

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 119**

51 Int. Cl.:

**C09J 153/00** (2006.01)

**C09J 123/08** (2006.01)

**C09J 157/00** (2006.01)

**C08L 53/00** (2006.01)

**C08L 91/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2014 PCT/US2014/071845**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015 WO15102989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2014 E 14827363 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3090028**

54 Título: **Composiciones adhesivas de fusión en caliente con copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina**

30 Prioridad:

**31.12.2013 US 201361922369 P**

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

**30.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LI PI SHAN, COLIN;  
RICKEY, CYNTHIA, L. y  
WANG, ALEC, Y.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 711 119 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones adhesivas de fusión en caliente con copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina

**Campo**

5 La presente divulgación está dirigida a composiciones adhesivas de fusión en caliente y a artículos que incluyen las composiciones adhesivas de fusión en caliente.

**Antecedentes de la invención**

El documento de patente US 2012/259050 se refiere a adhesivos de fusión en caliente, y más específicamente a un adhesivo de fusión en caliente que está compuesto por un polímero de polietileno catalizado por metaloceno, un copolímero de bloques estirénico hidrogenado, una resina adherente y un plastificante sólido.

10 El documento de patente WO 97/33921 se refiere a adhesivos de fusión en caliente que comprenden al menos un interpolímero lineal o sustancialmente lineal homogéneo de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina C3-C20, caracterizada además porque cada uno de dichos interpolímeros tiene una polidispersidad inferior a aproximadamente 2,5, y los artículos construidos a partir de ellos.

15 El documento de patente WO 98/03603 se refiere a adhesivos de fusión en caliente que comprenden al menos un primer polímero de etileno, y opcionalmente al menos un agente de pegajosidad y/o cera.

El documento de patente DE 10 2005 007770 se refiere a un adhesivo de fusión en caliente basado en al menos un (co) polímero de polietileno y/o polipropileno aromáticamente modificado, otro copolímero de etileno o propileno/ $\alpha$ -olefina C4 a C20, al menos una resina adherente, y ceras y aditivos

20 Los adhesivos de fusión en caliente (HMA) son generalmente materiales sólidos a temperatura ambiente y se pueden calentar hasta formar una masa fundida para mantener a los adherentes o sustratos juntos al enfriar y solidificar. Los adhesivos de fusión en caliente ofrecen la posibilidad de uniones casi instantáneas que los convierten en excelentes candidatos para operaciones automatizadas. Los HMA tienen muchas aplicaciones comerciales y se pueden usar, por ejemplo, en productos de papel, materiales de embalaje, y productos desechables.

25 Los adhesivos de fusión en caliente son ampliamente utilizados en la industria del embalaje para sellar cajas de cartón, bandejas y cartones. Muchos tipos de aplicaciones de embalaje requieren el uso de un adhesivo que sea resistente tanto al calor como al frío. El adhesivo de fusión en caliente utilizado para sellar los contenedores debe tener resistencia al calor y resistencia al frío, especialmente durante el transporte y almacenamiento. Los contenedores sellados que se transportan y/o almacenan dentro de un camión o vagón de ferrocarril están expuestos a temperaturas muy altas en el verano (de hasta 75 °C o más) y temperaturas muy bajas en el invierno (de hasta -30 °C o menos).  
30 Por lo tanto, los adhesivos de fusión en caliente utilizados en las aplicaciones de embalaje deben ser lo suficientemente fuertes como para que los contenedores sellados no se abran durante el proceso de transporte.

35 Los HMA se basan generalmente en un polímero, un agente de pegajosidad, y una cera. Las ceras Fischer-Tropsch (ceras FT) se usan comúnmente como el componente de cera. En comparación con otras ceras (tales como las ceras microcristalinas y las ceras de parafina), las ceras FT tienen una temperatura de fusión superior y una viscosidad inferior. Las ceras FT proporcionan a los HMA convencionales una resistencia al calor y un rendimiento de adhesión adecuados para aplicaciones de embalaje.

40 Sin embargo, las ceras FT son costosas y limitan las opciones de aprovisionamiento para formuladores de adhesivos de fusión en caliente. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones adhesivas de fusión en caliente, que cumplan con el rendimiento de los HMA convencionales con cera FT, pero que no requieran una cera FT. Existe además la necesidad de que dichas composiciones de HMA exentas de cera FT muestren tanto un rendimiento adhesivo a alta temperatura como un rendimiento de adhesión a baja temperatura.

**Compendio de la invención**

45 La presente divulgación está dirigida a composiciones adhesivas de fusión en caliente y artículos que incluyen las composiciones adhesivas de fusión en caliente.

En el primer aspecto de la invención, se proporciona una composición adhesiva de fusión en caliente, que comprende:

50 a) un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un peso molecular medio en peso (Mw) inferior a 20.000 g/mol, en donde el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina incluye segmentos duros y segmentos blandos, en donde los segmentos duros son bloques de unidades polimerizadas en las cuales el etileno está presente en una cantidad superior al 90 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero, y en donde los segmentos blandos son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido en comonomero (contenido en monómeros distintos del etileno) es superior al 5 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero;

- b) un agente de pegajosidad que tiene una temperatura de reblandecimiento de 90 °C a 150 °C; y  
c) una cera.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un artículo que comprende al menos un componente que comprende la composición según se describe en la presente memoria.

## 5 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un perfil de fusión DSC para un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

### Descripción detallada

La presente descripción proporciona una composición de adhesivo de fusión en caliente (HMA). La composición de HMA incluye: a) un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un peso molecular medio en peso inferior a 20.000 g/mol; en donde el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina incluye segmentos duros y segmentos blandos, en donde los segmentos duros son bloques de unidades polimerizadas en las cuales el etileno está presente en una cantidad superior al 90 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero y los segmentos blandos son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido en comonomero (contenido en monómeros distintos del etileno) es superior al 5 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero; b) un agente de pegajosidad que tiene una temperatura de reblandecimiento de 90 °C a 150 °C; y c) una cera.

#### A. Copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina

La presente composición de HMA incluye un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina. El copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un peso molecular medio en peso (Mw) inferior a 20.000 g/mol.

La expresión "copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina" incluye etileno y uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas. La expresión "copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina" incluye copolímero de bloque con dos bloques (dibloque) y más de dos bloques (multibloque). Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan indistintamente en la presente memoria. Cuando se hace referencia a cantidades de "etileno" o "comonomero" en el copolímero, se entiende que esto significa unidades polimerizadas del mismo. En algunas realizaciones, el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina se puede representar mediante la siguiente fórmula:



en la que n es al menos 1, preferiblemente un número entero superior a 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o superior, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, As y Bs están unidos, o covalentemente unidos, de una manera sustancialmente lineal, o de una manera lineal, en oposición a una forma sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero. En otras palabras, los copolímeros de bloques no tienen usualmente ninguna estructura como la siguiente:



En otras realizaciones más, los copolímeros de bloques no tienen usualmente ningún tercer tipo de bloque, que comprenda diferente comonomero o comonomeros. En aún otras realizaciones, cada uno de bloque A y bloque B tiene monómeros o comonomeros distribuidos de forma sustancialmente aleatoria dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más subsegmentos (o subbloques) de composición distinta, tal como un segmento de punta, que tenga una composición sustancialmente diferente que el resto del bloque.

Preferiblemente, el etileno comprende la mayor parte de la fracción en moles de la totalidad del copolímero de bloque, es decir, el etileno comprende al menos el 50 por ciento en moles de la totalidad del polímero. Más preferiblemente, el etileno comprende al menos el 60 por ciento en moles, al menos el 70 por ciento en moles, o al menos el 80 por ciento en moles, y el resto sustancial de la totalidad del polímero comprende al menos otro comonomero que es preferiblemente una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de olefina puede comprender del 50% en moles al 90% en moles de etileno, preferiblemente del 60% en moles al 85% en moles, más preferiblemente del 65% en moles al 80% en moles. Para muchos copolímeros de bloques de etileno/octeno, la composición preferida comprende un contenido en etileno superior al 80 por ciento en moles de la totalidad del polímero y un contenido en octeno del 10 al 15, preferiblemente del 15 al 20 por ciento en moles de la totalidad del polímero.

El copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina incluye varias cantidades de segmentos "duros" y segmentos "blandos". Los segmentos "duros" son bloques de unidades polimerizadas en las que el etileno está presente en una cantidad superior al 90 por ciento en peso, o del 95 por ciento en peso, o superior al 95 por ciento en peso, o superior al 98 por

ciento en peso, con respecto al peso del polímero, y hasta el 100 por ciento en peso. En otras palabras, el contenido en comonomero (contenido en monómeros distintos del etileno) en los segmentos duros es inferior al 10 por ciento en peso, o del 5 por ciento en peso, o inferior al 5 por ciento en peso, o inferior al 2 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero, y puede ser tan bajo como del cero por ciento en peso. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen todas, o sustancialmente todas, las unidades derivadas de etileno. Los segmentos "blandos" son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido en comonomero (contenido en monómeros distintos del etileno) es superior al 5 por ciento en peso, o superior al 8 por ciento en peso, superior al 10 por ciento en peso, o superior al 15 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido en comonomero en los segmentos blandos puede ser superior al 20 por ciento en peso, superior al 25 por ciento en peso, superior al 30 por ciento en peso, superior al 35 por ciento en peso, superior al 40 por ciento en peso, superior al 45 por ciento en peso, superior al 50 por ciento en peso, o superior al 60 por ciento en peso y puede ser de hasta el 100 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina en una cantidad del 1 por ciento en peso al 99 por ciento en peso, del peso total del copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina, o del 5 por ciento en peso al 95 por ciento en peso, del 10 por ciento en peso al 90 por ciento en peso, del 15 por ciento en peso al 85 por ciento en peso, del 20 por ciento en peso al 80 por ciento en peso, del 25 por ciento en peso al 75 por ciento en peso, del 30 por ciento en peso al 70 por ciento en peso, del 35 por ciento en peso al 65 por ciento en peso, del 40 por ciento en peso la 60 por ciento en peso, o del 45 por ciento en peso al 55 por ciento en peso, del peso total del copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina. Por el contrario, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso de segmento blando y el porcentaje en peso de segmento duro se pueden calcular en base a los datos obtenidos de DSC o NMR. Dichos métodos y cálculos se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º. 7.608.668, titulada "*Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Inter-polymers*", presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., y asignada a Dow Global Technologies Inc. En particular, los porcentajes en peso de segmentos duros y blandos y el contenido de comonomero se pueden determinar según se describe de la columna 57 a la columna 63 de la patente de EE.UU. n.º. 7.608.668.

El copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina es un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") preferiblemente unidos (o covalentemente unidos) de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicas químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de hacerlo de forma pendiente o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalita atribuible a un polímero de dicha composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluida la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con los interpolímeros de bloque de la técnica anterior, incluidos los interpolímeros producidos por la adición secuencial de monómeros, catalizadores de flujo, o técnicas de polimerización aniónica, el presente copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracteriza por distribuciones únicas de polidispersidad de polímeros (PDI o Mw/Mn o MWD), distribución de longitud de bloque y/o distribución de número de bloque, debido, en una realización, al efecto del agente o agentes de transporte en combinación con múltiples catalizadores usados en su preparación.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina se produce en un procedimiento continuo y posee un índice de polidispersidad (Mw/Mn) de 1,7 a 3,5, o de 1,8 a 3, o de 1,8 a 2,5, o de 1,8 a 2,2. Cuando se produce en un procedimiento discontinuo o semidiscontinuo, el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina posee un Mw/Mn de 1,0 a 3,5, o de 1,3 a 3, o de 1,4 a 2,5, o de 1,4 a 2.

Además, el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina posee un PDI (o Mw/Mn) que se adapta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina de la presente invención tiene, tanto una distribución polidispersa de bloques como una distribución polidispersa de tamaños de bloques. Esto da como resultado la formación de productos poliméricos que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de una distribución polidispersa de bloques se han descrito y analizado previamente en los trabajos de Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, y de Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107 (21), pp 9234-9238.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina de la presente invención posee una más que probable distribución de longitudes de bloque.

Los monómeros adecuados para usar en la preparación del copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina de la presente invención incluyen etileno y uno o más monómeros polimerizables por adición distintos del etileno. Los ejemplos de comonomeros adecuados incluyen  $\alpha$ -olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20, átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; ciclo-olefinas de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etiliden-

norborno, vinil-norborno, dicitopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno, y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrino; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno, y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

5 El copolímero multibloque de etileno/α-olefina se puede producir a través de un procedimiento de transporte de cadena como el descrito en la patente de EE.UU. nº. 7.858.706. En particular, los agentes de transporte de cadena adecuados y la información relacionada se enumeran de la columna 16, línea 39 a la columna 19, línea 44. Los catalizadores adecuados se describen de la columna 19, línea 45 a la columna 46, línea 19 y los cocatalizadores adecuados de la columna 46, línea 20 a la columna 51 línea 28. El procedimiento se describe a lo largo del documento, pero especialmente de la columna 51, línea 29 a la columna 54, línea 56. El procedimiento también se describe, por ejemplo, en los siguientes documentos: patente de EE.UU. nº. 7.608.668; patente de EE.UU. nº. 7.893.166; y la patente de EE.UU. nº. 7.947.793.

10 En una realización, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina tiene segmentos duros y segmentos blandos y se define como que tiene:

un Mw de 5.000 a menos de 20.000, un Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados Celsius, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde en los valores numéricos de Tm y d corresponden a la relación:

$$15 \quad T_m < -2002,9 + 4538,5 (d) - 2422,2 (d)^2,$$

en donde d es de 0,86 g/cm<sup>3</sup>, o 0,87 g/cm<sup>3</sup>, o 0,88 g/cm<sup>3</sup> a 0,89 g/cm<sup>3</sup>;

y

Tm es de 80 °C, o 85 °C, o 90 °C, a 95, o 99 °C o 100 °C, o 103 °C, o 105 °C, o 107 °C, o 109 °C.

20 En una realización, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina es un copolímero multibloque de etileno/octeno y tiene una, algunas, cualquier combinación de, o todas las propiedades (i) - (viii), a continuación:

(i) un peso molecular medio en peso (Mw) inferior a 20.000, o de 5.000, o 7.000 o 9.000, o 10.000, o 12.000, a 14.000, o 15.000, o 17.000, o 18.000, o 19.000, o 19.900;

(ii) una temperatura de fusión (Tm) de 80 °C, o 83 °C, o 85 °C, o 87 °C a 90 °C, o 92 °C, o 93 °C, o 95 °C, o 97 °C, o 99 °C, o 100 °C, o 103 °C, o 105 °C, o 107 °C, o 109 °C;

25 (iii) una densidad de 0,86 g/cm<sup>3</sup>, o 0,87 g/cm<sup>3</sup>, a 0,88 g/cm<sup>3</sup>, o 0,89 g/cm<sup>3</sup>;

(iv) una viscosidad Brookfield a 177 °C de 500 cP, o 1.000 cP, o 3.000 cP, o 5.000 cP, o 6.000 cP a 7.000 cP, o 8.000 cP, o 9.000 cP, o 10.000 cP;

(v) 50-80% en peso de segmento blando y 40-20% en peso de segmento duro;

(vi) del 10% en moles, o 13% en moles al 14% en moles, o 15% en moles de octeno en el segmento blando;

30 (vii) del 0,5% en moles, o 1,0% en moles, o 2,0% en moles, o 3,0% en moles al 4,0% en moles, o 5% en moles, o 6% en moles, o 7% en moles, o 9% en moles de octeno en el segmento duro; y

(viii) un índice de fusión (MI) de 100 g/10 min, o 250 g/10 min, o 500 g/10 min, o 700 g/10 min, o 750 g/10 min, o 800 g/10 min a 850 g/10 min, o 900 g/10 min, o 950 g/10 min, o 1.000 g/10 min, o 2.000 g/10 min.

35 En una realización, el copolímero multibloque de etileno/octeno es el copolímero multibloque B de etileno/α-olefina, como se muestra en la Tabla 2A.

El copolímero multibloque de etileno/α-olefina es del 20% en peso, o 25% en peso, o 30% en peso al 35% en peso, o 40% en peso, del peso total de la composición de HMA de la presente invención.

La composición de HMA de la presente invención puede contener uno o más copolímeros multibloque de etileno/α-olefina.

40 El copolímero multibloque de etileno/α-olefina de la presente invención puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

#### B. Agente de pegajosidad

45 La composición de HMA de la presente invención incluye un agente de pegajosidad. El agente de pegajosidad tiene una temperatura de reblandecimiento determinada por el ensayo de anillo y bola (medida de acuerdo con la norma ASTM E 28) de 90 °C, o 93 °C, o 95 °C, o 97 °C, o 100 °C, o 105 °C, o 110 °C a 120 °C, o 130 °C, o 140 °C, o 150 °C. El agente de pegajosidad puede modificar las propiedades de la composición de HMA, tales como las propiedades viscoelásticas (por ejemplo, tan delta), las propiedades reológicas (por ejemplo, viscosidad), la pegajosidad (por

ejemplo, capacidad de adherencia), la sensibilidad a la presión y la propiedad de humectación. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad se usa para mejorar la adherencia de la composición. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad se usa para reducir la viscosidad de la composición. En realizaciones particulares, el agente de pegajosidad se usa para humedecer las superficies adherentes y/o mejorar la adhesión a las superficies adherentes.

Los agentes de pegajosidad adecuados para las composiciones descritas en la presente memoria pueden ser sólidos, semisólidos, o líquidos a temperatura ambiente. Los ejemplos no limitativos de agentes de pegajosidad adecuados incluyen (1) colofonias naturales y modificadas (por ejemplo, colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de tall oil, colofonias destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, y colofonia polimerizada); (2) ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas (por ejemplo, el éster de glicerol de color claro, colofonia de madera, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, y el éster de pentaeritritol modificado con compuesto fenólico de colofonia); (3) copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales (por ejemplo, estireno/terpeno y alfa metil estireno/terpeno); (4) resinas de politerpeno y resinas de politerpeno hidrogenadas; (5) resinas de terpeno modificadas con compuesto fenólico y derivados hidrogenados de las mismas (por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación, en un medio ácido, de un terpeno bicíclico y un fenol); (6) resinas de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos y sus derivados hidrogenados (por ejemplo, resinas resultantes de la polimerización de monómeros que consisten principalmente en olefinas y diolefinas); (7) resinas de hidrocarburos aromáticos y sus derivados hidrogenados; (8) resinas hidrocarbonadas alifáticas o cicloalifáticas modificadas con compuestos aromáticos y los derivados hidrogenados de las mismas; y combinaciones de los mismos. La cantidad de agente de pegajosidad en la composición de HMA de la presente invención puede ser del 20% en peso, o 25% en peso, o 30% en peso al 35% en peso, o 40% en peso, o 45% en peso, o 50% en peso, o 55% en peso, o 60% en peso del peso total de la composición de HMA.

En una realización, el agente de pegajosidad incluye hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y mezclas de dos o más de estos agentes de pegajosidad. Estas resinas adherentes tienen un punto de reblandecimiento determinado por el ensayo de anillo y bola de 70 °C a 150 °C, y tendrán típicamente una viscosidad a 177 °C (350 °F), medida con un viscosímetro Brookfield, de no más de 2.000 centipoise. También están disponibles con diferentes niveles de hidrogenación o saturación, que es otro término comúnmente utilizado. Los ejemplos útiles incluyen Eastotac™ H-100, H-115 y H-130 de Eastman Chemical Co., en Kingsport, Tennessee, que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifático parcialmente hidrogenadas con puntos de reblandecimiento de 100 °C, 115 °C y 130 °C, respectivamente. Estas se comercializan en la calidad E, la calidad R, la calidad L y la calidad W, lo que indica diferentes niveles de hidrogenación, siendo E la menos hidrogenada y W la más hidrogenada. La calidad E tiene un índice de bromo de 15, la calidad R tiene un índice de bromo de 5, la calidad L tiene un índice de bromo de 3 y la calidad W tiene un índice de bromo de 1. Eastotac™ H-142R de Eastman Chemical Co., tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 140 °C. Otras resinas adherentes útiles son las resinas hidrocarbonadas de petróleo alifáticas parcialmente hidrogenadas Escorez™ 5300, 5400, y 5637, y la resina hidrocarbonada de petróleo aromáticamente modificada parcialmente hidrogenada Escorez™ 5600, todas comercializadas por Exxon Chemical Co., en Houston, Texas; Wingtack™ Extra, que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática alifática comercializada por Goodyear Chemical Co., en Akron, Ohio; Herculite™ 2100, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada comercializada por Hercules, Inc., en Wilmington, Delaware; resinas hidrocarbonadas Norsolene™ comercializadas por Cray Valley; y las resinas hidrocarbonadas hidrogenadas transparentes Arkon™ comercializadas por Arakawa Europe GmbH.

En una realización, el agente de pegajosidad incluye resinas hidrocarbonadas alifáticas tales como las resinas resultantes de la polimerización de monómeros que consisten en olefinas y diolefinas (por ejemplo, ESCOREZ 1310LC, ESCOREZ 2596 de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas, o PICCOTAC 1095, PICCOTAC 9095 de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee) y sus derivados hidrogenados; resinas hidrocarbonadas de petróleo alicíclicas y sus derivados hidrogenados (por ejemplo, las series ESCOREZ 5300 y 5400 de ExxonMobil Chemical Company; las resinas EASTOTAC de Eastman Chemical Company). En algunas realizaciones, los agentes de pegajosidad incluyen resinas hidrocarbonadas cíclicas hidrogenadas (por ejemplo, las resinas REGALREZ y REGALITE de Eastman Chemical Company).

En una realización, el agente de pegajosidad está exento de grupos con los que reaccionará el grupo silanol, ya sea de la polialfa-olefina amorfa injertada con silano o del copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina injertada con silano.

#### Cera

La composición de HMA incluye una cera. La cera se puede usar para reducir la viscosidad en estado fundido de la composición de HMA. Los ejemplos no limitativos de ceras adecuadas incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de polietileno subproducto, ceras Fischer-Tropsch, ceras Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas tales como las ceras de hidroxiestearamida y las ceras de amida grasa. Ceras modificadas, que incluyen las ceras modificadas con acetato de vinilo tales como AC-400 (Honeywell) y MC-400 (disponibles de Marcus Oil Company), las ceras modificadas con anhídrido maleico tales como

## ES 2 711 119 T3

Epolene C-18 (comercializada por Eastman Chemical) y AC-575A y AC-575P (comercializadas por Honeywell) y las ceras oxidadas también son adecuadas. CallistaR™ 122, 158, 144, 435, y 152 comercializadas por Shell Lubricants, Houston, Texas; también son adecuadas las ceras Fischer-Tropsch ParafintR™ C-80 y ParafintR™ H-1, H-4 y H-8, comercializadas por Sasol-SA/Moore & Munger, Shelton, Connecticut.

- 5 En una realización, la cera es una cera de parafina. Una "cera de parafina" es una cera dura incolora o blanca, algo translúcida, que incluye una mezcla de hidrocarburos sólidos de cadena lineal con un punto de fusión entre 48 y 66 °C (120 ° a 150 °F). La cera de parafina se obtiene a partir del petróleo al desparafinar disoluciones madre de aceite lubricante ligero. Se utiliza en velas, papel encerado, abrillantadores, cosméticos, y aislantes eléctricos.

- 10 Las ceras de parafina se comercializan comúnmente como subproductos de procesos de destilación en bruto. Entre los ejemplos no limitativos de ceras de parafina adecuadas se incluyen las ceras de parafina comercializadas por Sasolwax (SA) tales como Sasolwax 3456, 5006, 5105, 5415, 56-3, 5606, y 5803, que se comercializan en el intervalo de puntos de fusión de 50-61 °C. Otros proveedores de cera de parafina incluyen Sigma-Aldrich Chemicals (Producto n.º. 32704, cera de parafina, punto de fusión de 53-57 °C); producto n.º. 32712, cera de parafina (punto de fusión de 58-62 °C) y producto n.º. 411663, cera de parafina (punto de fusión > 65 °C). Además, las ceras de parafina son comercializadas por Southwest Wax (Utica, N.Y. EE.UU.); tal como SDW 2006-002 (Punto de fusión: 52 °C); Scale Wax; BW 407 (Punto de fusión: 53°C); BW 422 (Punto de fusión 61°C); BW 436 (Punto de fusión: 67 °C) BW 450 (Punto de fusión 54 °C); y cera de parafina semi-refinada.

- 20 En una realización, la cera es una cera microcristalina. Una "cera microcristalina" es una cera derivada del petróleo, es un sólido a temperatura ambiente, y contiene proporciones sustanciales de hidrocarburos ramificados y cíclicos (naftenos, compuestos aromáticos alquilo y nafteno sustituidos), además de alcanos normales saturados. La cera microcristalina tiene una microestructura reticular cristalina caracterizada por la presencia de isoparafinas y naftenos fuertemente ramificados, que inhiben la cristalización. La microestructura reticular cristalina proporciona a la cera microcristalina una fuerte afinidad por el aceite. La cera microcristalina se produce a partir de una combinación de destilados de aceite pesado y de los sedimentos del aceite crudo parafínico (ceras de decantación). La cera microcristalina es distinta y se diferencia de otros tipos de cera. La cera microcristalina excluye cera animal, cera vegetal, cera bacteriana, cera mineral, y cera sintética.

- 25 La cera microcristalina también es distinta de, y excluye, la cera de parafina. La cera microcristalina tiene una mayor concentración de hidrocarburos ramificados complejos con átomos de carbono terciario y cuaternario en comparación con la cera de parafina. A diferencia de la cera de parafina, la cera microcristalina retiene el aceite firmemente en la red cristalina de la cera microcristalina, y el aceite no migra a la superficie. La vaselina y/o la cera microcristalina se pueden hidrotatar (hidrogenación) para eliminar la decoloración.

30 La Tabla 1 muestra las propiedades no limitativas para la cera parafínica y la cera microcristalina.

Tabla 1

Propiedad	Cera	
	Parafínica	Microcristalina
Punto de inflamación, vaso cerrado, °C.	204	260
Viscosidad a 98,9°C, mm <sup>2</sup> /s	4,2-7.4	10,2-25
Intervalo de fusión, °C.	46-68	60-93
Índice de refracción a 98,9 °C.	1,430-1,433	1,435-1,445
Peso molecular medio	350-420	600-800
Átomos de carbono por molécula	20-26	30-75
Ductibilidad/cristalinidad de la cera solida	de friable a cristalina	de plástica-dúctil a quebradiza-dura

- 35 Los ejemplos no limitativos de cera microcristalina adecuada incluyen las comercializadas por Baker-Hughes: Cera BE Square 175 (punto de fusión de 84 °C), cera BE Square 165 (punto de fusión de 71 °C), cera ULTRAFLEX (punto de fusión de 69 °C), y cera VICTORY (Punto de fusión de 77 °C). Otras ceras microcristalinas de mayor punto de fusión comercializadas incluyen la cera BARECO C-700 (punto de fusión de 92 °C), la cera BARECO C-710 (cera de punto de fusión de 99 °C), la cera BERCO C-1035 (punto de fusión de 94 °C), la cera BE SQUARE 180 (punto de fusión de 86 °C), la cera BE SQUARE 185 (punto de fusión de 91 °C), la cera BE SQUARE 195 (punto de fusión de 92 °C), la cera MEKON (punto de fusión de 94 °C), y la cera STARWAX 100 (punto de fusión de 88°C); Otros ejemplos

de SASOLWAX incluyen Sasolwax 0907 (punto de fusión de 83-94 °C), Sasolwax 1800 (punto de fusión de 70-80 °C), Sasolwax 2528 (punto de fusión de 72-76 °C), Sasolwax 3279 (punto de fusión de 76-82), Sasolwax 3971 (punto de fusión de 70-75 °C), Sasolwax 3973 (punto de fusión de 70-76 °C), Sasolwax 6147 (punto de fusión de 62-66 °C), Sasolwax 7334 (punto de fusión de 66 -72 °C), y Sasolwax 7835 (punto de fusión de 70-80 °C).

5 En una realización, el componente de cera de la composición de HMA de la presente invención es una cera de Fischer-Tropsch. Una "cera Fischer-Tropsch" es una cera sintética producida por el procedimiento Fischer-Tropsch. El procedimiento Fischer-Tropsch es un método para la síntesis de hidrocarburos y otros compuestos alifáticos a partir de gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador. La mezcla gaseosa de hidrógeno y monóxido de carbono se obtiene mediante gasificación del carbón o reformado del gas natural.  
10 El procedimiento lleva el nombre de F. Fischer y H. Tropsch, los investigadores alemanes del carbón que lo descubrieron en 1923. Los hidrocarburos sintetizados se fraccionan en diferentes calidades de ceras FT con una longitud de cadena de hasta C100, calificadas según sus cadenas lineales saturadas, exentas de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos.

15 En una realización, el componente de cera de la composición de HMA de la presente invención excluye la cera de Fischer-Tropsch.

La cantidad de cera en la composición de HMA de la presente invención es del 20% en peso, o del 25% en peso, o del 30% en peso al 35% en peso, o del 40% en peso, del peso total de la composición de HMA de la presente invención.

20 En una realización, la composición de HMA se aplica en forma de masa fundida a una temperatura de 50 °C, o 65 °C, o 75 °C a 115 °C, o 130 °C, o 150 °C. La composición de HMA se puede aplicar utilizando una amplia variedad de técnicas de aplicación que incluyen, por ejemplo, extrusora lineal, pistola manual, otras formas de perlas de extrusora y combinaciones de las mismas. Los sustratos se unen posteriormente dentro del tiempo abierto de la composición aplicada, cuya duración depende de la composición de la mezcla aplicada.

El componente de cera puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

#### D. Componente de mezcla/segundo polímero

25 La composición de HMA de la presente invención puede incluir opcionalmente uno o más componentes poliméricos diferentes como un componente de mezcla. Los ejemplos no limitativos de componentes de mezcla adecuados incluyen polímero a base de propileno y polímero a base de etileno (funcionalizado y no funcionalizado), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico (copolímeros de etileno/ácido metacrílico o ácido acrílico y sus ionómeros), poliestireno, poliestireno modificado al impacto, ABS, copolímeros de bloque de  
30 estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), poliuretanos termoplásticos, polímeros de poli(buteno-1-co-etileno) y copolímeros de etileno/acrilato de butilo de bajo peso molecular y/o alto índice de fusión.

#### E. Aditivos

35 La composición de HMA de la presente invención puede incluir opcionalmente otros aditivos. Los ejemplos no limitativos de aditivos adecuados incluyen cargas, ceras, plastificantes, estabilizantes térmicos, estabilizantes de la luz (por ejemplo, estabilizantes y absorbentes de luz UV), abrillantadores ópticos, antiestáticos, lubricantes, antioxidantes, catalizadores, modificadores de la reología, biocidas, inhibidores de la corrosión, deshidratadores, disolventes orgánicos, colorantes (p. ej., pigmentos y colorantes), agentes antibloqueantes tensioactivos, agentes nucleantes, retardantes de llama y combinaciones de los mismos. El tipo y la cantidad de otros aditivos se seleccionan para  
40 minimizar la presencia de humedad que puede iniciar prematuramente el curado de la composición de HMA. Las cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, sílice pirógena, sílice precipitada, talco, carbonatos de calcio, negro de carbono, aluminasilicatos, arcilla, zeolitas, materiales cerámicos, mica, dióxido de titanio y combinaciones de los mismos.

#### F. Composiciones de HMA

En una realización, la composición de HMA de la presente invención incluye

45 a) del 15% en peso al 50% en peso, o del 25% en peso al 35% en peso del copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina con un Mw de 5.000 a menos de 20.000 y cualquier combinación de propiedades (i) - (viii);

b) del 25% en peso al 60% en peso o del 35% en peso al 50% en peso de agente de pegajosidad; y

50 c) del 15% en peso al 45% en peso, o del 25% en peso al 35% en peso de cera seleccionada de cera de parafina, cera microcristalina, y combinaciones de las mismas. La composición de HMA tiene un valor de flexión de mandril (0 °C) del 80% al 100% y un valor de flexión de mandril (-18 °C) del 80% al 100%. En una realización adicional, la composición de HMA tiene cualquier combinación de las siguientes propiedades (d) - (h):

(d) una viscosidad Brookfield medida a 177 °C de 500 cP a 10000 cP, o de 500 cP a 3.000 cP;

(e) un punto de reblandecimiento de 60 °C a 100 °C, o de 60 °C a 80 °C;

(f) un PAFT de 30 °C a 70 °C, o de 30 °C a 55 °C;

(g) un SAFT de 50 °C a 100 °C, o de 60 °C a 80 °C;

5 (h) una temperatura de estrés térmico de 30 °C a 70 °C, o de 35 °C a 50 °C.

La composición de HMA de la presente invención puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

#### G. Artículo

10 La presente divulgación proporciona un artículo. El artículo incluye cualquiera de las presentes composiciones de HMA. Los ejemplos no limitativos de artículos adecuados incluyen productos de papel, materiales de embalaje, paneles de madera laminados, encimeras de cocina, vehículos, cintas, etiquetas, cajas, cartones, bandejas, dispositivos médicos, vendas, y fibras fundidas, libros, techos de betún, artículos de salud e higiene tales como pañales desechables, compresas de hospital, toallas sanitarias femeninas, y paños quirúrgicos.

El presente artículo puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

#### 15 **Definiciones**

Las cifras y los intervalos numéricos en la presente memoria son aproximados y, por lo tanto, pueden incluir valores fuera del intervalo, a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos (por ejemplo, "X a Y", o "X o más" o "Y o menos") incluyen todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, ambos incluidos, 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 una propiedad de composición, física u otra, como, por ejemplo, la temperatura, es de 100 a 1.000, por ende, todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., e intervalos secundarios, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., se enumeran expresamente. Para intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen números fraccionarios superiores a uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según corresponda. Para los intervalos que contienen números de un solo dígito inferior a diez (por ejemplo, de 1 a 5), una unidad se considera típicamente que sea 0,1. Para intervalos que contienen valores explícitos (por ejemplo, de 1 o 2, o 3 a 5, o 6, o 7) se incluye cualquier subintervalo entre cualquiera de los dos valores explícitos (por ejemplo, de 1 a 2; de 2 a 6; de 5 a 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).

30 A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o usado de costumbre en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de ensayo están actualizados en la fecha de presentación de esta divulgación.

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

35 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que los mismos se describan específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier descripción posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, con excepción de aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no estén específicamente descritos o enumerados.

45 El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca, por lo tanto, el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, en el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define a continuación.

50 El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye, por lo tanto, copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

#### **Métodos de ensayo**

Índice de fusión

El índice de fusión (MI o 12) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (190 °C; 2,16 kg). El resultado se indica en gramos/10 minutos.

Densidad

- 5 La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D-792. El resultado se indica en gamma (g) por centímetro cúbico, o g/cm<sup>3</sup>.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 10 Las mediciones de GPC convencionales se utilizan para determinar el peso molecular medio en peso (Mw) y medio en número (Mn) del polímero, y para determinar la MWD (= Mw/Mn). Las muestras se analizan con un instrumento GPC de alta temperatura (Polymer Laboratories, Inc. modelo PL220).

- 15 El procedimiento emplea el conocido método de calibración universal, basado en el concepto de volumen hidrodinámico, y la calibración se realiza utilizando patrones estrechos de poliestireno (PS), junto con cuatro columnas Mixed A de 20 µm (PLgel Mixed A de Agilent (anteriormente Polymer Laboratory Inc.)) trabajando a una temperatura de sistema de 140 °C. Las muestras se preparan a una concentración de "2 mg/ml" en un disolvente 1,2,4-triclorobenceno. El caudal es de 1,0 ml/min, y el tamaño de inyección es de 100 microlitros.

- 20 Como se describió, la determinación del peso molecular se deduce utilizando patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares equivalentes de polietileno se determinan utilizando los coeficientes de Mark-Houwink apropiados para el polietileno y el poliestireno (como lo describen Williams y Ward en *Journal of Polymer Science, Polymer Letters*, Vol. 6, (621) 1968) para derivar la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b.$$

En esta ecuación, a = 0,4316 y b = 1,0 (como lo describen Williams y Ward en *J. Polym. Sc., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)). Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizaron con el programa informático VISCOTEK TriSEC versión 3.0.

- 25 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 30 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para medir la cristalinidad en los polímeros (por ejemplo, polímeros a base de etileno (PE)). Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de polímero y se colocan en una bandeja de DSC. La tapa está prensada contra la bandeja para asegurar un ambiente cerrado. La bandeja de muestra se coloca en una celda de DSC y luego se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, a una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para polipropileno o "PP"). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min a -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta a continuación a una velocidad de 10 °C/min, hasta que se completa la fusión (segundo calor). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (Hf), determinado a partir de la segunda curva de calor, entre un calor teórico de fusión de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % de crist. = (Hf / 292 J/g) × 100 (para PE)).

A menos que se indique lo contrario, el punto o puntos de fusión (T<sub>m</sub>) de cada polímero se determina a partir de la segunda curva de calor (pico T<sub>m</sub>), y la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) se determina a partir de la primera curva de enfriamiento (pico T<sub>c</sub>).

- 40 Viscosidad del fundido

- 45 La viscosidad del fundido se determina mediante ASTM D3236, utilizando un viscosímetro DVII + de Brookfield Laboratories provisto de cámaras de muestra de aluminio desechables. En general, se utiliza un husillo SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 30 a 100.000 centipoises (cP). Si la viscosidad está fuera de este intervalo, se debe usar un husillo alternativo que sea adecuado para la viscosidad del polímero. Se emplea una cuchilla de corte para cortar muestras en piezas lo suficientemente pequeñas como para que quepan en la cámara de muestras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y 12,7 cm (5 pulgadas) de largo. El tubo desechable se carga con 8-9 gramos de polímero. La muestra se coloca en la cámara, que a su vez se introduce en un Brookfield Thermosel y se fija en su lugar con alicates de punta de aguja doblada. La cámara de muestras tiene una muesca en la parte inferior que encaja en la parte inferior del Brookfield Thermosel, para garantizar que la cámara no pueda girar cuando se inserte el husillo y gire. La muestra se calienta a la temperatura deseada (177 °C/350 °F). El aparato viscosímetro desciende y el husillo se sumerge en la cámara de muestras. El descenso continúa hasta que los soportes en el viscosímetro se alinean en el Thermosel. El viscosímetro se enciende, y se ajusta a una velocidad de cizalla que da lugar a una lectura de par de torsión en el intervalo de 40 a 70 por ciento. Las lecturas se toman cada minuto durante aproximadamente 15 minutos,

o hasta que los valores se estabilicen, y luego se registra la lectura final. Los resultados se indican en miliPascal-segundo o mPa-s.

Punto de reblandecimiento

5 El punto de reblandecimiento determinado por el ensayo de anillo y bola se mide utilizando un termosistema Mettler Toledo FP900 según la norma ASTM E28.

Estrés térmico

10 La resistencia al estrés térmico (estrés térmico) se mide de acuerdo con "*Suggested Test Method for Determining the Heat Stress Resistance of Hot Melt Adhesives*", método T-3006, preparado por the Institute of Packaging Professionals (IoPP). Para preparar una muestra, dos piezas (cupones) de cartón (cortadas en la dirección longitudinal de las ondas) que tienen las dimensiones de 5,08 cm (2 pulgadas) x 8,10 cm (3-3/16 pulgadas) y 5,08 cm (2 pulgadas) x 13,97 cm (5-1/2 pulgadas) se pegan aplicando 2,5 g/m (0,00014 lb/pulg.) de HMA con un equipo Olinger Bond Tester. El adhesivo se aplica perpendicular a las ondas en el centro de la pieza más corta y las piezas se pegan de tal manera que el adhesivo quede a 1,91 cm (3/4 pulg.) de un extremo de la pieza larga. Se hacen cinco réplicas para cada formulación. Las muestras se cargan en el portamuestras con el extremo de la pieza corta alineada con el borde del portamuestras. Las muestras se mantienen en su sitio fijando la placa ancha con turecas de mariposa. Se coloca un peso de 200 g a 10,01 cm (3,94 pulg.) de la unión. El peso se asegura colocando la pinza sobre el peso en un agujero hecho en la pieza larga. El portamuestras se coloca luego en un horno de convección a una temperatura fija durante 24 horas. Si al menos el 80% de las uniones no fallan, se considera por ende que la muestra tiene una resistencia térmica apta a la temperatura de ensayo. La temperatura del horno se varía hasta que se determina la resistencia máxima apta al estrés térmico. Para cada temperatura de ensayo deben utilizarse las muestras de piezas recién unidas. Los resultados se indican como temperatura de estrés térmico (°C).

Ensayo de flexibilidad con mandril (3 mm)

25 El ensayo de flexibilidad con mandril se realiza de acuerdo con el método de ensayo de flexión con mandril (ASTM D3111-99). Las tiras de ensayo miden 1 cm de ancho por 1,5 mm de espesor. Las tiras de ensayo de HMA se doblaron sobre un mandril (diámetro 3 mm). Usando una muestra nueva para cada ensayo, el ensayo se repite con mandriles de menor diámetro hasta que el adhesivo no se dobla. La flexibilidad del HMA es el diámetro más pequeño sobre el cual 4 de cada 5 muestras no se rompieron. Los ensayos se realizan a 0 °C y -18 °C. Los resultados se indican como porcentaje de valor de flexibilidad con mandril (%).

30 Temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT): la temperatura de fallo de adherencia por cizalla (SAFT) de cada muestra se midió de acuerdo con la norma ASTM D 4498 con un peso de 500 gramos en el modo de cizalla. Los ensayos se iniciaron a temperatura ambiente (25 °C/77 °F) y la temperatura del horno se elevó a una velocidad media de 0,5 °C/minuto. Se registra la temperatura a la cual falló la muestra.

35 Temperatura de fallo de adherencia por pelado (PAFT): la temperatura de fallo de adherencia por pelado (PAFT) se sometió a ensayo de acuerdo con la norma ASTM D 4498 con un peso de 100 gramos en el modo de pelado. Los ensayos se iniciaron a temperatura ambiente (25 °C/77 °F) y la temperatura se incrementó a una velocidad media de 0,5 °C/minuto.

40 Las muestras para los ensayos SAFT y PAFT se preparan utilizando dos hojas de papel Kraft de 18,14 kg (40 libras), cada una de aproximadamente 152 x 305 mm (6 x 12 pulgadas). En la hoja inferior, a lo largo y separadas por un espacio de 25 mm (1 pulg.), se adhieren de forma paralela dos tiras anchas de 45 o 51 mm (1,75 o 2 pulg.) de una cinta de un solo lado sensible a la presión, tal como la cinta adhesiva. La muestra de adhesivo que se analizará se calienta a 177 °C (350 °F) y se rocía de manera uniforme en el centro del espacio formado entre las tiras de cinta. Luego, antes de que el adhesivo espese se colocan dos varillas de vidrio, una de las cuales se coloca inmediatamente sobre las cintas y se calza a cada lado del espacio con una tira de la misma cinta seguida de la segunda varilla y (entre las dos varillas) la segunda hoja de papel, se desliza hacia abajo a lo largo de las hojas. Esto se hace de una manera tal que la primera varilla distribuye uniformemente el adhesivo en el espacio entre las tiras de cinta y la segunda varilla comprime uniformemente la segunda hoja sobre la parte superior del espacio y sobre las tiras de cinta. Por lo tanto, se crea una tira de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho de adhesivo de muestra, entre las dos tiras de cinta, y que une las hojas de papel. Las hojas así unidas se cortan transversalmente en tiras de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y una longitud de alrededor de 7,62 cm (3 pulgadas), teniendo cada tira una unión de muestra adhesiva de 25 x 25 mm (1 x 1 pulg.) en el centro. Las tiras se pueden emplear en el SAFT o PAFT, según se desee.

Algunas realizaciones de la presente divulgación se describirán ahora con detalle en los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

**1. Preparación de copolímero multibloque de etileno/α-olefina**

55 Preferiblemente, el procedimiento anterior toma la forma de un procedimiento en disolución continua para formar copolímeros de bloques, especialmente copolímeros multibloque, preferiblemente copolímeros multibloque lineales de

5 dos o más monómeros, más especialmente de etileno y una olefina o cicloolefina  $C_{3-20}$ , y lo más especialmente de etileno y una  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , que utilizan múltiples catalizadores que son incapaces de interconversión. Es decir, los catalizadores son químicamente distintos. En condiciones de polimerización en disolución continua, el procedimiento es idealmente adecuado para la polimerización de mezclas de monómeros en altas conversiones de monómeros. En estas condiciones de polimerización, la transferencia desde el agente transportador de cadena al catalizador se hace más ventajosa en comparación con el crecimiento de la cadena, y los copolímeros multibloque, especialmente los copolímeros multibloque lineales, se forman con gran eficacia.

10 Las polimerizaciones en disolución continua se llevan a cabo en un reactor de autoclave controlado por ordenador provisto de un agitador interno. El disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E disponible de ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrógeno (cuando se usa) se suministra a un reactor de 3,8 L provisto de una camisa para el control de la temperatura y un termopar interno. La alimentación de disolvente al reactor se mide mediante un controlador de flujo de masa. Una bomba de diafragma de velocidad variable controla el caudal de disolvente y la presión al reactor. En la descarga de la bomba, se toma una corriente lateral para proporcionar flujos de descarga para el catalizador y las líneas de inyección del cocatalizador 1 y el agitador del reactor. Estos flujos se miden con medidores de flujo másico Micro-Motion y se controlan mediante válvulas de control o mediante el ajuste manual de las válvulas de aguja. El disolvente restante se combina con 1-octeno, etileno e hidrógeno (cuando se usa) y se alimenta al reactor. Se utiliza un controlador de flujo másico para suministrar hidrógeno al reactor según sea necesario. La temperatura de la disolución de solvente/monómero se controla mediante el uso de un intercambiador de calor antes de ingresar al reactor. Esta corriente entra en el fondo del reactor. Las disoluciones de los componentes catalíticos se miden utilizando bombas y medidores de flujo másico y se combinan con el disolvente de lavado del catalizador y se introducen en la parte inferior del reactor. El reactor se hace funcionar lleno de líquido a 3,45 MPa (500 psig) con agitación vigorosa. El producto se retira a través de las tuberías de salida en la parte superior del reactor. Todas las tuberías de salida del reactor son trazadas al vapor y aisladas. La polimerización se detiene al agregar una pequeña cantidad de agua en la tubería de salida junto con los estabilizadores u otros aditivos, y al pasar la mezcla a través de un mezclador estático. La corriente de producto se calienta luego pasando a través de un intercambiador de calor antes de la desvolatilización. El producto polimérico se recupera por extrusión utilizando un extrusor desvolatilizante y un granulador enfriado por agua. Los detalles del procedimiento y los resultados se encuentran en la Tabla 2. Las propiedades del polímero se proporcionan en la Tabla 3A.

30

Tabla 2. Detalles del procedimiento para la preparación del polímero ilustrativo

Ej	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> kg/h	Disolv. kg/h	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T °C	Cat. A1 <sup>2</sup> ppm	Cat. A1 Flujo kg/h	Cat. B2 <sup>3</sup> ppm	B2 Flujo kg/h	DEZ Conc. ppm	DEZ Flujo kg/h	Cocat. Conc. ppm	Cocat. Flujo kg/h	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/ [DEZ] <sup>4</sup>	Veloc. poli. <sup>5</sup> kg/h	Conv. % <sup>6</sup>	Sólidos % %	Ef. <sup>7</sup>
OBC B	1,775	2,388	8,567	954,1	125	106,0	0,110	25,2	0,088	5142	0,182	561,6	0,248	4430	3,02	91,8	22,4	0,202

\* Comparativo, no es un ejemplo de la invención.

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min estándar

<sup>2</sup> [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropilfenil)(α-naftalen-2-dil(6-piridin-2-dil)metano)]hafnio dimetilo

<sup>3</sup> [η<sup>2</sup>-2,6-diisopropil-N-(2-metil-3-(octilimino)butan-2-il)bencenamida]trimetilhafnio

<sup>4</sup> Relación en moles en el reactor

<sup>5</sup> Velocidad de producción de polímero

<sup>6</sup> Porcentaje de conversión de etileno en el reactor

<sup>7</sup> Eficiencia, kg de polímero/g M en donde g M = g Hf + g Zr

2. Materiales

Los materiales utilizados en los presentes ejemplos y las muestras comparativas se proporcionan en las Tablas 3A, 3B, y 4 siguientes. Los polímeros se estabilizan típicamente con uno o más antioxidantes y/u otros estabilizantes.

5

Tabla 3A - Materiales de partida - Copolímero multibloque de etileno  $\alpha$ -olefina y copolímero multibloque de etileno/octeno

Muestra	Viscosidad Brookfield @ 177°C.	Densidad, g/cm <sup>3</sup>	C8 % en moles total	Mn	GPC Mw (g/mol)	Mw/Mn	NMR C8 blando % en moles	NMR C8 duro % en moles	Seg. blando % en peso	Seg. duro % en peso	T <sub>M</sub>	MI
Copolímero multibloque Etileno/octeno B	8.900	0,872	12,7	5.070	17.900	3,5	13	5	70	30	92 °C	1.000

Fuente - The Dow Chemical Company

Tabla 3B - Materiales de partida - Copolímero aleatorio de etileno  $\alpha$ -olefina

Muestra	Densidad, g/cm <sup>3</sup>	Viscosidad Brookfield @ 177°C (cP)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusión (J/g)	T <sub>M</sub> (°C)
AFFINITY® GA 1900	0,8714	7.873	19.500	9.020	2,2	57	67

10 AFFINITY® GA 1900 es un plastómero de poliolefina obtenido de The Dow Chemical Co., Midland, MI

Tabla 4 – Otros materiales de partida

Componente	Especificación	Fuente
Eastotac™ H100	Agente de pegajosidad – resina hidrocarbonada hidrogenada, que tiene color Gardner en fundido de 4 Viscosidad, Brookfield de 200 cP @ 190 °C Punto de reblandecimiento: 100 °C (ASTM E 28)	Eastman
BE Square™ 175	Cera microcristalina Punto de fusión de 84 °C Viscosidad @ 99 °C de 13 mPa-s	Baker-Hughes
Sasol C80	Cera de Fischer-Tropsch Punto de fusión de 80 °C	Sasol
Cera de parafina Producto n°. 32720-04	Cera de parafina Punto de fusión de 53-57 °C	Sigma-Aldrich

3. Preparación de formulaciones adhesivas

Los componentes de las Tablas 3A, 3B, y 4 se mezclan en las proporciones establecidas en la Tabla 5 a continuación.

5 Los componentes para el compuesto de HMA se pesan en una lata de aluminio (7,62 cm (3 pulg.) de diámetro x 15,24 cm (6 pulg.) de longitud) y se precalientan en un horno a 180 °C durante 1 hora. Luego, los componentes se mezclan adicionalmente en un bloque calentado con la lata a 180 °C bajo purga de nitrógeno durante 20 minutos utilizando un impulsor de estilo Paravisc a 100-150 rpm. La masa fundida se retira de la lata y se enfría hasta la temperatura ambiente.

4. Composiciones adhesivas de fusión en caliente

10 Las composiciones de adhesivo de fusión en caliente se muestran en la Tabla 5. Los ejemplos (Ej.) 1-2 contienen copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina B como componente polimérico. Las muestras comparativas (MC) A-C contienen AFFINITY GA 1900 como componente polimérico. El agente de pegajosidad es Eastotec H100 (H100). El componente de la cera es variado. Las propiedades para cada composición se proporcionan en la Tabla 5, a continuación.

Tabla 5

	Ej. 1	Ej. 2	MC - A	MC-B	MC-C
Copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina B	30	30			
GA1900			30	30	30
Agente de pegajosidad H100	42	42	42	42	42
C80			28		
BE 175	28			28	
Parafina		28			28
TOTAL (% en peso)	100	100	100	100	100
Viscosidad (cP)	1.673	1.184	1.040	1.450	1.018
Punto de reblandecimiento (°C)	85,1	82,6	86,2	78,2	75,2
PAFT (°C)	40,2	35,9	46,7	41,3	34,7
SAFT (°C)	74,9	72,5	75,1	68	64,5
Estrés térmico (°C)	40	37,5	37,5	< 35	< 35
Flexibilidad de mandril a 0 °C	100	100	100	100	0
Flexibilidad de mandril a (-18 °C)	100	100	0	60	0

15

5. Análisis

El solicitante descubrió que el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina de la presente invención permite el uso de ceras alternativas en la composición adhesiva de fusión en caliente. En particular, las presentes composiciones adhesivas de fusión en caliente pueden contener una cera de parafina o una cera microcristalina. La cera de parafina generalmente no se usa en adhesivos de fusión en caliente debido a la mala resistencia al calor. En una composición adhesiva de fusión en caliente típica, el componente polimérico proporciona la resistencia para la unión adhesiva, mientras que la cera reduce la viscosidad del sistema en general. Sin limitación por ninguna teoría en particular, se cree que el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina de la presente composición de HMA funciona, tanto como el componente polimérico como el componente de cera. Los segmentos duros (con un punto de fusión más alto en comparación con los segmentos blandos) del presente copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina proporcionan

20

25

resistencia al calor mientras que los segmentos blandos (con un punto de fusión más bajo en relación con los segmentos duros) proporcionan flexibilidad y adherencia.

5 La presente divulgación permite la preparación de una composición adhesiva de fusión en caliente que contiene cera de parafina de bajo coste, a la vez que la composición de HMA de la presente invención tiene simultáneamente las mismas propiedades o mejoradas en comparación con las composiciones de HMA producidas con ceras de Fischer-Tropsch más costosas. La presente divulgación proporciona a los formuladores de adhesivos más opciones en la selección de componentes para adhesivos de fusión en caliente.

10 Se pretende específicamente que la presente divulgación no se limite a las realizaciones e ilustraciones contenidas en la presente memoria, sino que incluya formas injertadas de aquellas realizaciones que incluyen porciones de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones que están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición adhesiva de fusión en caliente, que comprende:
  - a) un copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un peso molecular medio en peso (Mw) inferior a 20.000 g/mol, en donde el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina incluye segmentos duros y segmentos blandos, en donde los segmentos duros son bloques de unidades polimerizadas en las cuales el etileno está presente en una cantidad superior al 90 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero, y en donde los segmentos blandos son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido en comonomero (contenido en monómeros distintos del etileno) es superior al 5 por ciento en peso, con respecto al peso del polímero;
  - b) un agente de pegajosidad que tiene una temperatura de reblandecimiento de 90 °C a 150 °C; y
  - c) una cera.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende del 25 % en peso al 35 % en peso de segmentos duros y del 65 % en peso al 75 % en peso de segmentos blandos y los segmentos blandos comprenden del 10 % en moles al 15 % en moles de  $\alpha$ -olefina.
3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la  $\alpha$ -olefina es octeno y el copolímero multibloque de etileno/octeno tiene una densidad de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,89 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura de fusión, T<sub>m</sub>, de 80 °C a 100 °C.
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una viscosidad Brookfield a 177 °C de 500 centipoises a 10.000 centipoises.
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice de fusión de 100 g/10 min a 2.000 g/10 min.
6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende
  - a) del 15 % en peso al 50 % en peso de copolímero multibloque de etileno/ $\alpha$ -olefina;
  - b) del 25 % en peso al 60 % en peso de agente de pegajosidad; y
  - c) del 15 % en peso al 45 % en peso de cera seleccionada del grupo que consiste en cera de parafina, cera microcristalina y combinaciones de las mismas; y
 la composición tiene un valor de flexibilidad con mandril (a 0 °C) del 80 % al 100 % y un valor de flexibilidad con mandril (a -18 °C) del 80 % al 100 %, medido de acuerdo con la norma ASTM D 522.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la composición tiene una viscosidad de 500 centipoises a 10.000 centipoises.
8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6-7, en donde la composición tiene un punto de reblandecimiento de 75 °C a 95 °C.
9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en donde la composición tiene un valor de PAFT de 30 °C a 50 °C y un valor de SAFT de 65 °C a 85 °C.
10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde la composición tiene una temperatura de estrés térmico de 30 °C a 70 °C.
11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la cera es una cera de parafina.
12. Un artículo que comprende al menos un componente que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

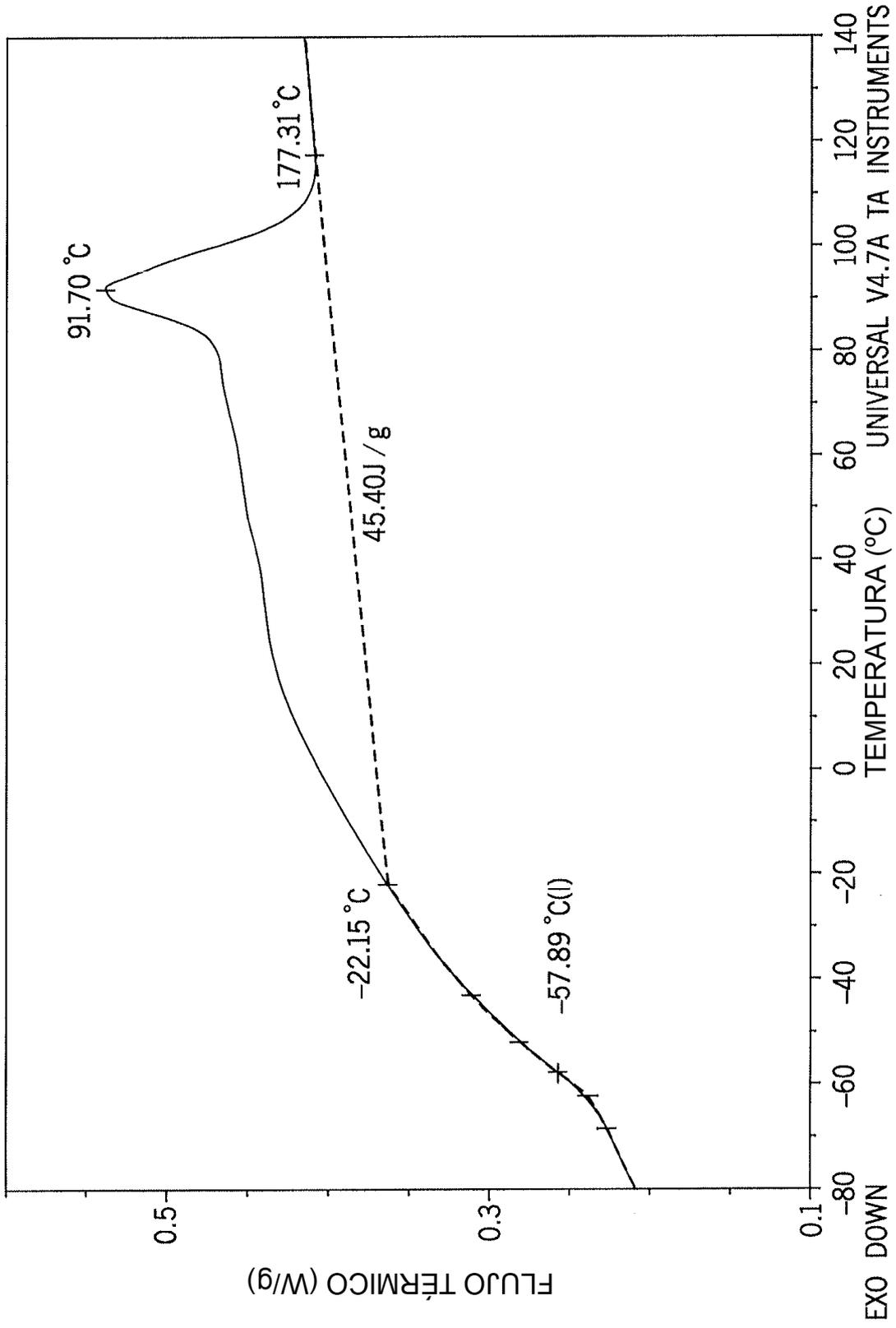


FIG. 1