clariant), interpolímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), interpolímeros REXTAC™ (Hunstman), e interpolímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros interpolímeros adecuados incluyen copolímeros de bloques e interpolímeros de propileno- α -olefinas, y otros copolímeros de bloques basados en propileno e interpolímeros conocidos en la técnica. Se describen otros polímeros de propileno adecuados en la Publicación Internacional N.º WO 2006/069205.

30 Los interpolímeros de propileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, de la invención tienen una distribución de peso molecular menor que, o igual a, 5, y preferiblemente menor que, o igual a, 4. Preferiblemente los interpolímeros de propileno tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 4, y aún más preferiblemente de 1 a 3,5 o de 1 a 3. En otra realización, los interpolímeros de propileno tienen una distribución de peso molecular mayor que, o igual a 1.1, y preferiblemente mayor que, o igual a, 1.5. Todos los valores individuales y subintervalos de 1 a 5 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

35 Los interpolímeros de propileno/ α -olefina, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, son interpolímeros de propileno y al menos un comonómero adecuado. Los comonómeros preferidos incluyen, aunque sin limitación, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por ejemplo, 1,4-hexadieno), octadienos, decadienos (por ejemplo, 1,9-decadieno), estireno, estireno halo-sustituido, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno), y mezclas de los mismos. Típica y preferiblemente, el comonómero es etileno o una α -olefina C4-C20, más preferiblemente etileno o una α -olefina C4-C10, y aún más preferiblemente etileno.

45 En una realización, el interpolímero de propileno no contiene un comonómero aromático polimerizado en su interior. En otra realización, el interpolímero de propileno no contiene un comonómero aromático de vinilo polimerizado en su interior. En otra realización más, el interpolímero de propileno no contiene estireno, p-metil estireno o divinil estireno polimerizado en su interior. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

50 En otra realización, los interpolímeros de propileno/ α -olefina, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un porcentaje de cristalinidad menor que, o igual a, 60 por ciento, preferiblemente menor que, o igual a, 40 por ciento, y más preferiblemente menor que, o igual a, 35 por ciento, como se mide por DSC. En otra realización, los interpolímeros de propileno/ α -olefina tienen un porcentaje de cristalinidad mayor que, o igual a, 2 por ciento, preferiblemente mayor que, o igual a, 2 por ciento, como se mide por DSC. Preferiblemente, estos interpolímeros tienen un porcentaje de cristalinidad de 2 por ciento a 60 por ciento, incluyendo todos los valores individuales y subintervalos de 2 por ciento a 60 por ciento. Tales valores individuales y subintervalos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una

realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

5 En otra realización, los interpolímeros de propileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 2 por ciento en moles, preferiblemente mayor que 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonomero puede ser mayor que 6 por ciento en moles, y puede ser incluso mayor que 10 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

10 En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,89 g/cm³, y más preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,88 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 g/cm³ a 0,895 g/cm³, se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

15 En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una densidad menor que, o igual a, 0,895 g/cm³, preferiblemente menor que, o igual a, 0,89 g/cm³, y más preferiblemente menor que, o igual a, 0,88 g/cm³. En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una densidad mayor que, o igual a, 0,855 g/cm³, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,86 g/cm³, y más preferiblemente mayor que, o igual a, 0,865 g/cm³. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

20 Los interpolímeros de propileno/ α -olefina o interpolímeros de propileno/etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una viscosidad en estado fundido menor que 70.000 cP, y preferiblemente de 250 cP a 70.000 cP. Todos los valores individuales y subintervalos de 250 cP a 70.000 cP se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. La viscosidad en estado fundido se mide usando un viscosímetro de Brookfield a 190 °C (374 °F). Preferiblemente, la viscosidad en estado fundido es de 400 cP to 40.000 cP, y más preferiblemente de 500 cP to 30.000 cP. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.

25 En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una viscosidad en estado fundido menor que, o igual a, 60.000 cP, y preferiblemente menor que, o igual a, 50.000 cP, y más preferiblemente menor que, o igual a 40.000 cP. En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una viscosidad en estado fundido mayor que, o igual a, 250 cP, y preferiblemente mayor que, o igual a, 500 cP, y más preferiblemente mayor que, o igual a 1.000 cP. La viscosidad en estado fundido se mide usando un viscosímetro de Brookfield a 190 °C (374 °F). Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.

30 En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en número de 3.000 a 35.000, preferiblemente de 5.000 a 30.000, y más preferiblemente de 6.000 a 25.000. Todos los valores individuales y subintervalos de 3.000 a 35.000 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describen en la presente memoria, tienen la unidad de "g/mol." Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.

35 En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en peso de 6.000 a 105.000, preferiblemente de 10.000 a 90.000, y más preferiblemente de 12.000 a 60.000, y aún más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los valores individuales y subintervalos de 6.000 a 105.000 están incluidos y se describen en la presente memoria. Preferiblemente el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.

40 Un interpolímero de propileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente memoria.

45 Un interpolímero de propileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente memoria.

50 Un interpolímero de propileno/etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en la presente memoria.

Mezclas de poliolefina funcionalizada

En otra realización de la invención, una mezcla de dos o más poliolefinas se somete a reacciones de funcionalización como se describe en la presente memoria.

5 El agente de funcionalización puede hacerse reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefina mezclando los polímeros individuales con el agente y el iniciador en la primera etapa de un reactor extrusor. La reacción de injerto se debe realizar en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal polimérica y minimicen las reacciones secundarias.

10 En una realización, la mezcla de resina contiene un interpolímero de etileno y un interpolímero de propileno. Los interpolímeros de etileno y los interopolímeros de propileno adecuados incluyen, aunque sin limitación, los descritos en la presente memoria.

Funcionalización

Los interpolímeros de etileno descritos en la presente memoria pueden modificarse por injerto típico, hidrogenación, inserción de nitreno, epoxidación u otras reacciones de funcionalización, bien conocidas por los expertos en la materia. Las funcionalizaciones preferidas son reacciones de injerto usando un mecanismo de radical libre.

15 Una diversidad de especies radicalmente injertables puede unirse al polímero, ya sea individualmente o como injertos relativamente cortos. Estas especies incluyen moléculas insaturadas, que contiene cada una al menos un heteroátomo. Estas especies incluyen, aunque sin limitación, anhídrido maleico, 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 alquenilsuccínico, 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.

20

Otras especies radicalmente injertables, pueden unirse al polímero, individualmente o como injertos más cortos que largos. Estas especies incluyen, aunque sin limitación, ácido metacrílico; ácido acrílico; aductos de Diels-Alder de ácido acrílico; metacrilatos que incluyen metilo, etilo, butilo, isobutilo, etilhexilo, laurilo, estearilo, hidroxietilo y dimetilaminoetilo; acrilatos que incluyen metilo, etilo, butilo, isobutilo, etilhexilo, laurilo, estearilo e hidroxietilo; glicidil metacrilato y cloruro de vinilo.

25

Las mezclas de especies radicalmente injertables que comprenden al menos una de las especies anteriores, pueden usarse, con estireno/maleico anhídrido y estireno/acrilonitrilo como ejemplos ilustrativos.

30 Un proceso de injerto térmico es un método para la reacción; sin embargo, pueden usarse otros procesos de injerto, tales como iniciación de la foto, que incluyen diferentes formas de radiación, haz de electrones o generación de radicales redox.

Los interpolímeros funcionalizados descritos en la presente memoria también pueden modificarse por diversas cadenas de extensión o procesos de reticulación, que incluyen, aunque sin limitación, sistemas de cura basado en peróxido, azufre, radiación o azida. Una descripción total de las diversas tecnologías de reticulación se describe en las Patentes de Estados Unidos n.º 5.869.591 y n.º 5.977.271.

35

Para resinas de curado, los agentes de curación adecuados pueden incluir peróxidos, fenoles, azidas, productos de reacción aldehído-amino, ureas sustituidas, guanidinas sustituidas; xantatos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, imidazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima, azufre; y combinaciones de los mismos. El azufre elemental puede usarse como un agente de reticulación para polímeros que contienen dieno.

40

En algunos sistemas de reticulación puede promoverse con un catalizador de reticulación, y podrá usarse en esta invención cualquier catalizador que proporcione esta función. Estos catalizadores incluyen generalmente ácidos y bases, especialmente bases orgánicas, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos y compuestos organometálicos, que incluyen titanatos orgánicos, circonatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Son ejemplos de catalizadores de reticulación adecuados dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estannoso, octoato estannoso, naftenato de plomo, caprilato de cinc, naftenato de cobalto y similares, son ejemplos de catalizadores de reticulación adecuados.

45

En lugar de emplear un agente de reticulación químico, la reticulación puede efectuarse por el uso de radiación o por el uso de un haz de electrones. Los tipos de radiación útiles incluyen radiación ultravioleta (UV) o visible, rayos beta, rayos gamma, rayos X o rayos de neutrones. Se cree que la radiación efectúa la reticulación generando radicales poliméricos, que pueden combinarse y reticularse.

50

Los sistemas de curado doble, que usan una combinación de etapas de calor, curado por humedad ambiental y radiación, se pueden emplear eficazmente. Se describen los sistemas de curado doble en las Patentes de Estados

Unidos n.º 5.911.940 y n.º 6.124.370. Por ejemplo, puede ser deseable emplear agentes de reticulación de peróxido en combinación con agentes de reticulación de silano; agentes de reticulación de peróxido en combinación con radiación; o agentes de reticulación que contienen azufre en combinación con agentes de reticulación de silano.

5 Los polímeros de bajo peso molecular descritos en la presente memoria también pueden modificarse por otros diversos procesos de reticulación, que incluyen, aunque sin limitación, la incorporación de un componente dieno, como un termonómero, en sus preparaciones, y la posterior reticulación por los métodos anteriormente mencionados, y métodos adicionales, que incluyen vulcanización a través del grupo vinilo, usando azufre, por ejemplo, como el agente de reticulación.

10 La funcionalización también puede suceder en el grupo insaturado terminal (p. ej., grupo vinilo) o un grupo de insaturación interno, cuando tales grupos están presentes en el polímero. Tal funcionalización incluye, aunque sin limitación, hidrogenación, halogenación (tal como cloración), ozonación, hidroxilación, sulfonación, carboxilación, epoxidación y reacciones de injerto. Cualquiera de los grupos funcionales, tales como halógeno, amina, amida, éster, ácido carboxílico, éter, etc., o compuestos funcionales insaturados, tal como anhídrido maleico, pueden añadirse a través de una insaturación terminal o interna a través de la química conocida. Otros métodos de
15 funcionalización incluyen los descritos en las siguientes Patentes de Estados Unidos n.º: 5.849.828, titulada, "Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers"; n.º 5.814.708, titulada, "Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene"; y n.º 5.717.039, titulada, "Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof".

20 Los polímeros descritos en la presente memoria pueden clorarse con cualquiera de una diversidad de reactivos, que incluyen cloro elemental y después el producto clorado se hace reaccionar con cualquiera de una diversidad de aminas, por ejemplo, etilendiamina, para obtener un producto aminado, útil en composiciones de combustible y de aceite de motor. Véase, por ejemplo, Patente de Estados Unidos n.º 3.960.515; 4.832.702; 4.234.235; y documento WO 92/14806. La sulfonación puede llevarse a cabo según los métodos descritos en las siguientes Patentes de Estados Unidos n.º: 5.753.774, titulada, "Functional Group Terminated Polymers Containing Sulfonate Group Via
25 Sulfonation of Ethylenically Unsaturated Polymers"; n.º 5.723.550, titulada, "Bulk Sulfonation of EPDM Rubber"; n.º 5.596.128, titulada, "Sulfonating Agent and Sulfonation Process"; n.º 5.030.399, titulada, "Method of In-Mold Sulfonation of Molded Plastic Article"; n.º 4.532.302, titulada, "Process for the Sulfonation of an Elastomeric Polymer"; n.º 4.308.215, titulada, "Sulfonation Process"; n.º 4.184.988, titulada, "Process for the Sulfonation of an Elastomeric Polymer"; n.º 4.157.432, titulada, "Bulk Sulfonation Process"; n.º 4.148.821, titulada, "Process for Sulfonation".

30 De acuerdo con algunas realizaciones de esta invención, los polímeros con insaturación se funcionalizan, por ejemplo, con restos que producen ácido carboxílico (preferiblemente restos ácidos o anhídricos) selectivamente en lugares de insaturación carbono-carbono en las cadenas de polímeros, preferiblemente en presencia de un iniciador de radical libre, para unir al azar restos que producen ácido carboxílico, es decir, restos de ácido o anhídrido o de éster de ácido, en las cadenas de polímeros.

35 En una realización, esta funcionalización selectiva puede lograrse por halogenación, por ejemplo, cloración o bromación del polímero alfa-olefina insaturado con cloro o bromo a elevadas temperaturas. La halogenación habitualmente ayuda a aumentar la reactividad de los polímeros alfa-olefina de partida con un reactivo de funcionalidad monoinsaturado. Después se hace reaccionar el polímero halogenado con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de añadir restos funcionales al polímero, por ejemplo, reactivo carboxílico monoinsaturado, a elevada temperatura, tal que el producto obtenido contendrá el número de moles deseado del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol del polímero halogenado. Los procesos de este tipo general se imparten en las Patentes de Estados Unidos n.º 3.087.436; 3.172.892; 3.272.746.

40 Son ejemplos de tales reactivos carboxílico monoinsaturado ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinnámico y ésteres de ácido de alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C1 a C4) de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo. Tras la reacción con el polímero, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se satura. De esa manera, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en el polímero anhídrico succínico sustituido y el ácido acrílico se convierte en el polímero de ácido propiónico sustituido.

45 En otra realización, los interpolímeros de etileno insaturados pueden funcionalizarse, selectivamente en los sitios de enlaces olefínicamente insaturados en las cadenas de polímeros, con ácido carboxílico, éster carboxílico o grupos tiol éster funcionales mediante una reacción de Koch. Un proceso de Koch comprende poner en contacto una composición de polímero, que comprende al menos un polímero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono, con un catalizador de Koch. El catalizador es preferiblemente un catalizador de ácido de Bronsted o ácido de Lewis clásico. La reacción de Koch se lleva a cabo de una manera, y en condiciones suficientes, para formar un ion carbonio en el sitio de dicho enlace doble carbono-carbono. El ion carbonio se hace reaccionar con monóxido de carbono para formar un catión acilio, que a su vez, se hace reaccionar con al menos un agente de atrapamiento nucleófilo, seleccionado del grupo que consiste en agua o un compuesto que contiene un grupo hidroxilo o un tiol, para formar grupos funcionales, por ejemplo, grupos funcionales carbonilos, tales como compuestos que contienen
50 un grupo carbonilo o tiol carbonilo, así como derivados de los mismos. Los procesos para funcionalizar los polímeros

60

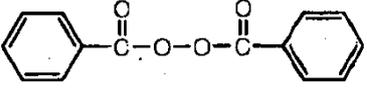
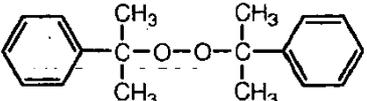
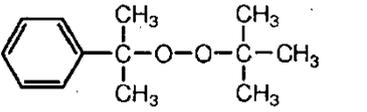
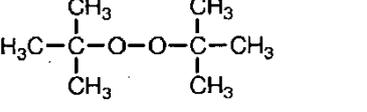
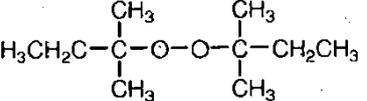
insaturados a través de una reacción de Koch se describen más completamente en la Patente de Estados Unidos n.º 5.629.434, titulada "Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof".

En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno insaturados pueden funcionalizarse con restos de ácido carboxílico o éster haciendo reaccionar los polímeros de partida con monóxido de carbono y un alcohol, en presencia de un ácido protónico y un sistema catalizador, que comprende: (a) al menos uno de los metales paladio, rodio, rutenio, iridio y cobalto en forma elemental o compuesto, y (b) un compuesto de cobre. Los procesos de este tipo se discuten, por ejemplo, en la Solicitud Publicada EP148592.

Todavía en otras realizaciones, pueden añadirse directamente grupos funcionales al interpolímero mediante una reacción Friedel-Crafts u otra reacción de sustitución electrófila. Tales grupos funcionales incluyen, por ejemplo, grupos alquilcarbonilo, arilcarbonilo y aralquilo sin sustituir o sustituidos; grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico o grupos alquilo sustituidos con grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico; halógeno y NO₂, que pueden transformarse posteriormente a NH₂. Preferiblemente tales grupos incluyen acilo, tales como fenilcarbonilo sustituido o sin sustituir, carboxialquilcarbonilo y carboxibencilo sustituido o sin sustituir. Los grupos particularmente preferidos incluyen -C(O)Me, que puede funcionalizarse adicionalmente a, por ejemplo, -CO₂H; -C(O)-pC₆H₄-Me (que puede funcionalizarse adicionalmente a, por ejemplo, -CH(OH)-pC₆H₄-Me); -CH(R₅)CH₂CH₂CO₂H; -CH(R₅)CH₂CH₂SO₃H; y -C(O)CH₂CH₂CO₂H, en donde R₅ se selecciona independientemente de hidrógeno o de un grupo alquilo; y -C(O)CH₂CH₂CO₂H. Los grupos funcionales que contienen ácido pueden convertirse a sales ionoméricas, tales como ionómeros de cinc mediante neutralización. Las reacciones de sustitución electrófila, que se han descubierto para ser ventajosamente útiles para los polímeros sustancialmente al azar, descritos anteriormente, puede llevarse a cabo como se describe en G.A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. II, Parte 2, J. Wiley & Sons, N.Y., 1964.

Iniciadores de radical libre útiles para iniciar reacciones de injerto

Hay varios tipos de compuestos que pueden iniciar las reacciones de injerto mediante descomposición para formar radicales libres, que incluyen compuestos que contienen azo, peroxiácidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Muchos de estos compuestos y sus propiedades se han descrito (referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. en "Polymer Handbook", 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1999, sección II, pp. 1-76). Es preferible que las especies que se forman por la descomposición del iniciador sean un radical libre con base de oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione a partir de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferibles, usados comúnmente para modificar la estructura de polímeros, se enumeran a continuación. También se muestran a continuación las respectivas estructuras químicas y los rendimientos de radicales teóricos. El rendimiento de radicales teórico es el número teórico de radicales libres que se generan por mol de iniciador.

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento de radicales teórico
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-cumil de t-butilo		2
Peróxido de di-t-butilo		2
Peróxido de di-t-amilo		2

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento de radicales teórico
Peroxibenzoato de t-amilo		2
1,1-bis-(<i>terc</i> -butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano;		4
α,α' -Bis(<i>t</i> -butilperoxi)-1,3-diisopropilbenceno		4
α,α' -Bis(<i>t</i> -butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno		4
2,5-Bis(<i>t</i> -butilperoxi)-2,5-dimetilhexano		4
2,5-Bis(<i>t</i> -butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexino		4

Interpolímeros de olefina funcionalizados con anhídrido maleico

Una realización preferida de la invención proporciona interpolímeros de olefina, y en particular, interpolímeros de etileno/ α -olefinas, e interpolímeros de propileno, cada uno injertado con anhídrido maleico. El interpolímero de olefina de anhídrido maleico injertado puede o no puede contener cantidades pequeñas de productos de hidrólisis y/u otros derivados.

En una realización, la presente invención proporciona poliolefinas injertadas con anhídrido maleico y mezclas de poliolefinas, y en particular, a interpolímeros de etilenos injertados con anhídrido maleico. Preferiblemente, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico descritos a continuación se forman a partir de los interpolímeros de etileno/ α -olefina (polímero base).

En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una viscosidad menor que 50.000 cP, preferiblemente menor que 40.000 cP, y más preferiblemente menor que 30.000 cP, a 177°C (350°F). En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico están formados de interpolímeros de etileno que tienen una distribución de bajo peso molecular de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 35 o de 1 a 3. Todos los valores individuales y su intervalo de 1 a 5 se incluyen en la presente memoria y se revelan en la presente memoria. La invención también proporciona fórmulas adhesivas preparadas a partir de tales interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico. Los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico a partir de los interpolímeros de etileno/ α -olefina (polímero base).

En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una viscosidad en estado fundido de 2.000 cP a 50.000 cP (a 177 °C (350 °F)). Todos los valores individuales y subintervalos de 2.000 cP a 50.000 cP están incluidos en la presente memoria y se describen en la misma. La viscosidad en estado fundido se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177 °C (350 °F). Preferiblemente, la viscosidad en estado fundido es de 4.000 cP a 30.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP a 20.000 cP. El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000, preferiblemente de 5.000 a 25.000, y más preferiblemente de 5.000 a 15.000. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos en el intervalo de 4.000 a 30.000, y se describen en la presente memoria. Todos los pesos moleculares, como se describe en la presente memoria, tienen la unidad de

"g/mol". El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

5 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos en el intervalo de 8.000 a 60.000, y se describen en la presente memoria.

10 En otra realización, los interpolímeros de etilenos injertados con anhídrido maleico tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de distribución de peso molecular de 1 a 5 y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

15 En otra realización, los interpolímeros de etilenos injertados con anhídrido maleico tienen una densidad de 0,855 g/cm³ a 0,93 g/cm³, y preferiblemente de 0,86 g/cm³ a 0,90 g/cm³, y más preferiblemente de 0,865 g/cm³ a 0,895 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos se incluyen en el intervalo de densidad de 0,85 g/cm³ a 0,93 g/cm³ y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

20 Se conoce un proceso para preparar los interpolímeros de etilenos injertados con anhídrido maleico de la invención, por restos maleicos injertados con insaturaciones residuales en la cadena de interpolímero y/o a grupos saturados en la cadena de interpolímeros de un interpolímero de etileno/ α -olefina. El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

25 En una realización, la cantidad de anhídrido maleico usado en la reacción de injerto es mayor que, o igual a, el uno por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva, y la relación en peso del anhídrido maleico con respecto al iniciador, es de 10:1 a 500:1, preferiblemente de 20:1 a 400:1, y más preferiblemente de 30:1 a 300:1. Las relaciones y subintervalos de 10:1 a 500:1 se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. En otra realización, la relación en peso del anhídrido maleico con respecto al iniciador, es de 10:1 a 50:1. Estas relaciones del anhídrido maleico con respecto al iniciador, basado en la eficiencia de injerto de la reacción, han dado como resultado polímeros injertados con anhídrido maleico que proporcionan buenas propiedades de adhesión. El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

30 En aún otra realización, el interpolímero de etileno contiene una relación de grupos vinilo terminal con respecto a la suma de todas las insaturaciones (vinilo, vinilideno, cis y trans), R_v , de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, como se determinó por RMN ¹H. Todos los valores de relación individuales y subintervalos de 0,001 a 0,5 se incluyen y se describen en la presente memoria. El interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

35 En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico, usado en la reacción de injerto, es menor que, o igual a, el 10 por ciento en peso (basado en el peso de la composición reactiva), preferiblemente menor que el 5 por ciento en peso, y más preferiblemente del 0,5 al 10 por ciento en peso e incluso más preferiblemente del 0,5 al 5 por ciento en peso. Todos los valores individuales y los subintervalos de 0,05 por ciento en peso a 10 por ciento en peso se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

40 En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico constituido injertado en la cadena de poliolefina (por ejemplo, interpolímero de etileno o interpolímero de propileno) es mayor que el 0,05 por ciento en peso (basado en el peso del interpolímero de olefina), como se determina por análisis volumétrico, análisis FTIR o cualquier otro método apropiado. En una realización adicional, esta cantidad es mayor que el 0,25 por ciento en peso, y en aún otra realización más, esta cantidad es mayor que el 0,5 por ciento en peso. En una realización preferida, se injerta del 0,1 por ciento en peso al 5 por ciento en peso de anhídrido maleico. Todos los valores individuales y subintervalos mayores que 0,05 por ciento en peso se consideran dentro del alcance de esta invención, y se describen en esta memoria. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ α -olefina (polímero base).

50 El anhídrido maleico, así como muchos otros heteroátomos que contienen especies, pueden injertarse al interpolímero por cualquier método convencional, normalmente en presencia de un iniciador de radical libre, por ejemplo las clases de compuestos peróxido y azo, etc., o por radiación ionizante. Se prefieren los iniciadores orgánicos, tales como una cualquiera de los iniciadores de peróxido, tales como, peróxido de dicumilo, peróxido de di-*terc*-butilo, perbenzoato de *t*-butilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peroctato de *t*-butilo, etil cetona peróxido de metilo, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(*terc*-butilperoxi)-3-hexino, peróxido de laurilo y peracetato de *terc*-butilo. Un compuesto azo adecuado es 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Los iniciadores orgánicos tienen distintos reactivos a diferentes temperaturas, y pueden generar diferentes tipos de radicales libres para injerto. Un experto en la materia puede seleccionar el iniciador orgánico apropiado que se necesite para las condiciones del injerto.

La cantidad y el tipo de iniciador, la cantidad de anhídrido maleico, así como las condiciones de reacción, que incluyen temperatura, tiempo, cizalla, medio ambiente, aditivos, diluyentes y similares, empleados en el proceso de injerto, puede afectar la estructura final del interpolímero maleado. Por ejemplo, el grado de anhídrido maleico/anhídrido succínico, sus oligómeros y sus derivados, que incluyen productos de hidrólisis, injertados en los interpolímeros injertados pueden estar influenciados por las consideraciones anteriormente mencionadas. Adicionalmente, el grado y el tipo de ramificación, y la cantidad de reticulante, también pueden influenciarse por las condiciones de reacción y concentraciones. En general, se prefiere que la reticulación durante el proceso de maleación esté minimizada. La composición del interpolímero de olefina base también puede desempeñar un papel en la estructura final del interpolímero maleado. La estructura resultante, a su vez, afectará a las propiedades y el uso del producto final. Normalmente, la cantidad del iniciador y anhídrido maleico empleado no excederá del, que se determina para proporcionar el nivel de maleación deseado y el flujo de fusión deseado, requerido cada uno para el interpolímero funcionalizado y su uso posterior.

La cantidad de iniciador puede variar, pero para aplicaciones adhesivas de la invención, se usan al menos 100 ppm de iniciador, preferiblemente al menos 250 ppm de iniciador, basado en la cantidad total de la composición reactiva. El iniciador puede estar presente en una cantidad de 250 ppm a 2500 ppm. Todos los valores individuales y subintervalos entre 250 ppm y 2500 ppm se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria.

La reacción de injerto debería realizarse en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal del interpolímero y minimicen las reacciones secundarias, tal como la homopolimerización del agente de injerto, que no se injerta al interpolímero de olefina. No es inusual que alguna fracción del anhídrido maleico (y/o sus derivados) no se injerte en el interpolímero de olefina y generalmente se desea que el agente de injerto sin reaccionar sea minimizado. La reacción de injerto puede realizarse en estado fundido, en disolución, en estado sólido, en un estado de hinchazón y similar. La maleación puede realizarse en una amplia variedad de equipos, tales como, aunque sin limitación, extrusoras de doble husillo, extrusoras de un solo husillo, dispositivos Brabender, reactores por carga y similares.

Se ha encontrado que mezclar la resina con el anhídrido maleico y el iniciador en la primera etapa de una extrusora, a temperaturas de fusión normalmente de 100 °C a 260 °C, preferiblemente de 120 °C a 250 °C, ha producido resinas suficientemente maleadas. Todos los valores de temperatura individuales y los intervalos de 100 °C a 260 °C se incluyen en esta memoria y se describen en la presente memoria.

Las realizaciones adicionales de la invención proporcionan interpolímeros de olefina injertados con otros compuestos que contienen carbonilos. En una realización, estos interpolímeros de olefina injertados pueden tener distribuciones de pesos moleculares y/o densidades iguales o similares a las descritas anteriormente para los interpolímeros de olefina injertados con anhídrido maleico. En otra realización, estos interpolímeros de olefina injertados se preparan usando las mismas o similares cantidades de compuesto de injerto e iniciador, como las usadas para los interpolímeros de olefina injertados con anhídrido maleico, como se ha descrito anteriormente. En otra realización, estos interpolímeros de olefina injertados contienen el mismo o similar nivel del compuesto injertado como la cantidad de anhídrido maleico injertado, como se ha descrito anteriormente.

Compuestos que contienen carbonilo adicionales incluyen, aunque sin limitación, maleato de dibutilo, maleato de dicitohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnádico, anhídrido alqueni succínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ésteres de los mismos, imidas de los mismos, sales de los mismos, y aductos de Diels-Alder de los mismos.

En otra realización de la invención, una mezcla de dos o más poliolefinas se somete a maleación usando anhídrido maleico y agentes de curado como se ha discutido anteriormente. El anhídrido maleico puede hacerse reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefina mezclando los polímeros individuales con el anhídrido maleico y el iniciador en la primera etapa de un reactor extrusor. Las temperaturas de procesamiento a las que tiene lugar la reacción (injerto de anhídrido maleico) están normalmente entre 100 °C y 260 °C, preferiblemente entre 120 °C y 250 °C, dependiendo del tiempo de residencia y de la vida media del iniciador. La reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos sobre la cadena principal polimérica y minimicen las reacciones secundarias.

En una realización, la mezcla de resina contiene un interpolímero de etileno y un interpolímero de propileno. Los interpolímeros de etileno y los interpolímeros de propileno adecuados incluyen, aunque sin limitación, los descritos en la presente memoria.

Composiciones y mezclas que contienen interpolímeros de olefina funcionalizados

Los interpolímeros de olefina funcionalizados de la invención pueden mezclarse con uno u otros más polímeros para mejorar el rendimiento, procesabilidad y/o coste de la mezcla resultante.

Los polímeros adecuados para mezclar con los interpolímeros de olefina funcionalizados de la invención incluyen los polímeros termoplásticos y no termoplásticos, que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificado en impacto, polipropileno isotáctico,

polipropileno atáctico y copolímeros al azar de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno (PE), que incluyen alta presión, radicales libres de baja densidad de polietileno (LDPE), polietileno de baja densidad lineal Ziegler-Natta (LLDPE), PE de metaloceno, que incluye PE de reactores múltiples (en mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las Patentes de Estados Unidos n.º 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, acetato de etilenvinilo (EVA), copolímeros de alcohol de etileno/vinilo, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros en bloque de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros con base de etileno y propileno (por ejemplo polímeros disponibles con la marca registrada VERSIFY™ disponibles en The Dow Chemical Company y VISTAMAXX™ disponible en Exxon Mobil, también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden los interpolímeros funcionalizados.

Polímeros adicionales para mezclar incluyen, aunque sin limitación, poliamidas, poliésteres, policarbonato, otros termoplásticos de ingeniería, poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), y productos naturales, tales como celulosa y fibras de lana. Las poliamidas adecuadas incluyen, aunque sin limitación, poliamidas alifáticas, tales como policaprolactama (nailon 6), poli(hexametilenadipamida) (nailon 6,6), poli(hexametilensebacamida); y poliamidas aromáticas (o poliaramidas). Los poliésteres adecuados incluyen, aunque sin limitación, poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT). Sistemas termoendurecibles tales como epoxis, poliésteres insaturados y similares, pueden tener los polímeros multibloques funcionalizados mezclados en ellos antes de curar o durante el curado del sistema termoendurecible.

En una realización, la invención proporciona composiciones termoplásticas, que comprenden un polímero termoplástico de matriz, especialmente una poliamida, poliéster o una poliolefina, tal como polipropileno, y una fase dispersa, que contiene una morfología núcleo-corteza o núcleo-corteza múltiple; que comprende la corteza un interpolímero funcionalizado, según la invención, y que comprende el núcleo el interpolímero multibloque no funcionalizado y/u otros tipos de poliolefinas. En otra realización, el núcleo comprende un interpolímero según la invención.

El interpolímero no funcionalizado de base también puede formar partículas de tipo núcleo interno-corteza que tienen bloques duros cristalinos o semicristalinos en la forma de un "núcleo", rodeado por bloques blandos o elastoméricos, que forman una corteza alrededor de los dominios ocluidos del polímero duro. Estas partículas pueden formarse y dispersarse dentro del polímero matriz por las fuerzas causadas durante la composición o mezcla en estado fundido.

Estas morfologías núcleo-corteza o núcleo-corteza múltiple deseadas pueden resultar de, o ser potenciadas por, interacciones químicas entre el resto funcionalizado del interpolímero de base y la resina matriz. Estas interacciones químicas pueden dar como resultado enlaces covalentes o asociaciones no covalentes. Por ejemplo, los injertos de anhídrido maleico pueden formar enlaces amida con aminas terminales de una poliamida, o formar enlaces éster con hidroxilos terminales de un poliéster. Las interacciones químicas también pueden surgir de asociaciones potenciadas entre los grupos funcionales de interpolímeros de olefina funcionalizado y restos químicos en el polímero matriz. Tales asociaciones incluyen, aunque sin limitación, interacciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrófilas e interacciones hidrófobas.

Las mezclas, como se describen en la presente memoria, pueden prepararse mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura aproximadamente igual o superior a la temperatura de fusión de uno o de ambos componentes. Para algunos copolímeros multibloque funcionalizados, esta temperatura puede estar por encima de 90 °C, más generalmente por encima de 100 °C y más preferiblemente por encima de 110 °C. Se puede emplear un equipo típico de mezcla o amasado de polímeros, capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y capaz de plastificar en estado fundido la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusores (tanto de un único husillo como de husillo doble), mezcladoras de Banbury, calandradoras y similares. La secuencia y método de mezcla pueden depender de la composición final. También se puede emplear una combinación de mezcladores por lotes Banbury y mezcladores continuos, tal como un mezclador de Banbury seguido por un molino mezclador seguido de un extrusor.

Las composiciones en mezcla pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y adyuvantes de procesamiento. Los aceites de procesamiento de caucho tienen una cierta denominación ASTM, y los aceites de procesamiento parafínicos, naftalénicos o aromáticos son todos adecuados para su utilización. Generalmente se emplean de 0 a 150 partes, más preferiblemente 0 a 100 partes y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de polímero completo. Cantidades mayores de aceite pueden tener tendencia a mejorar el procesamiento del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Adyuvantes de procesamiento adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de cinc, (poli)alcoholes que incluyen glicoles, éteres de (poli)alcoholes, que incluyen glicol éteres, (poli)ésteres, que incluyen (poli)glicol éteres y sales metálicas, especialmente sales de los metales del Grupo 1 o 2 o cinc y derivados de los mismos.

Las composiciones termoplásticas de esta invención, incluyendo las mezclas anteriores, se pueden procesar por técnicas de moldeo convencionales, tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, conformado térmico, moldeo por colado, sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado y otras técnicas. Pueden producirse películas, que incluyen películas multicapa, mediante procesos de colado o ensanchado, que incluyen procesos de

soplado de película.

Aditivos

5 Normalmente, los polímeros y las resinas usados en la invención se tratan con uno o más agentes estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan normalmente, con uno o más estabilizantes antes de una extrusión o de otros procesos de fusión. Otros aditivos poliméricos incluyen, aunque sin limitación, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, agentes antideslizantes de cargas, ignífugos, plastificantes, adyuvantes de procedimiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes.

10 Las composiciones termoplásticas y composiciones termoendurecibles, que contienen cada una etileno/ α -olefina funcionalizado, según la invención, también pueden contener cargas orgánicas o inorgánicas, u otros aditivos, tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (incluyendo nailon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, copos o partículas, silicatos en capas expansibles, fosfatos o carbonatos, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluyendo nanotubos, wolastonita, grafito, zeolitas y cerámicas, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o dióxido de titanio y otros titanatos. También pueden emplearse agentes de acoplamiento a base de silano u otros agentes de acoplamiento para una mejor unión de la carga.

Composiciones adhesivas

20 Las composiciones adhesivas (adhesivo termofusible caliente (HMA) y adhesivos sensibles a la presión (PSA)), basadas en uno o más polímeros o mezclas, como se ha descrito anteriormente, pueden prepararse mediante técnicas convencionales, tal como mezclando en fusión los constituyentes de la formulación en un dispositivo de mezcla, con o sin catalizadores de curado. Las composiciones adhesivas de la presente invención tienen viscosidades que son susceptibles a las temperaturas de aplicación menores que 149 °C (300 °F). En una realización preferida, los adhesivos se formulan con interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico (injertado con MAH).

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

30 Las composiciones adhesivas se caracterizan además por tener bajas densidades flexibles para procedimientos de reciclado y repulpado. Los adhesivos también muestran excelente flexibilidad a temperatura fría. Esta combinación de propiedades hace que estos adhesivos sean adecuados para adhesivos de empaquetado a baja temperatura de aplicación, así como adhesivos de empaquetado de uso general.

35 Los polímeros funcionalizados o mezclas, como se ha discutido anteriormente, estarán presentes preferiblemente en cantidades del 20 por ciento al 65 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación adhesiva. Todos los valores individuales y los subintervalos del 20 por ciento al 65 por ciento en peso se incluyen en esta memoria y se describen en la presente memoria. Preferiblemente, los polímeros funcionalizados o mezclas, estarán presentes en una cantidad del 25 por ciento al 45 por ciento en peso, y más preferiblemente del 30 por ciento al 40 por ciento en peso.

40 Adicionalmente, o como alternativa, los polímeros funcionalizados o mezclas pueden combinarse con uno o más de los siguientes: (a) otros homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno, que incluyen, aunque sin limitación, polietileno de baja densidad, así como versiones maleadas e injertadas, copolímeros de acetato de etilvinilo, copolímeros de n-butil acrilato de etileno, copolímeros de metilacrilato de etileno; (b) homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de propileno; (c) copolímeros de bloque de aspecto semejante al caucho, que incluyen los que tienen la configuración general A-B-A tribloques, A-B-A-B-A-B multibloques, A-B dibloques y copolímeros radiales; y (d) otros polímeros basados en olefinas. Los polímeros adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros REXTAC™ (Hunstman), polímeros VESTOPLAST™ (Degussa) y polipropileno de alto impacto. Otros polímeros adecuados incluyen poliolefinas de bajo peso molecular, como se describe en las Patentes de Estados Unidos n.º 5.917.100; 5.750.813 y 6.107.530. Los polímeros adicionales pueden usarse en cantidades de hasta el 20 por ciento en peso, sin embargo, la cantidad de los polímeros adicionales puede aumentar o disminuir, y dependerá de las propiedades y la aplicación o aplicaciones deseadas del adhesivo final.

55 En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina injertado con anhídrido maleico y al menos un interpolímero de propileno injertado con anhídrido maleico (preferiblemente un interpolímero de propileno/ α -olefina injertado o un interpolímero de propileno/etileno injertado), y donde el polímero o polímeros injertados con anhídrido maleico están presentes en una cantidad del 15 al 100 por ciento en peso, preferiblemente del 15 al 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición contiene adicionalmente de 0 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y de 0 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en

peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición.

5 En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos un interpolímero de etileno/ α -olefina injertado con anhídrido maleico y al menos un interpolímero de propileno injertado con anhídrido maleico (preferiblemente un interpolímero de propileno/ α -olefina injertado o un interpolímero de propileno/etileno injertado), y donde el polímero o polímeros injertados con anhídrido maleico están presentes en una cantidad del 15 al 100 por ciento en peso, preferiblemente del 15 al 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende adicionalmente de 0 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y de 0 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el peso total de la composición.

10 Las ceras útiles en esta memoria incluyen, aunque sin limitación, ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de polipropileno, ceras degradadas térmicamente, ceras de subproducto de polietileno, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas, tales como las ceras de hidroxí-estearamida y ceras de amidas grasas. Es común en la técnica usar la terminología "ceras sintéticas de alto punto de fusión" para incluir las ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de subproducto de polietileno y ceras de Fischer-Tropsch. Las ceras adecuadas también incluyen las descritas en las Patentes de Estados Unidos n.º 6.335.410; 6.054.544 y 6.723.810.

20 Los ejemplos de resinas pegajosas incluyen, aunque sin limitación, hidrocarburos cicloalifáticos y aromáticos, e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y mezclas de los mismos. Las resinas pegajosas que tienen un punto de reblandecimiento, por anillo y por bola, de 70 °C a 150 °C, tendrán normalmente una viscosidad a 177 °C (350 °F), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 3.000 centipoise. Ejemplos útiles incluyen Eastotac® H-100, H-115 y H-130 y H-142 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas de hidrocarburos de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de ablandamiento de 100 °C, 115 °C y 130 °C y 142 °C, respectivamente. Estas resinas están disponibles en calidad E, calidad R, calidad L y calidad W, que indican diferentes niveles de hidrogenación, siendo E el menos hidrogenado y siendo W el más hidrogenado.

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

35 Pueden añadirse agentes estabilizantes y antioxidantes para proteger el adhesivo de la degradación, provocada por las reacciones con oxígeno, que se inducen por cosas tales como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas. El disminuir la temperatura de aplicación, como en la presente invención, también ayuda a reducir la degradación. Tales antioxidantes están comercialmente disponibles de Ciba-Geigy, situada en Hawthorn, N.Y. e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076 que son antioxidantes fenólicos impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como eliminadores de radicales libres y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168, disponible en Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, que no se usan generalmente solos y se usan principalmente como agentes de descomposición de peróxidos. Otros antioxidantes disponibles incluyen, aunque sin limitación, LTDP Cyanox®, disponibles de Cytec Industries en Stamford, Conn. y Etanox® 1330, disponibles de Albemarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para uso por ellos mismos o en combinación con otros de dichos antioxidantes. Cuando se emplea, el antioxidante está presente normalmente en una cantidad menor que el 1,0 por ciento en peso, preferiblemente menor que el 0,5 por ciento en peso, basada en el peso total de la formulación adhesiva.

50 El adhesivo puede comprender además un aceite. Los aceites se emplean normalmente para reducir la viscosidad del adhesivo sensible a la presión. Cuando se emplean, los aceites estarán presentes en una cantidad menor que el 50, preferiblemente menor que el 40, y más preferiblemente menor que el 35 por ciento en peso, basada en el peso total de la formulación adhesiva. Ejemplos de clases de aceites incluyen, aunque sin limitación, aceite mineral blanco (tal como aceite Kaydol® disponible de Witco), y aceite nafténico Shellflex® 371 (disponible de Shell Oil Company) y Calsol 5550 (aceite nafténico de Calumet Lubricants).

55 Los adhesivos pueden prepararse mediante procedimientos de mezcla en estado fundido estándar. En particular, el polímero o mezcla injertado con anhídrido maleico, el o los agentes adherentes y otros componentes pueden mezclarse en estado fundido hasta que se obtenga una mezcla homogénea. Cualquier método de mezclamiento que produzca una mezcla homogénea sin degradar los componentes adhesivos es satisfactorio, tal como un depósito equipado con un agitador y un mecanismo opcional de calentamiento.

Además, los componentes de una formulación adhesiva pueden añadirse a un revestidor por extrusión para su

aplicación al sustrato. Los adhesivos pueden proporcionarse en formas, tales como microgránulos, almohadas, chiclets, grageas o cualquier otra configuración deseada.

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

15 Los adhesivos también pueden usarse en una diversidad de aplicaciones, que incluyen, aunque sin limitación, caja y sellado de cartón, automotriz, artes gráficas, materiales no tejidos, montaje de paneles, cintas de alto rendimiento, aplicaciones para trabajar la madera (por ejemplo, HMA para trabajar la madera, adhesivos de mobiliario, adhesivos de suelos de madera, otros adhesivos para la construcción de estructuras de madera), en contacto con los adhesivos de fusión en caliente, revestimientos de cartón, tintas, productos de cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de alfombras en cinta, adhesivos para trabajar la madera y adhesivos de envoltura de perfil.

Otras aplicaciones basadas en los polímeros y mezclas injertados con anhídrido maleico

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

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

30 Las composiciones de mezcla de la presente invención, se pueden usar en una diversidad de aplicaciones que incluyen termoconformado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y sobremoldeo, calandrado, conformado de fibras, alambres y cables, revestimiento por extrusión y dispersiones.

35 Los coadyuvantes de procesamiento, que también se denominan plastificantes, también pueden incluirse en cualquiera de los componentes de mezcla individuales o añadirse a la mezcla final. Estos incluyen, aunque sin limitación, los ftalatos, tales como dioctil ftalato y diisobutil ftalato, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos a partir de refinado de petróleo y resinas líquidas obtenidas de cargas de alimentación de colofonia o petróleo. Clases ejemplares de aceites útiles como coadyuvantes de procesamiento incluyen aceite mineral blanco, tal como aceite Kaydo™ (disponible de y una marca registrada de Witco), y aceite nafténico Shellflex™ 371 (disponible de y una marca registrada de Shell Oil Company). Otro aceite adecuado es aceite Tuflo™ (disponible de y una marca registrada de Lyondell).

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

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

55

DEFINICIONES

5 Cualquier intervalo numérico referido en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se indica que una propiedad de la composición, física o mecánica, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fusión, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeren expresamente en esta especificación. Para intervalos que contienen valores que son menores que uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (p. ej., 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 que diez (p. ej., 1 a 5), se considera normalmente que una unidad es 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se indican expresamente en esta solicitud. Se han enumerado intervalos numéricos, como se discute en esta memoria, en referencia a viscosidad en estado fundido, índice de fusión, peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso, distribución de peso molecular, diversa temperaturas, tales como temperaturas de fusión y cristalización (T_m , T_c), porcentaje de cristalinidad, cantidad de agente de funcionalidad, cantidad de iniciador, cantidad de catalizador de curado, "compuesto que contiene carbonilo": relación de iniciador, porcentaje de comonomero, cantidad de compuesto que contiene carbonilo injertado, relación de insaturación de vinilo terminal, densidad y otras propiedades.

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

25 Las expresiones "mezcla" o "mezcla polimérica," como se emplea en esta memoria, significa una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no (sin fases separadas a nivel molecular). Dicha combinación puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no, una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

30 El término "polímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero abarca de esta manera el término homopolímero, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero y el término interpolímero como se define en la presente memoria a continuación. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativas de interpolímeros como se describe a continuación.

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

La expresión, "interpolímero de etileno", como se emplea en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados, basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

40 La expresión, "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en etileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizado, basado en los moles totales de monómeros polimerizables, y una α -olefina y opcionalmente un monómero o monómeros adicionales.

45 La expresión, "interpolímero de propileno", como se emplea en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados, basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

50 La expresión, "interpolímero de propileno/ α -olefina", como se emplea en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizado, basado en los moles totales de monómeros polimerizables, y una α -olefina y opcionalmente un monómero o monómeros adicionales.

La expresión, "interpolímero de propileno/etileno", como se emplea en esta memoria, se refiere a un interpolímero basado en propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizado, basado en los moles totales de monómeros polimerizables, y etileno y opcionalmente un monómero o monómeros adicionales.

55 Las expresiones "poliolefina funcionalizada", "interpolímero funcionalizado", "interpolímero de etileno funcionalizado", "interpolímero de propileno funcionalizado" y expresiones similares, como se emplean en esta memoria, se refieren a uno o más agentes de funcionalización (por ejemplo, el compuesto insaturado, tal como anhídrido maleico, etc.) en

(enlazado a) la cadena principal de la poliolefina. Dichos restos pueden unirse en la estructura polimérica (como grupos colgantes), o pueden unirse a un extremo de la estructura polimérica, y uno o más restos funcionales pueden unirse entre sí en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, esta expresión también incluye cantidades menores que restos funcionales que conectan dos o más cadenas poliméricas, por ejemplo, por una reacción, antes de cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado (por ejemplo, mayor que un aumento del 200 por ciento en la viscosidad en estado fundido, a 177 °C (350 °F) en relación al polímero base).

Las expresiones "injertado con anhídrido maleico", "injertado con MAH" y expresiones similares, como se emplea en esta memoria, se refiere a la unión química de restos que contienen grupos anhídrido, obtenidos a partir de uno o más compuestos de anhídrido maleico, en (enlazado a) la cadena principal de la estructura polimérica. Tales restos pueden enlazarse dentro de la estructura polimérica (como grupos colgantes) o engarzados a un terminal de la estructura polimérica y uno o más restos anhídricos pueden engarzarse entre sí en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, esta expresión también incluye cantidades menores que restos de anhídrido maleico que conectan dos o más cadenas poliméricas, por ejemplo, por una reacción de reticulación, antes de cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado (por ejemplo, mayor que un aumento del 200 por ciento en la viscosidad en estado fundido, a 177 °C (350 °F) en relación al polímero base).

La expresión "composición reactiva", usada en referencia a una reacción de funcionalización, tal como una reacción de injerto a anhídrido maleico, se refiere a todos los reactivos de reacción y normalmente se refiere al "polímero de base, agente de funcionalización e iniciador".

Las expresiones "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un polímero (o interpolímero) de etileno/ α -olefina, en el que el comonomero de α -olefina está distribuido al azar dentro de una molécula de polímero dada y todas las moléculas de polímero tienen la misma relación de etileno a comonomero.

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

Se incluyen entre los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, los polímeros de etileno que carecen de ramificaciones de cadena larga pero que tienen ramificaciones de cadena corta derivadas del comonomero polimerizado en el interpolímero y que están homogéneamente distribuidas tanto dentro de la misma cadena polimérica como entre diferentes cadenas poliméricas. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, justo como en el caso de los polímeros de polietileno de baja densidad lineales o los polímeros de polietileno de alta densidad lineales, preparados usando procedimientos de polimerización de distribución de ramificaciones uniformes, como se describe, por ejemplo, por Elston en la Patente de Estados Unidos n.º 3.645.992. Los 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 las Patentes de Estados Unidos n.º 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 se distribuye al azar dentro de una molécula de interpolímero dada y en los que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero.

Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones 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 como la longitud de la cadena principal de polímero, y tienen una longitud de carbono mayor que la longitud de carbono debido a la incorporación de un comonomero. "Sustancialmente lineal", típicamente, hace referencia a un polímero que está sustituido, por término medio, con de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total.

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

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

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Estos difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno, lineales, homogéneamente ramificados, convencionales descritos por Elston en la Patente de Estados Unidos n.º 3.645.992 y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta", heterogéneos, convencionales (por ejemplo, polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), preparados, por

ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson *et al.* en la Patente de Estados Unidos n.º 4.076.698); ni son de la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de ácido etilenoacrilico (EAA) y copolímeros de acetato de etilvinilo (EVA).

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

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

- 20 Las "ramificaciones de cadena larga" (LCB) pueden determinarse mediante técnicas convencionales conocidas en la industria, tal como espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Micromole. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación en gel, acoplado con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación en gel, acoplado con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentados
- 25 en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17.1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) pp. 103-112, y Wood Adams, P.M.; Dealy, J. M.; deGroot, A. W.; Redwine, O.D. *Macromolecules*, 2000, 33, 7489-7499. Adicionalmente, se usan una combinación de métodos reológicos y en solución ha demostrado ser útil también para detectar niveles bajos de ramificaciones de cadena larga, en las que las viscosidades de cizalla cero y el peso molecular promedio en peso a partir de cromatografía de permeación en gel, en referencia a un patrón lineal, para detectar una ramificación de
- 30 cadena larga. Véase por ejemplo, R. L. Sammler, T. P. Karjala, W. Huang, M. A. Mangnus, L. G. Hazlitt, y M. S. Johnson, SPE ANTEC Proceedings, Chicago, pág. 1023 (2004).

- 35 En contraste a "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, normalmente, el polímero está sustituido con un promedio menor que 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total.

MEDICIONES

Viscosidad en estado fundido

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

- 50 Cromatografía de permeación en gel

- Los pesos moleculares promedios y las distribuciones de pesos moleculares para polímeros a base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste, o bien en un Modelo PL-210 o en un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y de cinta transportadora se hacen funcionar a 140 °C para polímeros a base de polietileno. Las columnas son tres columnas de Mixed-B de 10 μm de Polymer Laboratories. El
- 55 disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitro/minuto. La calibración del conjunto de columna de GPC se realizó con

patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares, adquiridos de Polymer Laboratories (UK). Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

5 donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,04315 y B es igual a 1,0. Los cálculos de pesos moleculares equivalentes para polietileno, se realizaron usando un programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para polímeros a base de polipropileno pueden determinarse usando relaciones de Mark-Houwink según la norma ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno, $a = 0,702$ y $\log K = -3,9$ y para polipropileno, $a = 0,725$ y $\log K = -3,721$. Para muestras con base de polipropileno los compartimientos de columna y de cinta transportadora se hacen funcionar a 160 °C.

El término "MI", quiere decir índice de fusión, I_2 , en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238-03, Condición 190 °C/2,16 kg para muestra a polipropileno). Los índices de fusión también se determinan a partir de la viscosidad Brookfield como se describen en las Patentes de los Estados Unidos n.º 6.335.410; 6.054.544; 6.723.810.

15 La notación " I_{10} " se refiere a un índice de fusión, en g/10 min, medido usando la norma ASTM D-1238-03, Condición 190 °C/10,0 kg (Condición 230 °C/2,16 kg) para polipropileno.

Se usa calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad en muestras basadas en polietileno (PE) y en muestras basadas en polipropileno (PP). Se prensa una muestra en una película fina a una temperatura de 190 °C. Se pesan aproximadamente de cinco a ocho miligramos de muestra de película y se colocan en una cubeta de DSC. La tapa se ajusta en el cazo para asegurar una atmósfera cerrada. La cubeta de muestra se coloca en una célula de DSC, y después se calienta a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, hasta una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min hasta -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta luego a una velocidad de 10 °C/min hasta que se funde por completo (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la segunda curva de calentamiento, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP) y multiplicando esta cantidad por 100 (p. ej., para PE, % de crist. = $(H_f / 292 \text{ J/g}) \times 100$; y para PP, % crist. = $(H_f / 1.65 \text{ J/g}) \times 100$).

A menos que se indique lo contrario, el punto o puntos de fusión (T_m) de cada muestra de interpolímero (polímero base, polímero injertado con MAH) se determina a partir de la segunda curva de calor obtenida de DSC, como se ha descrito anteriormente. La temperatura de cristalización (T_c) se mide a partir de la primera curva de enfriamiento.

La densidad se mide según la norma ASTM D792-00. La densidad medida fue una "densidad rápida", lo que quiere decir que la densidad se determinó después de 1 hora desde el momento del moldeo.

El % de extraíbles en xileno se midió según la norma ASTM D-2765-01 Procedimiento A.

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

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ^1H) - Grupo final

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

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

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

donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, cis y trans vinileno en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente. La cantidad de cada insaturación y la cantidad carbono de la cadena principal de carbono (CH₂) puede determinarse a partir de la integración del pico de cada pico respectivo, como se conoce en la técnica. Cada integral se normaliza a la región 1,1,2,2,-tetracloroetano-d₂.

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

Contenido de anhídrido maleico.

La concentración de anhídrido maleico se determina por la relación de altura de los picos de anhídrido maleico a número de onda de 1791 cm⁻¹ con respecto al pico de referencia del polímero, que, en el caso de polietileno, está en un número de onda de 2019 cm⁻¹. El contenido de anhídrido maleico se calcula multiplicando esta relación con la constante de calibración apropiada. La ecuación usada para poliolefinas injertadas con maleico (con pico de referencia para polietileno) tiene la siguiente forma, como se muestra en la Ecuación 1.

$$\text{MAH (\% en peso)} = A * \{[\text{FTIR Pico de área @ 1791 cm}^{-1}]/[\text{FTIR Pico de área 2019 cm}^{-1}] + B * [\text{FTIR Pico de área @ 1712 cm}^{-1}]/[\text{FTIR Pico de área @ 2019 cm}^{-1}]\} \quad (\text{Ecu. 1})$$

La constante de calibración A puede determinarse usando patrones RMN ¹³C. La constante de calibración real puede variar ligeramente en función del instrumento un polímero. El segundo componente en el número de onda de 1712 cm⁻¹ es responsable por la presencia de ácido maleico, que es despreciable para el material recién injertado. Sin embargo con el tiempo, el anhídrido maleico se convierte fácilmente en ácido maleico en presencia de humedad. Dependiendo de la superficie, la hidrólisis significativa puede suceder en tan solo unos pocos días en condiciones ambientales. El ácido tiene un pico distinto al número de onda de 1712 cm⁻¹. La constante B en la Ecuación 1 es una corrección para la diferencia en los coeficientes de extinción entre los grupos anhídrido y ácido.

El procedimiento de preparación de la muestra comienza por hacer una presión, normalmente 0,05 a 0,15 milímetros de espesor, en una presa de calor, entre dos películas protectoras, a 150-180 °C durante 1 hora. El Mylar y el Teflon son películas protectoras adecuadas para proteger la muestra de las patentes. El papel de aluminio nunca debe usarse (el anhídrido maleico reacciona con aluminio). Las platinas deben estar a presión (~9.072 kg (10 ton)) durante aproximadamente 5 minutos. La muestra se deja enfriar a temperatura ambiente, se coloca en un soporte de muestra apropiado y después se escanea en el FTIR. Debe ejecutarse un segundo escaneo antes de cada escaneo de la muestra antes de cada escaneo de la muestra o cuando sea necesario. La precisión de la prueba es buena con una variabilidad inherente menor que ± 5 %. Las muestras deben almacenarse con el desecante para evitar la hidrólisis excesiva. El contenido de humedad ha sido medido tan alto como el 0,1 por ciento en peso. Sin embargo, la conversión del anhídrido al ácido es reversible con la temperatura, pero puede tomar hasta una semana para la conversión completa. La reversión se realiza mejor en un horno de vacío a 150 °C; se requiere un buen vacío (cerca de 76,20 cm (30 pulgadas) de Hg). Si el vacío es menor que el adecuado la muestra tiende a oxidarse dando como resultado un pico de infrarrojo a aproximadamente 1740 cm⁻¹, que causará que los valores para el nivel de injerto sean demasiado bajos.

Los espectros FTIR típicos para un polietileno injertado con MAH se muestran en la Figura 1. El anhídrido y el ácido maleico se representan por picos a aproximadamente 1791 y 1712 cm⁻¹, respectivamente. El espectro superior muestra el efecto del envejecimiento/hidrólisis injertado en el polímero injertado con MA. La mayor parte del material se ha convertido a la forma ácida en 1712 cm⁻¹. El espectro inferior muestra el efecto de vacío calentando la muestra a 150 °C durante aproximadamente una hora. La mayoría del ácido se convierte de nuevo al anhídrido, a 1791 cm⁻¹. Las líneas de base y las alturas de los picos recomendados se indican en el espectro inferior.

PARTE EXPERIMENTAL

Injerto de anhídrido maleico de poliolefinas de alto índice de fluidez en estado fundido usando extrusión reactiva

Se injertaron con anhídrido maleico tres copolímeros aleatorios de etileno/octeno, EO1, EO2 y EO (200 MI), con las propiedades discutidas a continuación. La relación de anhídrido maleico a peróxido en la mezcla madre líquida varió de 12:1 a 14:1. La resina y la mezcla madre de anhídrido maleico/peróxido se alimentaron a la extrusora a un cierto % en peso de la mezcla madre. Tanto el copolímero EO1 como el copolímero EO2, se estabilizaron con Irganox™ 1010, disponible de Ciba Specialty Chemicals.

EO1 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con las siguientes propiedades: densidad de 0,87 g/cm³, viscosidad en estado fundido de 8.200 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión (I₂) de 1.000 g/10 min a 190 °C/2,16 kg y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 16.

ES 2 694 395 T3

EO2 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cm³, una viscosidad en estado fundido de 17.000 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión (I₂) de 500 g/10 min a 190 °C/2,16 kg y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18.

5 EO3(200 MI) es un copolímero aleatorio de etileno/octeno con una densidad de 0,870 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 200 g/10 min a 190 °C/2,16 kg.

Procedimiento representativo

10 Las briquetas de anhídrido maleico de Huntsman se molieron en pequeñas partículas, y se añadió, en las proporciones deseadas, con peróxido de Trigonox 101, de Akzo-Nobel, a polímeros EO1 o EO2 de Dow Chemical. Los componentes se mezclaron en un mezclador de sólidos Henschel. La premezcla se añadió a la boquilla de alimentación de una extrusora continua Berstoff ZE 25E de tornillo doble de corrotación, con siete secciones de cilindro. La mezcla se extruyó continuamente a través de un troquel plano en una hebra, se inactivo en un canal de agua y se cortó en microgránulos. La temperatura de agua en microgránulo se mantuvo fría con hielo, por debajo de 10 °C, para facilitar el corte de la cadena del polímero extruido. Durante la extrusión, se retiró una porción del anhídrido maleico sin reaccionar de la extrusora a través de ventilación al vacío, fijado a 63,5 a 71,1 cm (-25 a -28 pulgadas) Hg (-635 mm de Hg), situado en el barril 5 hacia el final de la extrusora. El nitrógeno se añadió a la tolva de alimentación de la extrusora para proporcionar una atmósfera inerte para el polímero y para evitar la oxidación prematura. Las condiciones de la extrusora se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos de extrusora

MUESTRA	n.º 3 500MI POX MAH	n.º 4 500MI POX MAH	n.º 2 1000MI POX MAH	n.º 1 1000MI POX MAH
Husillo rpm	452	452	452	452
Presión de la boquilla (MPa) ((PSI))	1,68 (240)	2,59 (370)	2,03 (290)	2,66 (380)
Temp. de fusión (°C)	124	123	119	121
Carga AMP	5	5	5	5
Temp. ajuste cilindro zona 1 (°C)	190	180	153	164
Temp. ajuste cilindro zonas 2-4 (°C)	240	240	238-240	240
Temp. ajuste cilindro zona 5 (°C), vent	100	138	151	152
Temp. ajuste cilindro zona 6 (°C)	100	124	128	156
Temp. de ajuste de la boquilla (°C)	100	100	100	100
Alimentador principal (kg/h) ((lb/h))	4,1 (9)	4,1 (9)	4,1 (9)	4,1 (9)
Alimentador principal RPM	880	880	880	880
Alimentador de POX - Amt. POX* (ppm)	1200	1800	1800	1200
Alimentador de MAH - Amt. MAH** (% peso)	1,5	2,5	2,5	1,5

*POX = peróxido

20 **MAH = anhídrido maleico

25 El porcentaje en peso del peróxido y anhídrido maleico añadido a la extrusora varía para equilibrar el nivel de injerto con la eficacia de injerto y de la viscosidad del polímero. Normalmente, cuanto mayor sea la concentración del peróxido utilizada para una concentración dada de MAH añadida, mayor es el nivel de injerto y la eficiencia del injerto lograda, pero aumenta la viscosidad del polímero injertado. Se requiere los niveles más altos de peróxido para alcanzar los niveles más altos de injerto de MAH. Una muestra de los microgránulos terminados, después de la extrusión, se conformó en una película, y después se examinó mediante el método FTIR para determinar la cantidad de MAH presente en la resina. Se muestran un resumen de los resultados de injerto en la Tabla 2. La cantidad de MAH (% en peso) y peróxido (ppm) se basan cada uno en el peso total de la composición reactiva (polímero + MAH + peróxido).

Tabla 2: Resumen de resultados de injerto

Muestra n.º	Resina Base	MAH añadido a la extrusora, % en peso	Peróxido añadido a la extrusora ppm	MAH injertado % en peso
1	EO1	1,5	1200	0,81
2	EO1	2,5	1800	0,65
3	EO2	1,5	1200	0,55
4	EO2	2,5	1800	0,68

Se muestran las propiedades físicas de los polímeros base y los polímeros injertados en la Tabla 3.

Tabla 3 - Propiedades físicas de la resina base y de la resina injertada con MAH

	EO1	EO2	MAH-g-EO1 (muestra n.º 1, 0,81 % en peso MAH injertado)	MAH-g-EO1 (muestra n.º 2, 0,65 % en peso MAH injertado)	MAH-g-EO2 (Muestra n.º 3, 0,55 % en peso MAH injertado)	MAH-g-EO2 (Muestra n.º 4, 0,68 % en peso MAH injertado)
Densidad (g/cc)	0,8702	0,8738	0,8771	0,8786	0,8772	0,8827
Viscosidad a 149 °C (300 °F) cP	15,617 (15,617 Pa·s)	31,443 (31,443 Pa·s)	32,213 (32,213 Pa·s)	42,832 (42,832 Pa·s)	50,989 (50,989 Pa·s)	58,488 (58,488 Pa·s)
Viscosidad a 177 °C (350 °F) cP	7,858 (7,858 Pa·s)	15,747 (15,747 Pa·s)	12,797 (12,797 Pa·s)	16,377 (16,377 Pa·s)	22,195 (22,195 Pa·s)	24,545 (24,545 Pa·s)
Viscosidad a 190 °C (374 °F) cP	5,979 (5,979 Pa·s)	11,957 (11,957 Pa·s)	9,013 (9,013 Pa·s)	10,753 (10,753 Pa·s)	16,317 (16,317 Pa·s)	17,276 (17,276 Pa·s)
Índice de fusión* 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	1037	558	672	539	410	375
T _m (°C)	69,4 (T _{m1}) 52,6 (T _{m2})	71,4 (T _{m1}) 57,2 (T _{m2})	67,4	68,0	73,6	72,9
T _c (°C)	54,3 (T _{c1}) 35,0 (T _{c2})	53,1 (T _{c1}) 32,3 (T _{c2})	51,4 (T _{c1}), 34,8 (T _{c2})	51,7 (T _{c1}), 34,5 (T _{c2})	57,8	57,7
Punto de reblandecimiento (°C)	81,0	84,7	85,7	86,4	90,2	88,5
% de crist.	16	18	18	17	18	18
M _w (g/mol)	19,600	22,900	19,100	19,500	23,500	24,600
M _n (g/mol)	9,570	11,600	8,620	8,960	11,000	11,500
M _w /M _n	2,05	1,97	2,22	2,18	2,14	2,14

	EO1	EO2	MAH-g-EO1 (muestra n.º 1, 0,81 % en peso MAH injertado)	MAH-g-EO1 (muestra n.º 2, 0,65 % en peso MAH injertado)	MAH-g-EO2 (Muestra n.º 3, 0,55 % en peso MAH injertado)	MAH-g-EO2 (Muestra n.º 4, 0,68 % en peso MAH injertado)
--	-----	-----	---	---	---	---

T_m = Temperatura de fusión; T_{m1} es la temperatura de fusión primaria ; T_{m2} es la temperatura de fusión secundaria

T_c = Temperatura de cristalización T_{c1} es la temperatura de fusión primaria ; T_{c2} es la temperatura de fusión secundaria

% de Crist. = Porcentaje de cristalinidad

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

Resultados de la caracterización:

5 Como puede verse en los resultados anteriores, el índice de fusión del polímero base "MI 1000" disminuye del 35-48 % después de maleación, y el polímero base "MI 500" disminuye del 27-33 % después de maleación. Esto es un hallazgo inesperado, especialmente para el polímero base "MI 500", que mantiene un índice de fusión relativamente alto, y de esa manera, un peso molecular relativamente bajo. En las formulaciones de adhesivos, es importante mantener un índice de fusión relativamente alto, por encima de 300 g/10 min a 177 °C (350 °F) para formular adhesivos con viscosidades suficientemente bajas, aceptable para la procesabilidad. Es difícil formular adhesivos con buena procesabilidad, basado en un polímero con un índice de fusión menor que 300 g/10 min a 177 °C (350 °F). Se muestran los resultados de maleación adicionales en la Tabla 4 a continuación.

10 Tabla 4: Resultados de maleación adicionales

Índice de fusión* del polímero base 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	% de MAH por FTIR	Viscosidad (cP) 177 °C (350 °F)	Índice de fusión* del polímero injertado con MAH 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	% de aumento de la viscosidad	% de disminución del Índice de fusión
1072	0,558	11308	750	49	30
1072	0,142	9258	897	22	16
501	0,501	30543	308	72	39
501	0,187	20596	439	16	12
221	0,410	86281	118	97	47
221	0,145	53688	184	23	17

Las viscosidades de los polímeros base a 177 °C (350 °F) fueron como siguen a continuación:

MI 1000 EO1 = 7574 cP;

MI 500 EO2 = 17786 cP;

MI 200 EO3 = 43791 cP.

Se calculó el índice de fusión* a partir de la siguiente ecuación (véase documento U.S. 6.335.410):

I_2 (190 °C/2,16 kg) = $3,6126[10^{(\log(\eta) - 6,6928)/-1,1363}] - 9,3185$, donde η = viscosidad en estado fundido, en cP, a 177 °C (350 °F).

Análisis del grupo final

15 El análisis del grupo final como se determinó por RMN ¹H para el copolímero EO2 y el copolímero EO1 se muestra en la Tabla 5. EO2, como se discutió anteriormente, es un copolímero al azar de etileno/octeno con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad en estado fundido de 15.747 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión aparente (I_2) de 558 g/10 min a 190 °C/2,16 kg y un porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 18. EO1, como se discutió anteriormente, es un copolímero al azar de etileno/octeno con una densidad de 0,87 g/cc, una viscosidad en estado fundido de 8200 cP a 177 °C (350 °F) un índice de fusión aparente (I_2) de 1037 g/10 min a 190 °C/2,16 kg y un

ES 2 694 395 T3

porcentaje de cristalinidad de aproximadamente 16. La muestra de EO2 se analizó dos veces.

Tabla 5: Resultados de RMN ¹H de los copolímeros de EO2 y EO1

vinilo/1000C	(cis/trans)vinileno/1000C	vinilideno/1000C	R _v
0,018 (EO2)	0,087 (EO2)	0,079 (EO2)	0,096 (EO2)
0,011 (EO2)	0,055 (EO2)	0,052 (EO2)	0,093 (EO2)
0,010 (EO1)	0,039 (EO1)	0,036 (EO1)	0,118 (EO1)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno funcionalizado y al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido menor que 50.000 cP como se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177 °C (350 °F) y en donde el interpolímero de etileno funcionalizado se forma de un copolímero de etileno/alfa-olefina, en donde la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1 a 5 como se mide por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) a 140°C.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de toda la insaturación de 0,001 a 0,5, como se determina mediante RMN ¹H.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de toda la insaturación de 0,01 a 0,40, como se determina por RMN ¹H.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma de un interpolímero de etileno que contiene una relación de grupos vinilo terminales a la suma de toda la insaturación de 0,10 a 0,30, como se determina por RMN ¹H.
6. La composición de la reivindicación 1, que comprende además, al menos, un agente adherente.
- 20 7. La composición de la reivindicación 1, que comprende además, al menos, un aceite.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además, al menos, una cera.
9. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 1.
- 25 10. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además del 0 al 40 por ciento en peso de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y del 0 al 40 por ciento en peso de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición.
- 30 11. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además del 0 al 40 por ciento en peso de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y del 0 al 40 por ciento en peso de al menos una cera, basado en el peso total de la composición.
12. Un adhesivo que comprende la composición de la reivindicación 1.

35

FIG. 1

