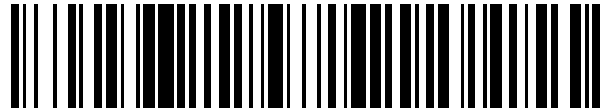


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 056**

51 Int. Cl.:

C09J 123/14 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.06.2017 PCT/US2017/035593**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17210507**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2017 E 17732270 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3464500**

54 Título: **Composición adhesiva**

30 Prioridad:
03.06.2016 US 201662345433 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2020

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:
**ZHANG-WATSON, LING y
JIN, YI**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 795 056 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

Composición adhesiva

Referencia a solicitudes relacionadas**Antecedentes**

5 Las composiciones para formulaciones convencionales de adhesivo de fusión en caliente (HMA) siguen una regla general que contiene 1/3 de polímero, 1/3 de adherente y 1/3 de cera. Una formulación de HMA que utiliza un polímero basado en propileno se puede formular para dar lugar a una formulación de HMA con suficiente rendimiento de adhesión, pero los polímeros basados en propileno son menos compatibles con las ceras basadas en etileno convencionales y las ceras Fischer-Tropsch, lo que a menudo resulta en un fallo de rendimiento de adhesión. Las formulaciones de HMA que usan polímeros basados en propileno incluyen convencionalmente una cera basada en propileno para superar los problemas de compatibilidad. Sin embargo, las ceras basadas en propileno son más caras que las ceras basadas en etileno convencionales 31 y típicamente dan como resultado tiempos de fraguado más prolongados. Se conocen composiciones de HMA que incluyen polímero basado en propileno y cera basada en etileno de alta densidad (es decir, al menos 0,950 g/cc). La alta densidad limita la selección de la cera basada en etileno que es adecuada para las composiciones de HMA. El documento WO 2012/149391 se refiere a una composición adhesiva de fusión en caliente basada en poliolefina. El documento WO 2010/138253 se refiere a composiciones adhesivas de poliolefina y al método de fabricación de las mismas. El documento WO 2014/046834 se refiere a composiciones adhesivas de polímeros basados en propileno y basados en etileno.

20 Existe la necesidad de una composición de HMA con un polímero basado en propileno y una cera basada en etileno de baja densidad, manteniendo al mismo tiempo propiedades de adhesión adecuadas y un tiempo de fraguado rápido compatible con aplicaciones de procesado en línea de alta velocidad.

Además, existe la necesidad de una composición de HMA con un polímero basado en propileno y una cera basada en etileno de baja densidad, que tenga una resistencia mejorada a altas temperaturas, propiedades de adhesión mejoradas, compatibilidad de sustrato mejorada y/o estabilidad térmica mejorada.

Sumario

La presente descripción proporciona una composición adecuada para aplicaciones adhesivas, y además para aplicaciones adhesivas de fusión en caliente.

30 La presente composición proporciona una composición. En una realización, se proporciona una composición adhesiva que incluye (A) un interpolímero basado en propileno que tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,900 g/cc; (B) una composición polimérica basada en etileno que tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 1.000 mPa·s; y (C) un adherente. La composición tiene una relación de distribución de peso molecular de 1,00 a 1,40, en donde la relación de distribución de peso molecular es la distribución de peso molecular del interpolímero basado en propileno del componente (A) en comparación con la distribución de peso molecular de la composición de polímero basado en etileno del componente (B). La composición tiene una relación de densidad de 0,93 a 1,30, en donde la relación de densidad es la densidad del interpolímero basado en propileno del componente (A) en comparación con la densidad de la composición de polímero basado en etileno del componente (B).

Definiciones

Cualquier referencia a la tabla periódica de elementos es la publicada por CRC Press, Inc., 1990-1991. La referencia a un grupo de elementos de la tabla es por medio de la nueva nomenclatura de grupos de numeración.

40 Para los fines de la práctica de patentes de los Estados Unidos, el contenido de cualquier patente, solicitud de patente o publicación referenciada se incorpora por referencia en su totalidad (o su versión estadounidense equivalente se incorpora por referencia) especialmente con respecto a la divulgación de definiciones (en la medida no inconsistente con ninguna definición específicamente proporcionada en la presente divulgación) y conocimiento general en la técnica.

45 Los intervalos numéricos divulgados en la presente memoria incluyen todos los valores a partir del, e incluyendo, valor inferior y superior. Para intervalos que contienen valores explícitos (por ejemplo, 1 o 2; o 3 a 5; o 6; o 7), se incluye cualquier subintervalo entre cualesquiera dos valores explícitos (por ejemplo, 1 a 2; 2 a 6; 5 a 7; 3 a 7; 5 a 6; etc.).

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta divulgación.

50 El término "composición" se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como a productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se divulga específicamente o no. Para evitar

cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Al contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delineado o listado. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como también en cualquier combinación. El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa.

Un "polímero" es un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca de este modo el término "homopolímero" (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, comprendiendo que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero", como define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, al polímero. También abarca todas las formas de copolímero, por ejemplo, aleatorio, bloque, etc. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativas de copolímero como se ha descrito anteriormente, preparado a partir de polimerización de etileno o propileno respectivamente y uno o más monómeros adicionales de α -olefina polimerizable. Se aprecia que, aunque a menudo se hace referencia a un polímero como "formado por" uno o más monómeros especificados, basado en un monómero o tipo de monómero especificado "que contiene" un contenido de monómero especificado, o similar, en el presente contexto se entiende que el término "monómero" se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a la especie no polimerizada. En general, se hace referencia en la presente memoria a polímeros basados en "unidades" que son la forma polimerizada de un monómero correspondiente.

Un "interpolímero" es un polímero preparado mediante polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero, por lo tanto, incluye 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.

Un "polímero basado en olefina" o "poliolefina" es un polímero que contiene igual o mayor que un 50 % en peso, o una cantidad mayoritaria de monómero de olefina polimerizada, por ejemplo, etileno o propileno, (basado en el peso del polímero) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Los ejemplos no limitantes de un polímero basado en olefina incluyen un polímero basado en etileno y un polímero basado en propileno.

Un "polímero basado en etileno" o "polímero de etileno" es un polímero que contiene igual o mayor que un 50 % en peso, o una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero, y, opcionalmente, puede comprender al menos uno comonómero.

Un "polímero basado en propileno" es un polímero que contiene igual o mayor que un 50 % en peso, o una cantidad mayoritaria de propileno polimerizado basado en el peso del polímero, y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

Un "interpolímero de etileno/ α -olefina" es un interpolímero que contiene una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y al menos una α -olefina.

Un "copolímero de etileno/ α -olefina" es un interpolímero que contiene más de un 50 % en peso, o una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del copolímero, y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómero.

Un "interpolímero basado en propileno" es un interpolímero que contiene, en forma polimerizada, igual o mayor que un 50 % en peso, o una cantidad mayoritaria de propileno, basado en el peso del interpolímero, y al menos un comonómero.

Un "interpolímero de propileno/ α -olefina" es un interpolímero que contiene, en forma polimerizada, igual o mayor que un 50 % en peso, o una cantidad mayoritaria de propileno, basado en el peso del interpolímero, y al menos una α -olefina.

Un "copolímero de propileno/ α -olefina" es un copolímero que contiene, en forma polimerizada, más de un 50 % en peso de propileno, basado en el peso del copolímero, y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómero.

Descripción detallada

La presente divulgación proporciona una composición adecuada para aplicaciones adhesivas de fusión en caliente. La composición incluye:

(A) un interpolímero basado en propileno que tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,900 g/cc;

(B) una composición polimérica basada en etileno que tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 1.000 mPa·s; y

(C) un adherente; y

(D) un antioxidante opcional, y

5 la composición tiene (i) una relación de distribución de peso molecular de 1,00 a 1,40, en donde la relación de distribución de peso molecular es la distribución de peso molecular del interpolímero basado en propileno del componente (A) en comparación con la distribución de peso molecular de la composición de polímero basado en etileno del componente (B); y (ii) una relación de densidad de 0,93 a 1,30, en donde la relación de densidad es la densidad del interpolímero basado en propileno del componente (A) en comparación con la densidad de la composición de polímero basado en etileno del componente (B).

10 En una realización, la composición es una composición adhesiva, o además una composición adhesiva de fusión en caliente (HMA). Una "composición adhesiva" es una mezcla de componentes que es capaz de unir sustratos de interés bajo aplicación de calor y/o presión. Un ejemplo no limitante de una composición adhesiva adecuada es una composición adhesiva de fusión en caliente (HMA). Una "composición adhesiva de fusión en caliente (HMA)" es una mezcla de componentes que es capaz de unir sustratos de interés bajo aplicación de calor, o más típicamente, aplicación de calor y presión. En una realización, la composición es una composición de HMA. Aunque la siguiente divulgación vaya destinada a composiciones de HMA, se comprende que la siguiente divulgación es aplicable a otras composiciones adhesivas, tales como composiciones adhesivas sensibles a la presión, por ejemplo.

A. Interpolímero basado en propileno

La presente composición incluye un interpolímero basado en propileno.

20 En una realización, el interpolímero basado en propileno está seleccionado entre un interpolímero de propileno/ α -olefina, o un copolímero de propileno/ α -olefina. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈. En una realización, el interpolímero basado en propileno está seleccionado entre un interpolímero de propileno/etileno, o un copolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero basado en propileno es un plastómero o elastómero basado en propileno (o "PBPE").

25 En una realización, el interpolímero basado en propileno contiene más de un 50 % en peso de unidades derivadas de propileno, o de un 51 % en peso, o un 55 % en peso, o un 60 % en peso, o un 65 % en peso a un 70 % en peso, o un 75 % en peso, o un 80 % en peso, o un 85 % en peso, o un 90 % en peso, o un 95 % en peso, o un 98 % en peso, o un 99 % en peso de unidades derivadas de propileno, basado en el peso de interpolímero basado en propileno.

30 En una realización, el interpolímero basado en propileno es un plastómero o elastómero basado en propileno. Un "plastómero o elastómero basado en propileno" (o "PBPE") es un copolímero de propileno/etileno e incluye al menos un 50 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y hasta un 10 % en peso de comonomero de etileno. En una realización, PBPE incluye un 1 % en peso, o un 3 % en peso, o un 4 % en peso, o un 5 % en peso a un 7 % en peso, o un 8 % en peso, o un 9 % en peso, o un 10 % en peso de comonomero de etileno. En una realización, el PBPE incluye un 50 % en peso, o un 60 % en peso, o un 70 % en peso, o un 80 % en peso, o un 90 % en peso, o un 91 % en peso, o un 92 % en peso, o un 93 % en peso a un 95 % en peso, o un 96 % en peso, o un 97 % en peso, o un 98 % en peso, o un 99 % en peso de comonomero de propileno. En una realización, el PBPE incluye más de un 50 % en peso de comonomero de propileno. En otra realización, el PBPE incluye a partir de un 90 % en peso, o un 91 % en peso, o un 92 % en peso, o un 93 % en peso, o un 94 % en peso hasta un 95 % en peso, o un 96 % en peso, o un 97 % en peso, o un 98 % en peso, o un 99 % en peso de unidades derivadas de propileno y a partir de un 1 % en peso, o un 2 % en peso, o un 3 % en peso, o un 4 % en peso, o un 5 % en peso a un 6 % en peso, o un 7 % en peso, o un 8 % en peso, o un 9 % en peso, o un 10 % en peso de unidades derivadas de etileno.

40 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una insaturación total por mol de propileno de un 0,010 %, o de un 0,015 % a un 0,025 %, o un 0,030 %. La insaturación total por mol de propileno se mide por medio de análisis de RMN ¹H, como se describe a continuación en la sección de métodos de ensayo. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno y α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.

50 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C a partir de 700 milipascal-segundo (mPa·s), u 800 mPa·s, o 900 mPa·s, o 1.000 mPa·s, o 1.500 mPa·s a 2.000 mPa·s, o 2.500 mPa·s, o 4.000 mPa·s, o 5.000 mPa·s, o 7.000 mPa·s, o 10.000 mPa·s. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 700 mPa·s a 5.000 mPa·s. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno y α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.

55 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una cristalinidad de un 1 % en peso, o un 10 % en peso, o un 15 % en peso, o un 20 % en peso a un 25 % en peso, o un 30 % en peso, o un 35 % en peso, o un 40 % en peso. En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una cristalinidad de un 10 a un 40 % en peso, o de un 20 a un 39 % en peso. En una realización, un PBPE que es un copolímero de propileno/etileno puede tener una

- 5 cristalinidad en el intervalo de un 10 a un 40 % en peso, o de un 20 a un 39 % en peso. La cristalinidad se mide por medio de un método DSC, como se describe a continuación en la sección de métodos de ensayo. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. El copolímero de propileno/etileno incluye unidades derivadas de propileno y unidades poliméricas derivadas de comonómero de etileno y α -olefina C₄-C₁₀ opcional. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno y α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 10 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un calor de fusión (H_f) de 40 J/g, o 45 J/g a 50 J/g, o 55 J/g, o 60 J/g, o 65 J/g, o 70 J/g, o 75 J/g, u 80 J/g. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 15 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una densidad de 0,850 g/cc, o 0,860 g/cc, o 0,865 g/cc, o 0,870 g/cc a 0,880 g/cc, o 0,885 g/cc, o 0,890 g/cc. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 20 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene una temperatura de fusión, T_m , de 85 °C, o 90 °C, o 95 °C, o 100 °C a 105 °C, o 110 °C, o 115 °C, o 120 °C. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 25 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un peso molecular promedio expresado en peso (M_w) de 20,000 g/mol, o 24,000 g/mol, o 30,000 g/mol a 35,000 g/mol, o 40,000 g/mol, o 48,000 g/mol, o 50,000 g/mol. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 30 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un M_w/M_n de 2,0, o 2,1, o 2,2, o 2,3 a 2,5, o 2,7, o 3,0, o 3,5, o 4,0. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 35 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un M_w/M_n de 2,00, o 2,05, o 2,10, o 2,15, o 2,20, o 2,25, o 2,30, o 2,35, o 2,40 a 2,50, o 2,55, o 2,60, o 2,65, o 2,70, o 2,75, o 2,80, o 2,85, o 2,90, o 2,95, o 3,00, o 3,10, o 3,20, o 3,30, o 3,40, o 3,50, o 3,60, o 3,70, o 3,80, o 3,90 o 4,00. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, y además un copolímero de propileno/ α -olefina, y además un PBPE. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, α -olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈.
- 40 1. Valor B
- 45 La expresión "valor B" es una medida de aleatoriedad y mide la distribución del propileno y comonómero a través de la cadena polimérica del interpolímero basado en propileno. Para un copolímero de propileno/etileno, el "valor B" es una medida de aleatoriedad y mide la distribución de propileno y etileno a través de la cadena polimérica del copolímero de propileno/etileno. Los valores B varían de 0 a 2. Cuanto mayor sea el valor B, más alterna es la distribución de etileno en el copolímero. Cuanto menor sea el valor B, mayor naturaleza en forma de bloques o asociaciones tiene la distribución de etileno en el copolímero de propileno/etileno.
- 50 En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un valor B de menos de 1,0, o menos de 0,99, o menos de 0,98, o menos de 0,97. En una realización, el interpolímero basado en propileno tiene un valor B de 0,90, o 0,92, o 0,93, o 0,94 a 0,95, o 0,96, o 0,97, o 0,98 o 0,99. En una realización adicional, el interpolímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina y un copolímero adicional de propileno/ α -olefina. Ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, olefinas C₄, C₅, C₆ y C₈ α -.
- 55 En una realización, el interpolímero basado en propileno es un PBPE con un valor B de Koenig de menos de 1,0, o menos de 0,99, o menos de 0,98, o menos de 0,97. Cuanto menor sea el valor B, mayor es la naturaleza en forma de bloques o asociaciones de la distribución de etileno en un copolímero de propileno/etileno de PBPE. Para los polímeros PBPE formados por un complejo metálico del Grupo IV de un catalizador de ariloxiéter polivalente, los valores B son inferiores a 1,0. En una realización, el PBPE tiene un valor B de 0,90, o 0,92, o 0,93, o 0,94 a 0,95, o 0,96, o 0,97, o 0,98 o 0,99. Por lo tanto, para PBPE formado por el complejo metálico del Grupo IV de un catalizador de ariloxiéter

polivalente, no solo la longitud del bloque de propileno es relativamente larga para un porcentaje dado de etileno, sino que está presente una cantidad sustancial de secuencias largas de tres o más inserciones secuenciales de etileno en el PBPE.

- 5 El valor B descrito por Koenig (*Spectroscopy of Polymers* (2ª ed. 1999) se calcula de la siguiente manera. B se define para un copolímero de propileno/etileno como:

$$B = \frac{f(EP + PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P},$$

- 10 donde $f(EP + PE)$ = suma de las fracciones de diada EP y PE; y F_E y F_P = fracción molar de etileno y propileno en el copolímero, respectivamente. La fracción de diada puede proceder de los datos de la tríada de acuerdo con: $f(EP + PE) = [EPE] + [EPP + PPE]/2 + [PEP] + [EEP + PEE]/2$. Los valores B se pueden calcular para otros copolímeros de manera análoga mediante asignación de las respectivas diadas de copolímero. Por ejemplo, el cálculo del valor B para un copolímero de propileno/1-octeno utiliza la siguiente ecuación:

$$B = \frac{f(OP + PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}.$$

- 15 En una realización, el interpolímero basado en propileno, y además el PBPE tienen una, alguna o todas las siguientes propiedades: (i) de un 90 % en peso a un 99 % en peso de unidades derivadas de propileno y de 10 % en peso a un 1 % en peso unidades derivadas de etileno; (ii) una tríada isotáctica (mm) medida por medio de RMN C^{13} mayor que 0,85; (iii) un valor B de Koenig de 0,90 a 0,99; (iv) un % molar total de propileno de insaturación de un 0,010 % a un 0,030 %; (v) una densidad de 0,850 g/cc a 0,890 g/cc; (vi) una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 700 mPa·s a 10.000 mPa·s; (vii) una temperatura de fusión, T_m de 85 °C a 120 °C; (viii) un calor de fusión (H_f) de 40 J/g a 80 J/g; (ix) una cristalinidad de un 1 % a un 40 %; (x) un M_w de 20,000 a 50,000 g/mol; y/o (xi) un M_w/M_n de 2,0 a 4,0.

- 20 En una realización, el interpolímero basado en propileno, y además el PBPE tienen una, alguna o todas las siguientes propiedades: (i) de un 93 % en peso a un 95 % en peso de unidades derivadas del propileno y de un 5 % en peso a un 7 % en peso unidades derivadas de etileno; (ii) una tríada isotáctica (mm) medida por medio de RNN ^{13}C mayor que 0,90; (iii) un valor B de Koenig de 0,90 a 0,96; (iv) un % molar total de propileno de insaturación de un 0,010 % a un 0,020 %; (v) una densidad de 0,870 g/cc a 0,890 g/cc; (vi) una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 700 mPa·s a 5.000 mPa·s; (vii) una temperatura de fusión, T_m de 90 °C a 110 °C; (viii) un calor de fusión (H_f) de 40 J/g a 70 J/g; (ix) una cristalinidad de un 20 % a un 40 %; (x) un M_w de 20,000 a 40,000 g/mol; y/o (xi) un M_w/M_n de 2,0 a 3,0.

2. Catalizador adecuado para el interpolímero basado en propileno

- 30 En una realización, el interpolímero basado en propileno, además el interpolímero de propileno/etileno, además el copolímero de propileno/etileno, y además de PBPE, están formados por un (i) catalizador que es un complejo metálico del Grupo IV de un ariloxiéter polivalente, (ii) un activador, y/o (iii) un cocatalizador. El catalizador es capaz de producir polímeros a partir de mezclas de monómeros que contienen propileno que tienen un peso molecular e isotacticidad extremadamente elevados, con eficiencias de catalizador de más de 0,5 g_{polímero}/ μg_{metal}, permitiendo el uso de un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular sin sacrificar la distribución del peso molecular. Se usa una cantidad suficiente de agente de transferencia de cadena para que tenga lugar una disminución sustancial de peso molecular (> 30 por ciento) en comparación con una polimerización comparativa sin el uso de agente de transferencia de cadena. Cuando el agente de transferencia de cadena es hidrógeno, se usa al menos un 0,01 por ciento en moles (basado en propileno), y un máximo de un 2 por ciento en moles. Ejemplos no limitantes de metales del Grupo IV adecuados incluyen titanio, circonio y hafnio. En una realización, el complejo metálico del Grupo IV es un ariloxiéter polivalente basado en hafnio. Un ejemplo no limitante de un complejo metálico adecuado del Grupo IV de un ariloxiéter polivalente incluye $[[2',2''-[1,3-propanodibis(oxi-κO)]bis-\{3-[9H-3,6-di-(1,1-dimetiletil)-carbazol-9-il]-5'-fluoro-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-[1,1'-bifenil]-2-olato-κO\}](2-)]dimetil hafnio$.

- 45 Los complejos metálicos se activan de varias maneras para producir compuestos catalíticos que tienen un sitio de coordinación vacante que coordinará, insertará y polimerizará monómeros polimerizables por adición, especialmente olefina(s). Para los fines de la presente memoria descriptiva de patente y reivindicaciones adjuntas, un "activador" o "cocatalizador" es cualquier compuesto o componente o método que pueda activar el complejo metálico de la manera anterior. Los ejemplos no limitantes de activadores adecuados incluyen ácidos de Lewis, activadores iónicos no coordinantes, activadores ionizantes, compuestos organometálicos y combinaciones de las sustancias anteriores capaces de convertir el complejo metálico neutro en una especie catalíticamente activa.

- 50 Los cocatalizadores ionizantes pueden contener un protón activo, o algún otro catión asociado a un anión del compuesto ionizante, pero no coordinado o solo coordinado de forma débil. Los ejemplos no limitantes incluyen sales que contienen cationes de amonio, especialmente las que contienen cationes de amonio sustituidos con trihidrocarbilo que contienen uno o dos grupos alquilo C_{10-40} , especialmente cationes metilbis(octodecil)-amonio- y metilbis(tetradecil)-amonio y un anión no coordinante, especialmente un anión tetraquis(perfluoro)arilborato,

especialmente tetraquis(pentafluorofenil)borato. El catión puede comprender una mezcla de grupos hidrocarbilo de diferentes longitudes. Por ejemplo, el catión de amonio protonado derivado de una amina de cadena larga disponible comercialmente que comprende una mezcla de dos grupos alquilo C₁₄, C₁₆ o C₁₈ y un grupo metilo. Dichas aminas están disponibles en Chemtura Corp., con el nombre comercial Kemamine™ T9701, y en Akzo Nobel con el nombre comercial Armeen™ M2HT. En una realización, el activador de sal de amonio es tetraquis(pentafluorofenil) borato de metil di(alquil C₁₄₋₂₀) amonio, tal como tetraquis(pentafluorofenil) borato de metil di(octadecil)amonio (MDB).

Otra clase adecuada de activadores organometálicos o cocatalizadores son los alumoxanos, también denominados alquilaluminoxanos. Los alumoxanos son activadores bien conocidos para su uso con compuestos catalizadores de tipo metaloceno para preparar catalizadores de polimerización por adición. Los ejemplos no limitantes incluyen alumoxanos que son alumoxanos modificados con ácido de Lewis, especialmente metilalumoxano modificado con tri alquil(C₃₋₆)aluminio, incluyendo metalumoxano modificado con tri(isobutil)aluminio (MMAO), disponible comercialmente como MMAO-3A, en Akzo Nobel, o metalumoxano modificado con tri(n-octil)aluminio, disponible comercialmente como MMAO-12 en Akzo Nobel.

La presente divulgación también contempla combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinación.

En una realización, el interpolímero basado en propileno, además el interpolímero de propileno/α-olefina, además el copolímero de propileno/α-olefina, y además PBPE se produce, tal y como se divulga en el Número de Solicitud Internacional PCT/US2015/046094, presentada el 20 de agosto de 2015 (publicada como Publicación Internacional N.º WO 2016/029006) o solicitud en trámite junto con la presente USSN 62/235,185 presentada el 30 de septiembre de 2015, cuyos contenidos completos se incorporan por referencia en la presente memoria en la medida en que el idioma no resulte incoherente con la presente solicitud. .

El interpolímero basado en propileno, y además el copolímero de propileno/a-olefina, y además el PBPE, están presentes en la composición en una cantidad de un 50 % en peso, o un 51 % en peso, o un 55 % en peso, o un 60 % en peso, o un 65 % en peso, o un 69 % en peso a un 70 % en peso, o un 71 % en peso, o un 75 % en peso, o un 80 % en peso, o un 85 % en peso, o un 90 % en peso. En una realización, PBPE está presente en la composición en una cantidad que es igual o mayor que un 50 % en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición.

El interpolímero basado en propileno, además el interpolímero de propileno/α-olefina, además el copolímero de propileno/α-olefina, y además PBPE, pueden comprender dos o más realizaciones descritas aquí.

B. Composición polimérica basada en etileno

La presente composición incluye una composición polimérica basada en etileno. La composición polimérica basada en etileno se puede usar para reducir la viscosidad en estado fundido de la composición de HMA. Una "composición polimérica basada en etileno" incluye un polímero basado en etileno o una mezcla de polímeros basados en etileno. La composición polimérica basada en etileno comprende una cantidad mayoritaria de unidades procedentes de etileno, basada en el peso de la composición polimérica basada en etileno. En una realización, la composición polimérica basada en etileno incluye de un 50 % en peso, o más de un 50 % en peso, o un 60 % en peso, o un 70 % en peso a un 75 % en peso, o un 80 % en peso, o un 90 % en peso, o un 95 % en peso o un 99 % en peso o un 100 % en peso, de unidades procedentes de etileno, basado en el peso de la composición polimérica basada en etileno. En una realización, la composición polimérica basada en etileno incluye de un 90 % en peso, o un 95 % en peso, o un 97 % en peso a un 99 % en peso, o un 100 % en peso de unidades procedentes de etileno, en base al peso de polímero basado en etileno. La composición polimérica basada en etileno puede incluir opcionalmente aditivos tales como un antioxidante. En una realización, la composición polimérica basada en etileno está compuesta únicamente por polímero basado en etileno y excluye aditivos. Los ejemplos no limitantes de composiciones poliméricas basadas en etileno adecuadas incluyen homopolímero de etileno, interpolímero basado en etileno y combinaciones de los mismos.

La composición polimérica basada en etileno excluye cera microcristalina (es decir, subproducto de poli(cera de etileno), cera de Fischer-Tropsch y cera de Fischer-Tropsch oxidada. El polímero basado en etileno es estructuralmente distinto de la cera microcristalina porque la cera microcristalina tiene una densidad más baja y más ramificación que el polímero basado en etileno. El polímero basado en etileno es estructuralmente distinto de la cera de Fischer-Tropsch porque la cera de Fischer-Tropsch es más lineal (es decir, tiene menos ramificación) que el polímero basado en etileno.

La composición polimérica basada en etileno puede o no estar funcionalizada. En una realización, la composición polimérica basada en etileno no está funcionalizada.

La composición polimérica basada en etileno puede estar oxidada o no para crear polaridad. La oxidación inserta una molécula de oxígeno en la estructura de la composición polimérica basada en etileno, que puede estar en forma de carbonilo, por ejemplo. En una realización, la composición polimérica basada en etileno no está oxidada.

El homopolímero de etileno se produce por medio de la polimerización de catalizador Ziegler-Natta o polimerización de catalizador de metaloceno, generando un polímero basado en etileno catalizado por Ziegler-Natta o un polímero basado en etileno catalizado por metaloceno, respectivamente. En una realización, el polímero basado en etileno es

un homopolímero de polietileno de baja densidad.

El interpolímero basado en etileno está seleccionado entre un interpolímero de etileno/ α -olefina, o un copolímero de etileno/ α -olefina. Los ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, α -olefinas C₃, C₄, C₅, C₆ y C₈.

5 La composición polimérica basada en etileno tiene una densidad de 0,880 g/cc, o 0,885 g/cc, o 0,890 g/cc, o 0,895 g/cc, o 0,900 g/cc, o 0,905 g/cc, o 0,910 g/cc a 0,915 g/cc, o 0,920 g/cc, o 0,925 g/cc, o 0,930 g/cc.

10 La composición polimérica basada en etileno tiene una viscosidad de fusión a 140 °C de 10 mPa·s, o 30 mPa·s a 50 mPa·s, 100 mPa·s, o 180 mPa·s, o 200 mPa·s, o 250 mPa·s, o 300 mPa·s, o 350 mPa·s, o 400 mPa·s, o 450 mPa·s, o 475 mPa·s, o 500 mPa·s, o 550 mPa·s, o 600 mPa·s, o 700 mPa·s, o 800 mPa·s, o 900 mPa·s, o 1.000 mPa·s. En una realización adicional, la composición polimérica basada en etileno tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 20 mPa·s a 450 mPa·s.

La composición polimérica basada en etileno tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) mayor que 1,25, o 1,30, o 1,35, o 1,40, o 1,45, o 1,50, o 1,60, o 1,70, o 1,75, o 1,80, o 1,85, o 1,90 a 1,94, o 1,95, o 1,96, o 1,99, o 2,00, o 2,10, o 2,50, o 2,60, o 2,70, o 2,80, o 2,90, o 3,00. En una realización adicional, la composición polimérica basada en etileno tiene una distribución de peso molecular de 1,80 a 1,96.

15 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un peso molecular promedio expresado en peso (Mw) de 800 g/mol, o 1.000 g/mol, o 2.000 g/mol, o 3.000 g/mol, o 4.000 g/mol, o 5.000 g/mol, o 6.000 g/mol a 7.000 g/mol, u 8.000 g/mol, o 9.000 g/mol, o 10.000 g/mol.

20 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un peso molecular promedio expresado en número (Mn) de 270 g/mol, o 300 g/mol, o 350 g/mol, o 400 g/mol, o 450 g/mol, o 500 g/mol, o 550 g/mol, o 600 g/mol, o 650 g/mol, o 700 g/mol, o 800 g/mol, o 900 g/mol, o 1.000 g/mol, o 1.200 g/mol, o 1.500 g/mol, o 2.000 g/mol, o 2.100 g/mol, o 2.500 g/mol, o 3.000 g/mol, o 3.300 g/mol a 3.500 g/mol, o 4.000 g/mol, o 5.000 g/mol, o 6.000 g/mol, o 7.000 g/mol, o 8.000 g/mol.

25 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un peso molecular promedio Z (Mz) de 1.000 g/mol, o 2.000 g/mol, o 3.000 g/mol, o 3.500 g/mol, o 4.000 g/mol, o 5.000 g/mol, o 6.000 g/mol a 7.000 g/mol, u 8.000 g/mol, o 9.000 g/mol, o 10.000 g/mol, o 11.000 g/mol. El "peso molecular promedio Z" (Mz) es la masa molar promedio del tercer momento.

30 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un porcentaje molar total de insaturación por cada 1000 enlaces de carbono que es de un 0,001 %, o un 0,005 %, o un 0,010 %, o un 0,050 %, o un 0,100 %, o un 0,200 %, o un 0,300 %, o un 0,400 %, o un 0,500 %, o un 0,600 %, o un 0,700 %, o un 0,800 %, o un 0,900 % a un 1.000 %, o un 1.050 %, o un 1.100 %, o un 1.200 %, o un 1.300 %, o un 1.400 %, o un 1.500 %, o un 1.600 %, o un 1.700 %, o un 1.800 %, o un 1.900 %, o un 1.950 %, o un 2.000 %. En otra realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un porcentaje molar total de insaturación por cada 1000 enlaces de carbono que es inferior a un 2.000 %, o inferior a un 1.500 %, o inferior a un 2.000 %.

35 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene un punto de goteo de 80 °C, o 85 °C, o 90 °C, o 95 °C, o 100 °C a 105 °C, o 110 °C, o 113 °C, o 115 °C, o 120 °C, o 125 °C, o 130 °C, o 135 °C, o 140 °C, o 145 °, o 150 °C.

40 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene una, alguna o todas las siguientes propiedades: (i) una densidad de 0,880 g/cc a 0,930 g/cc; (ii) una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 1.000 mPa·s; (iii) una distribución de peso molecular de más de 1,25 a 3,00; (iv) un peso molecular promedio expresado en peso (Mw) de 800 g/mol a 10.000 g/mol; (v) un peso molecular promedio expresado en número (Mn) de 270 g/mol a 8.000 g/mol; (vi) un peso molecular promedio Z (Mz) de 1.000 g/mol a 11.000 g/mol; (vii) un punto de goteo de 80 °C a 150 °C; y/o (viii) un porcentaje molar total de insaturación por cada 1.000 enlaces de carbono de un 0,001 % a un 2.000 %.

45 En una realización, la composición polimérica basada en etileno tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades: (i) una densidad de 0,880 g/cc a 0,930 g/cc; (ii) una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 30 mPa·s a 500 mPa·s; (iii) una distribución de peso molecular de 1,80 a 2,00; (iv) un peso molecular promedio expresado en peso (Mw) de 2.000 g/mol a 7.000 g/mol; (v) un peso molecular promedio expresado en número (Mn) de 1.000 g/mol a 4.000 g/mol; (vi) un peso molecular promedio Z (Mz) de 3.000 g/mol a 10.000 g/mol; (vii) un punto de goteo de 90 °C a 115 °C; y/o (viii) un porcentaje molar total de insaturación por cada 1.000 enlaces de carbono de un 0,380 % a 1,999 %.

50 Ejemplos no limitantes de composiciones adecuadas poliméricas basadas en etileno incluyen homopolímeros de polietileno de baja densidad A-C™ 8, A-C™ 617 y A-C™ 1702, disponibles de Honeywell.

La composición polimérica basada en etileno está presente en la composición en una cantidad de un 1 % en peso, o un 2 % en peso, o un 5 % en peso, o un 7 % en peso, o un 9 % en peso a un 10 % en peso, o un 11 % en peso, o un 15 % en peso, o un 20 % en peso, o un 30 % en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición.

La composición polimérica basada en etileno puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

C. Adherente

5 La presente composición incluye un adherente. El adherente tiene una temperatura de reblandecimiento de anillo y bola (medida de acuerdo con 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 adherente puede modificar las propiedades de la composición, tales como propiedades viscoelásticas (por ejemplo, tan delta), propiedades reológicas (por ejemplo, viscosidad), adherencia (por ejemplo, capacidad de adhesión), sensibilidad a la presión y propiedades de humectación. En algunas realizaciones, el adherente se usa para mejorar la adherencia de la composición. En otras realizaciones, el adherente se usa para reducir la viscosidad de la composición. En realizaciones particulares, el adherente se usa para humedecer superficies adherentes y/o mejorar la adhesión a las superficies adherentes.

15 Los adherentes adecuados para las composiciones divulgadas en la presente memoria pueden ser sólidos, semisólidos o líquidos a temperatura ambiente. Los ejemplos no limitantes de adherentes adecuados incluyen (1) colofonias naturales y modificadas (por ejemplo, colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de aceite de sebo, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada); (2) ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas (por ejemplo, éster de glicerol de colofonia madera pálida, éster de glicerol de colofonia hidrogenada, éster de glicerol de colofonia polimerizada, éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada y éster de pentaeritritol de colofonia con modificación fenólica); (3) copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales (por ejemplo, estireno/terpeno y alfa metilestireno/terpeno); (4) poli(resinas de terpenos) y poli(resinas de terpeno hidrogenado); (5) resinas de terpeno con modificación fenólica y derivados hidrogenados de las mismas (por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación, en 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 hidrocarburo aromático y sus derivados hidrogenados; (8) resinas de hidrocarburo alifático o cicloalifático aromático modificado y sus derivados hidrogenados; y combinaciones de los mismos.

25 En una realización, el adherente 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 adherentes. Estas resinas adherentes tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de 70 °C, o 100 °C a 130 °C, o 150 °C, y típicamente tienen una viscosidad en estado fundido, a 190 °C, medida con un viscosímetro de Brookfield, de 1 mPa·s, o 100 mPa·s, o 500 mPa·s a 1.000 mPa·s, o 1.500 mPa·s, o 2.000 mPa·s. También están disponibles con diferentes niveles de hidrogenación o saturación, que es otro término comúnmente utilizado. Los ejemplos no limitantes de resinas adherentes adecuadas incluyen Eastotac™ H-100, H-115 y H-130 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tennessee, que son resinas de hidrocarburo de petróleo cicloalifático parcialmente hidrogenado con puntos de reblandecimiento de 100 °C, 115 °C y 130 °C, respectivamente. Éstas se encuentran disponibles en las calidades E, R, L y W, lo que indica diferentes niveles de hidrogenación, siendo E el menos hidrogenado y W el más hidrogenado. La calidad E tiene un número de bromo de 15, la calidad R un número de bromo de 5, la calidad L un número de bromo de 3 y la calidad W un número de bromo de 1. Eastotac™ H-142R de Eastman Chemical Co. tiene un punto de reblandecimiento de 140 °C. Otros ejemplos no limitantes de resinas adherentes adecuadas incluyen Escorez™ 5300, 5400 y 5637, resinas de hidrocarburo de petróleo alifático parcialmente hidrogenado y Escorez™ 5600, una resina de hidrocarburo de petróleo modificado aromático parcialmente hidrogenado, todos disponibles en Exxon Chemical Co. en Houston, Texas; Wingtack™ Extra, que es una resina de hidrocarburo de petróleo aromático alifático disponible de Goodyear Chemical Co. en Akron, Ohio; Hercolite™ 2100, una resina de hidrocarburo de petróleo cicloalifático parcialmente hidrogenado disponible en Hercules, Inc. en Wilmington, Del.; resinas de hidrocarburo Norsolene™ de Cray Valley; y resinas de hidrocarburo hidrogenado de agua blanca Arkon™ disponibles en Arakawa Europe GmbH.

35 En una realización, el adherente incluye resinas de hidrocarburo alifático tales como resinas resultantes de la polimerización de monómeros que consisten en olefinas y diolefinas (por ejemplo, Escorez™ 1310LC, Escorez™ 2596 de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Tex. o PICCOTAC™ 1095, PICCOTAC™ 9095 de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee) y los derivados hidrogenados de las mismas; resinas de hidrocarburo de petróleo alicíclico y sus derivados hidrogenados (por ejemplo, las series Escorez™ 5300 y 5400 de ExxonMobil Chemical Company; resinas EASTOTAC™ de Eastman Chemical Company). En algunas realizaciones, los adhesivos incluyen resinas de hidrocarburos cíclicos hidrogenados (por ejemplo, resinas REGALREZ™ y REGALITE™ de Eastman Chemical Company).

45 En una realización, el adherente es un adherente basado en colofonia seleccionado entre un éster de glicerol parcialmente hidrogenado, un éster de pentaeritritol completamente hidrogenado, un éster de glicerol completamente hidrogenado, un éster no hidrogenado con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 30 °C, o 35 °C, o 40 °C a 45 °C o 50 °C, y combinaciones de los mismos.

55 En una realización, el adherente es una resina de hidrocarburo hidrogenado alifático. En una realización adicional, el adherente de hidrocarburo hidrogenado alifático es un adherente basado en ciclopentadieno hidrogenado. En una realización adicional, el adherente de hidrocarburo hidrogenado alifático es un adherente basado en ciclopentadieno

hidrogenado con un punto de reblandecimiento de anillo y bola de 115 °C y una viscosidad de fusión a 190 °C de 400 mPa·s, disponible comercialmente con el nombre comercial Eastotac™ H-115W (disponible en Eastman Chemical).

5 El adherente está presente en la composición en una cantidad de un 1 % en peso, o un 5 % en peso, o un 9 % en peso, o un 10 % en peso, o un 15 % en peso, o un 19 % en peso a un 20 % en peso, o un 21 % en peso, o un 23 % en peso, o un 25 % en peso, o un 30 % en peso, o un 35 % en peso, o un 40 % en peso, o un 45 % en peso, o un 49 % en peso. En una realización adicional, el adherente está presente en la composición en una cantidad que es inferior a un 50 % en peso. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición.

El adherente puede comprender dos o más realizaciones divulgadas en la presente memoria.

D. Aditivos

10 La presente composición puede incluir uno o más aditivos. Ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen plastificantes, aceites tales como aceites minerales, estabilizador, antioxidantes, pigmentos, colorantes, aditivos anti-
15 formación de bloques, aditivos poliméricos, desespumantes, conservantes, espesantes, modificadores de reología, humectantes, materiales de relleno, disolventes, agentes de nucleación, tensioactivos, agentes quelantes, agentes gelificantes, coadyuvantes de procesado, agentes de reticulación, agentes neutralizantes, retardantes de llama, agentes fluorescentes, agentes de compatibilidad, agentes antimicrobianos y agua.

En una realización, la composición incluye aditivos poliméricos. Ejemplos no limitantes de aditivos poliméricos adecuados incluyen copolímero de bloques estirénico tal como los disponibles en Kraton con el nombre comercial de polímeros KRATON™; copolímero de etileno/α-olefina como los disponibles en The Dow Chemical Company con el nombre comercial ENGAGE™; terpolímeros de etileno/α-olefina, tales como un polímero basado en etileno que
20 contiene dos tipos de α-olefinas; y combinaciones de los mismos.

En una realización, la composición incluye un antioxidante. El antioxidante protege la composición frente a la degradación causada por la reacción con oxígeno, inducida por elementos tales como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas, tales como la resina adherente. Los antioxidantes adecuados incluyen fenoles con impedimento estérico de alto peso molecular y fenoles multifuncionales tales como fenol que contiene azufre y fósforo.
25 Los fenoles con impedimento estérico representativos incluyen; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetraquis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo; n-octadecil-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'-metilenbis(2,6-terc-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-tercbutilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis (n-octiltio)-1,3,5 triazina; 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de di-n-octiltio)etilo; y hexa[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de sorbitol].

30 Dichos antioxidantes están disponibles comercialmente en Ciba Specialty Chemicals e incluyen Irganox™ 565, 1010, 1076 y 1726, que son fenoles con impedimento estérico. Estos son antioxidantes primarios que actúan como agentes de neutralización de radicales y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes como los antioxidantes de fosfito como Irgafos™ 168, disponible de Ciba Specialty Chemicals. Los catalizadores de fosfito se consideran catalizadores secundarios y generalmente no se usan solos. Estos se utilizan principalmente como agentes de
35 descomposición de peróxido. Otros catalizadores disponibles son Cyanox™ LTDP, disponible en Cytec Industries, y Ethanox™ 330, disponible en Albemarle Corp. Muchos de estos antioxidantes están disponibles para usarse solos o en combinación con otros antioxidantes.

En una realización, la composición contiene de un 0,1 % en peso, o un 0,2 % en peso, o un 0,3 % en peso, o un 0,4 % en peso a un 0,5 % en peso, o un 0,6 % en peso, o un 0,7 % en peso, o un 0,8 % en peso, o un 1,0 % en peso, o un
40 2,0 % en peso, o un 2,5 % en peso, o un 3,0 % en peso de aditivo, basado en el peso total de la composición.

En una realización, la composición contiene de un 0,1 % en peso, o un 0,2 % en peso, o un 0,3 % en peso, o un 0,4 % en peso a un 0,5 % en peso, o un 0,6 % en peso, o un 0,7 % en peso, o un 0,8 % en peso, o un 1,0 % en peso, o un
2,0 % en peso, o un 2,5 % en peso, o un 3,0 % en peso de antioxidante, basado en el peso total de la composición.

El aditivo puede comprender dos o más realizaciones divulgadas en la presente memoria.

45 E. Composición

En una realización, la composición incluye: (A) igual o más de un 50 % en peso de interpolímero basado en propileno, tal como PBPE, que tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,900 g/cc; (B) una composición polimérica basada en etileno que tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 1.000 mPa·s; y (C) un adherente; y (D) antioxidante
50 opcional, y la composición tiene una relación de distribución de peso molecular de 1,00 a 1,40; y una relación de densidad de 0,93 a 1,30.

El interpolímero basado en propileno, la composición polimérica basada en etileno, el adherente y el antioxidante pueden ser cualquier interpolímero basado en propileno respectivo, composición polimérica basada en etileno, adherente y antioxidante divulgados en la presente memoria.

En una realización, la cantidad combinada de (A) interpolímero basado en propileno, (B) polímero basado en etileno

ES 2 795 056 T3

y (C) adherente es igual a un 95 % en peso, o un 97 % en peso a un 98 % en peso, o un 99 % en peso, o un 100 % en peso de la composición.

En una realización, la relación en peso de (A) interpolímero basado en propileno con respecto a (B) polímero basado en etileno es de 2,00, o 3,00, o 4,00, o 5,00, o 6,00 a 7,00, o 8,00, o 9,00, o 10,00.

- 5 En una realización, la composición tiene una viscosidad en estado fundido, a 177 °C, de 300 mPa·s, o 350 mPa·s, o 400 mPa·s, o 500 mPa·s, o 600 mPa·s, o 700 mPa·s, o 800 mPa·s, o 850 mPa·s, o 900 mPa·s, o 1.000 mPa·s, o 1.200 mPa·s, o 1.400 mPa·s hasta 1.500 mPa·s, o 1.600 mPa·s, o 1.800 mPa·s, o 2.000 mPa·s, o 2.500 mPa·s, o 3.000 mPa·s, o 3.500 mPa·s, o 4.000 mPa·s.

- 10 En una realización, la composición tiene desgarro de fibra mayor que un 50 %, o mayor que un 55 %, o mayor que un 60 %, o mayor que un 70 %, o mayor que un 75 %, o mayor que un 80 %, o mayor que un 85 %, o mayor de un 90 % a un 100 %) a una temperatura de -40 °C a 60 °C. El elevado desgarro de fibra es especialmente ventajoso para las composiciones de HMA utilizadas en la industria de embalaje porque, durante el transporte y el almacenamiento de un paquete, éste se expone regularmente a temperaturas extremas (tan bajas como -40 °C y tan altas como 60 °C). Las composiciones adhesivas utilizadas en paquetes, como cajas o cartones, deben mantener una adhesión suficiente en todo el intervalo de temperaturas extremas (-40 °C a 60 °C).

En una realización, la composición tiene un desgarro de fibra tras el curado durante 24 horas a 177 °C de más de un 50 %, o más de un 55 %, o más de un 60 %, o más de un 70 %, o más de un 75 %, o más de un 80 %, o más de un 85 %, o más de un 90 % a un 100 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C.

- 20 En una realización, la composición tiene una temperatura de fallo de adhesión por despegado (PAFT) de 40 °C, o 45 °C, o 50 °C, o 55 °C, o 60 °C, o 65 °C a 70 °C, o 75 °C u 80 °C. En una realización, la composición tiene una temperatura de fallo de adhesión por despegado (PAFT) mayor o igual que 45 °C, o mayor o igual que 55 °C, o mayor o igual que 60 °C.

- 25 En una realización, la composición tiene un tiempo de fraguado de 0,5 segundos, o 1,0 segundos, o 1,5 segundos, o 2,0 segundos a 3,0 segundos, o 3,5 segundos, o 4,0 segundos, o 4,5 segundos, o 4,9 segundos, o 5,0 segundos, o 6,0 segundos, o 7,0 segundos, o 8,0 segundos, o 9,0 segundos, o 9,5 segundos, o 9,9 segundos, o 10,0 segundos.

En una realización, la composición tiene un tiempo de apertura de 20 segundos, o 2,5 segundos, o 27 segundos, o 30 segundos, o 35 segundos, o 37 segundos, o 39 segundos a 40 segundos, o 45 segundos, o 50 segundos, o 60 segundos. En una realización adicional, la composición tiene un tiempo de apertura igual o mayor que 20 segundos.

- 30 En una realización, la relación de la densidad del interpolímero basado en propileno con respecto a la densidad de la composición de polímero basada en etileno (la "relación de densidad") es de 0,90, 0,91, 0,92, 0,93, 0,94 o 0,95 a 0,96, o 0,97, o 0,98, o 0,99, o 1,00, o 1,01, o 1,02, o 1,03, o 1,04, o 1,05, o 1,06, o 1,07, o 1,08, o 1,09, o 1,10, o 1,20, o 1,30 La relación de densidad se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de Densidad} = \frac{\text{densidad del interpolímero basado en propileno}}{\text{densidad de la composición polimérica basada en etileno}}$$

- 35 En una realización, la relación de distribución de peso molecular (Mw/Mn) del interpolímero basado en propileno con respecto a distribución de peso molecular de la composición polimérica basada en etileno (la "relación de distribución de peso molecular" o la "relación MWDp/MWDe ") es de 1,00, o 1,10, o 1,15, o 1,16 a 1,17, o 1,18, o 1,19, o 1,20, o 1,21, o 1,22, o 1,23, o 1,24, o 1,25, o 1,26, o 1,27, o 1,28, o 1,29, o 1,30, o 1,35, o 1,40. La relación MWDp/MWDe se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Relación MWDp/MWDe} = \frac{\text{Mw/Mn del interpolímero basado en propileno}}{\text{Mw/Mn de la composición polimérica basada en etileno}}$$

- 40 En una realización, la composición tiene una relación de densidad de 0,90, 0,93, o 0,95 a 1,1, o 1,30 y una relación MWDp/MWDe de 1,00, o 1,10 a 1,30, o 1,40.

- 45 En una realización, la composición tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 300 mPa·s a 4.000 mPa·s; un desgarro de fibra mayor que un 50 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C; un desgarro de fibra tras curado durante 24 horas a 177 °C mayor que un 50 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C; un PAFT de 40 °C a 80 °C; un tiempo de fraguado menor o igual a 10 segundos; un tiempo de apertura igual o mayor que 20 segundos; una relación de densidad de 0,90 o 0,93 a 1,30; y/o una relación MWDp/MWDe de 1,00 a 1,40.

- 50 Sin pretender estar sometido a teoría particular alguna, los solicitantes creen que una composición polimérica basada en etileno con una densidad de 0,880 g/cc a 0,930 g/cc y una distribución de peso molecular amplia (de más de 1,25 a 3,00) tiene como resultado una compatibilidad mejorada entre el interpolímero basado en propileno y la composición polimérica basada en etileno. La inesperada compatibilidad del interpolímero basado en propileno, y además el PBPE, y la composición polimérica basada en etileno que tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10-1.000 mPa·s,

ES 2 795 056 T3

- la composición que tiene una relación MWDp/MWDe de 1,00 a 1,40 y una relación de densidad de 0,93 a 1,30, se ejemplifica por medio de la composición que muestra un rendimiento adhesivo suficiente (desgarro de fibra mayor que un 50 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C), así como un tiempo de apertura mayor que 20 segundos y un tiempo de fraguado menor que 10 segundos. Los solicitantes creen que una MWDp/MWDe de 1,00 a 1,40, y además una
- 5 distribución más amplia de peso molecular del polímero basado en etileno, tiene como resultado una distribución homogénea mejorada del polímero basado en etileno en el interpolímero basado en propileno.
- La composición se prepara mezclando los componentes en estado fundido a una temperatura de 170 °C a 190 °C, o de 170 °C a 180 °C para formar una mezcla homogénea.
- En una realización, la composición es una composición adhesiva, y además una composición adhesiva de fusión en
- 10 caliente (HMA), que incluye:
- (A) de un 50 % en peso a un 90 % en peso de polímero basado en propileno, tal como PBPE, que tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,900 g/cc;
- (B) de un 1 % en peso a un 30 % en peso de composición polimérica basada en etileno que tiene: (i) una densidad de
- 15 0,880 g/cc a 0,930 g/cc; (ii) una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 1.000 mPa·s; y (iii) una distribución de peso molecular de más de 1,25 a 3,0;
- (C) de un 1 % en peso a un 49 % en peso de adherente; y
- (D) de un 0 % en peso, o un 0,1 % en peso a un 3,0 % en peso de antioxidante,
- en donde la cantidad combinada de (A) interpolímero basado en propileno, (B) polímero basado en etileno y (C) adherente es igual a al menos un 95 % en peso de la composición; la composición tiene una relación de densidad de
- 20 0,90 o 0,93 a 1,30 y una relación MWDp/MWDe de 1,00 a 1,40; y la composición tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:
- (i) una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 300 mPa·s a 4.000 mPa·s;
- (ii) un desgarro de fibra de más de un 50 % a un 100 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C;
- (iii) un desgarro de fibra tras el curado durante 24 horas a 177 °C de más de un 50 % a un 100 % a una temperatura
- 25 de -40 °C a 60 °C;
- (iv) una temperatura de fallo de adhesión por despegado (PAFT) de 40 °C a 80 °C;
- (v) un tiempo de fraguado de 0,5 segundos (s) a 10 segundos; y/o
- (vi) un tiempo de apertura de 20 segundos a 60 segundos.
- En una realización, la composición es una composición adhesiva, y además una composición adhesiva de fusión en
- 30 caliente (HMA), que incluye:
- (A) de un 55 % en peso a un 90 % en peso de polímero basado en propileno, tal como PBPE, que tiene una densidad de 0,860 g/cc a 0,900 g/cc;
- (B) de un 1 % en peso a un 30 % en peso de composición polimérica basada en etileno que tiene: (i) una densidad de
- 35 0,880 g/cc a 0,930 g/cc; (ii) una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 500 mPa·s; y (iii) una distribución de peso molecular de 1,8 a 2,0;
- (C) de un 5 % en peso a un 30 % en peso de adherente; y
- (D) de un 0,1 % en peso a un 1,0 % en peso de antioxidante,
- en donde la cantidad combinada de (A) interpolímero basado en propileno, (B) polímero basado en etileno y (C) adherente es igual a al menos un 97 % en peso de la composición; la composición tiene una relación de densidad de
- 40 0,95 a 1,0 y una relación MWDp/MWDe de 1,10 a 1,30; y la composición tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:
- (i) una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 300 mPa·s a 2.000 mPa·s;
- (ii) un desgarro de fibra de más de un 55 % a un 100 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C;
- (iii) un desgarro de fibra tras el curado durante 24 horas a 177 °C de más de un 55 % a un 100 % a una temperatura
- 45 de -40 °C a 60 °C;
- (iv) una temperatura de fallo de adhesión por despegado (PAFT) de 45 °C a 80 °C;

(v) un tiempo de fraguado de 0,5 segundos a 9 segundos; y/o

(vi) un tiempo de apertura de 25 segundos a 60 segundos.

Se entiende que la suma de los componentes (A) - (D) en cada una de las composiciones adhesivas anteriores produce un 100 por ciento en peso.

5 La composición puede comprender dos o más realizaciones divulgadas en la presente memoria.

F. Artículo

La presente divulgación proporciona un artículo. El artículo incluye al menos un componente formado a partir de la presente composición. La composición puede ser cualquier composición como se ha divulgado con anterioridad. En una realización, la composición es una composición de HMA. Ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen 10 cajas de embalaje de cartón unido por HMA, artículos multicapa, artículos de madera y artículos no tejidos.

En una realización, ese artículo incluye un sustrato. La composición está en al menos una superficie del sustrato. Ejemplos no limitantes de sustratos adecuados incluyen películas, láminas, telas, cartón y madera.

En una realización, la composición forma un sellado entre la al menos una superficie del sustrato y al menos una superficie de otro sustrato.

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

Métodos de ensayo

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D792, Método B. El resultado se registra en gramos (g) por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).

El punto de goteo se mide de acuerdo con ASTM D 3954.

20 El punto de reblandecimiento de anillo y bola se mide usando un termosistema Mettler Toledo FP900 de acuerdo con ASTM E28.

La viscosidad en estado fundido se midió usando un modelo de viscosímetro Brookfield, y un husillo 31 del viscosímetro Brookfield RV-DV-II-Pro, a 177 °C para el PBPE, a 177 °C para la composición, a 140 °C para la composición polimérica basada en etileno y a 190° para el adherente. La muestra se vertió en la cámara, que, a su vez, se insertó en un Brookfield Thermosel y se cerró. La cámara de muestra tiene una muesca en la parte inferior que se ajusta a la parte inferior del Brookfield Thermosel, para garantizar que la cámara no pueda girar cuando el husillo se inserta y gira. La muestra (aproximadamente 8-10 gramos de resina) se calentó a la temperatura requerida hasta que la muestra fundida estuvo una pulgada (2,54 cm) por debajo de la parte superior de la cámara de muestra. Se rebajó el aparato del viscosímetro y el husillo se sumergió en la cámara de muestra. La rebaja continuó hasta que los soportes del viscosímetro estuvieron alineados en el Thermosel. Se encendió el viscosímetro y se configuró para funcionar a una velocidad de cizalladura, lo que conduce a una lectura del par en el intervalo de un 40 a un 60 por ciento de la capacidad de par total, en función del rendimiento en rpm del viscosímetro. Las lecturas se tomaron cada minuto durante 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizaron, momento en el cual se registró una lectura final.

La temperatura de fallo de adhesión por despegado (PAFT) se sometió a ensayo de acuerdo con ASTM D 4498 con un peso de 100 gramos en modo de despegado. Los ensayos se iniciaron a temperatura ambiente (25 °C/77 °F) y la temperatura se incrementó a una tasa promedio de 0,5 °C/minuto. Las muestras para el ensayo PAFT se prepararon usando dos hojas de papel Kraft de 40 libras (18,1 kg), cada una de 6 x 12 pulgadas (152 x 305 mm) de dimensiones. En la lámina inferior, longitudinalmente y separadas por un espacio de 1 pulgada (25 mm), se adhirieron en forma paralela dos tiras anchas de 1,75 pulgadas o 2 pulgadas. (45 mm o 51 mm) de una cinta sensible a la presión de una cara, tal como cinta adhesiva. La muestra de composición a analizar se calentó a 177 °C (350 °F) y se roció de manera uniforme por el centro del espacio formado entre las tiras de cinta. A continuación, antes de que la composición se pudiera espesar indebidamente, dos varillas de vidrio, una varilla montada inmediatamente sobre las cintas y calzada a cada lado del espacio con una tira de la misma cinta seguida de una segunda varilla y (entre las dos varillas) la segunda hoja de papel, se deslizaron a lo largo de las hojas. Esto se hizo de tal manera que la primera varilla distribuye uniformemente la composición en el espacio entre las tiras de cinta y la segunda barra comprime uniformemente la segunda hoja sobre la parte superior del espacio y en la parte superior de las tiras de cinta. Por lo tanto, se crea una sola tira de 1 pulgada (25,4 mm) de ancho de composición de muestra entre las dos tiras de cinta y se unen las hojas de papel. Las láminas unidas de este modo se cortan transversalmente en tiras de ancho 1 pulgada (25,4 mm) y longitud de 3 pulgadas (76,2 mm), presentando cada tira una unión adhesiva de muestra de 1 x 1 pulgada (25 x 25 mm) en el centro. Las tiras se emplean luego en el ensayo PAFT, según se desee.

Se puede usar calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir el comportamiento de fusión, cristalización y transición vítrea de un polímero en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, se utilizó un TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y dispositivo automático de toma de muestra para realizar este análisis. Durante el ensayo, se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra

se prensó en estado fundido para dar lugar a una película delgada a 190 °C; la muestra fundida se enfrió al aire hasta temperatura ambiente (25 °C). Se extrajo una muestra de ensayo de 5-8 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesó, se colocó en una cazoleta de aluminio ligero (50 mg) y se engarzó. La cazoleta de muestra se colocó en una celda DSC y posteriormente se calentó, a una tasa de aproximadamente 10 °C/min, a una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para polipropileno o "PP"). La muestra se mantuvo a esta temperatura durante 3 minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfrió a una tasa de 10 °C/min hasta -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantuvo isotérmicamente a esa temperatura durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calentó a 180 °C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una tasa de 10 °C/min, hasta fusión completa (segundo calentamiento). Se registraron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Los valores determinados son inicio extrapolado de fusión, T_m , e inicio extrapolado de cristalización, T_c , calor de fusión (H_f) (en julios por gramo) y % calculado de cristalinidad para muestras de polietileno utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Cristalinidad} = \left(\frac{H_f}{292 \text{ J/g}} \right) \times 100$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se presentaron a partir de la curva de segundo calentamiento. La temperatura máxima de cristalización se determinó a partir de la curva de enfriamiento.

El punto de fusión, T_m , se determinó a partir de la curva de calentamiento DSC dibujando primero la línea de base entre el inicio y el final de la transición de fusión. Luego se dibujó una línea tangente a los datos en el lado de baja temperatura del pico de fusión. El punto en el que esta línea se cruza con la línea de base es el inicio extrapolado de la fusión (T_m). Esto es como se describe en Bernhard Wunderlich, *The Basis of Thermal Analysis, in Thermal Characterization of Polymeric Materials* 92, 277-278 (Edith A. Turi ed., 2ª ed. 1997).

La temperatura de cristalización, T_c , se determinó a partir de una curva de enfriamiento DSC como anteriormente, exceptuando que la línea tangente se dibujó en el lado de temperatura elevada del pico de cristalización. El punto en el que esta tangente se cruza con la línea de base es el inicio extrapolado de cristalización (T_c).

La temperatura de transición vítrea, T_g , se determinó a partir de la curva de calentamiento DSC donde la mitad de la muestra ha ganado la capacidad térmica del líquido como se describe en Bernhard Wunderlich, *The Basis of Thermal Analysis, in Thermal Characterization of Polymeric Materials* 92, 278-279 (Edith A. Turi ed., 2ª ed. 1997) Las líneas de base se dibujaron desde debajo y encima de la región de transición vítrea y se extrapolaron a través de la región T_g . La temperatura a la cual la capacidad térmica de la muestra estaba a mitad de camino entre estas líneas de base es T_g .

Se usó un sistema de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de alta temperatura, equipado con el sistema Robotic Assistant Deliver (RAD) para la preparación e inyección de la muestra. El detector de concentración era un detector de infrarrojos (IR-5) de Polymer Char Inc. (Valencia, España). La recogida de datos se realizó utilizando una caja de adquisición de datos Polymer Char DM 100. El disolvente portador fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Agilent. El compartimento de columna se hizo funcionar a 150 °C. Las columnas eran cuatro columnas mixtas A LS de 30 cm y 20 micrómetros. El disolvente era 1,2,4-triclorobenceno (TCB) purgado con nitrógeno que contenía aproximadamente 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT). El caudal fue de 1,0 ml/min, y el volumen de inyección fue de 200 μ l. Se preparó una concentración de muestra de "2 mg/ml" disolviendo la muestra en TCB precalentado y purgado con N_2 (que contenía 200 ppm de BHT), durante 2,5 horas a 160 °C, con agitación suave.

El conjunto de columnas GPC se calibró analizando veinte disoluciones patrón de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (MW) de las disoluciones patrón varía de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, y las disoluciones patrón estaban contenidas en seis mezclas de "cóctel". Cada mezcla de disolución patrón tenía al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los pesos moleculares de polipropileno equivalente de cada disolución patrón PS se calcularon utilizando la siguiente ecuación, con los coeficientes presentados por Mark-Houwink para polipropileno (Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers y A.M.G. Marcas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3763-3782 (1984)) y poliestireno (E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman y P.M. Muglia, *Macromolecules*, 4, 507 (1971)):

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}} \quad (Ec. 1),$$

donde M_p es MW de PP equivalente, M_{PD} es MW de PS equivalente, $\log K$ y los valores de a de los coeficientes de Mark-Houwink para PP y PS se enumeran a continuación.

50

Polímero	a	log K
Polipropileno	0,725	-3,721
Poliestireno	0,702	-3,900

5 Se generó una calibración logarítmica de peso molecular utilizando un ajuste polinómico de cuarto orden como función del volumen de elución. Los pesos moleculares promedio expresado en número y promedio expresado en peso se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$M_n = \frac{\sum^i W_i M_i}{\sum^i (W_i / M_i)} \quad (\text{Ec 2}), \quad M_w = \frac{\sum^i (W_i M_i^2)}{\sum^i (W_i M_i)} \quad (\text{Ec 3}),$$

El peso molecular promedio Z se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$M_z = \frac{\sum^i W_i M_i^3}{\sum^i W_i M_i^2} \quad (\text{Ec 4}),$$

10 dónde M_i es el peso molecular en una rebanada de i (componente de elución i) y W_i es la fracción en peso de las cadenas poliméricas que tienen un peso molecular de M_i .

Para los polímeros basados en etileno y las ceras comparativas, se modificó el método GPC de alta temperatura descrito anteriormente. Para los polímeros basados en etileno y las ceras comparativas, se caracterizaron el peso molecular y la distribución del peso molecular usando un detector de infrarrojos (IR-5) de Polymer Char Inc. (Valencia, España). El sistema estaba equipado con una bomba de suministro de solvente, un dispositivo de desgasificación de solvente en línea y un horno de columna de Agilent. El dispositivo automático de toma de muestra fue modelo H2400. El compartimento de columna y el compartimento de detector se operaron a 150 °C. Las columnas eran dos columnas PLgel Mixed-E, columnas de 3 micrómetros, de Agilent. El disolvente era 1,2,4-triclorobenceno (TCB) purgado con nitrógeno que contenía aproximadamente 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT). El caudal fue de 0,7 ml/min, y el volumen de inyección fue de 200 µl. Se preparó una concentración de muestra de "2 mg/ml" disolviendo la muestra en TCB precalentado y purgado con N₂ (que contenía 200 ppm de BHT), durante 0,5 horas a 150 °C, con agitación suave en el dispositivo automático de toma de muestra antes de la inyección. La calibración de los dos conjuntos de columnas E mixtas se realizó con cinco referencias de polietileno polidispersado estrecho de bajo peso molecular (de Polymer Laboratories, ahora Agilent) y dos monómeros de hidrocarburo saturado (Eicosane y Decane, de Aldrich). Los pesos moleculares de las referencias oscilaron entre 142 y 32.000 g/mol. Se usó un polinomio de orden tres para establecer la curva de calibración del volumen de elución- peso molecular. El coeficiente de correlación es 0,9999, basado en el r-cuadrado.

Se usó RMN C¹³ para el contenido de etileno, el valor B de Koenig, la distribución de la tríada y la tacticidad de la tríada, y se realiza de la siguiente manera:

30 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno que contenía 0,025 M Cr (AcAc)₃ a una muestra de 0,20-0,30 g en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. Se disolvieron las muestras y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150 °C usando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra fue se inspeccionó visualmente para garantizar la homogeneidad.

35 Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con una sonda criogénica de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquirieron utilizando 320 transiciones por cada archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de giro de 90° y desacoplamiento cerrado inverso con una temperatura de muestra de 120 °C. Todas las mediciones se realizaron sobre muestras sin giro en modo bloqueado. Se permitió el equilibrio térmico de las muestras durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. El porcentaje de tacticidad en mm y el % en peso de etileno se determinaron posteriormente de acuerdo con los métodos comúnmente utilizados en la técnica.

* Referencias:

Para la composición (% en peso E): S. Di Martino y M. Kelchtermans; J. Appl. Polym. Sci., V 56, 1781-1787 (1995)

Tacticidad, tareas detalladas: V. Busico, R. Cipullo; Prog. Polym. Sci. V 26, 443-533 (2001)

El "valor B de Koenig" o estadística de chi es una medida de aleatoriedad u formación de bloques en un copolímero aleatorio de propileno etileno. Un valor de 1,0 indica un copolímero aleatorio y un valor de cero indica bloques completos de monómeros A y B. Un valor B de 2 indica un copolímero alterno. $B = [EP]/(2[P][E])$, donde [EP] es la fracción molar total de dímeros EP (EP+PE, o (EEP+PPE+PEP+EPE)), y [E] es la fracción molar de etileno y [P] = 1-[E]. Jack L. Koenig, *Spectroscopy of polymers* (2ª ed. 1999).

Análisis de RMN ¹H - Insaturación total por mol de propileno

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 3,25 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/percloroetileno que tiene 0,0015 M de acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,130 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 110 °C. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con una sonda criogénica de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos de insaturación se recogieron utilizando 4 barridos por cada archivo de datos, retardo de repetición de pulso de 15,6 segundos con una temperatura de muestra de 120 °C. La adquisición se realizó usando un ancho espectral de 10.000 Hz y un tamaño de archivo de puntos de datos de 16K. El experimento de pre-saturación se ejecutó con una secuencia de pulso modificada, lc1prf2.zz1 usando 100 barridos por cada archivo de datos.

Cálculos

Moles de H de propileno	Fracción molar propileno * (área integral δ 3,5 – 0,2ppm)
Moles totales de propileno	$\frac{\text{moles H de propileno}}{6 \text{ protones}}$
% Molar de insaturación de vinilo/mol de propileno	$\frac{100 \cdot \text{moles vinilo}}{\text{moles totales propileno}}$
% Mol insaturación cis-trans/mol propileno	$\frac{100 \cdot \text{moles cis\&trans}}{\text{moles totales propileno}}$
% Molar de insaturación trisustituida/mol de propileno	$\frac{100 \cdot \text{moles trisub}}{\text{moles totales propileno}}$
% Molar de insaturación de vinilideno/mol de propileno	$\frac{100 \cdot \text{moles vinilideno}}{\text{moles totales propileno}}$
% Molar total de insaturación /mol propileno	
<i>% en moles de vinilo + moles cis&trans + % en moles trisub + mol + vinilideno</i>	

Análisis de RMN ¹H - Insaturación total por cada 1.000 enlaces de carbono

Se prepararon las muestras por medio de procedimientos experimentales de RMN ¹H: las muestras se disolvieron en tubos de RMN a concentraciones de aproximadamente 0,05 g/ml. El disolvente utilizado fue cloroformo-d con 0,02 M Cr(acac)₃ (acetilacetona de cromo (III)) añadido. Los tubos se calentaron posteriormente en un bloque de calentamiento ajustado a 50 °C. Las muestras se sometieron a agitación vorticial y se calentaron para garantizar la obtención de disoluciones homogéneas. Se tomaron los espectros de RMN ¹H en un espectrómetro Vairan Inova 600MHz equipado con una sonda inversa de 8 mm. El tiempo de relajación utilizado es 35 segundos, pulso de 90 grados de 7,8 us, 64 barridos. Los espectros se centraron a 4 ppm con una anchura espectral de 16,7 ppm.

Desgarro de fibra (%) El porcentaje de desgarro de fibra (FT) de las composiciones que utilizan cartón corrugado interior se determinó de acuerdo con un método normalizado. Se aplicó una gota de composición de muestra a muestra de ensayo de cartón (5 x 6 cm) usando un Olinger Bond Tester, y se colocó rápidamente una segunda muestra de ensayo encima de la composición de muestra. Se aplicó una ligera presión con el dedo, durante aproximadamente 3 segundos, para mantener la unión en su sitio. Se prepararon diez muestras de cada composición.

Se acondicionaron cinco muestras de cada composición durante al menos 4 horas a temperatura ambiente y un 50 % de humedad relativa. Las muestras se separaron a mano y se registró el modo de fallo (desgarro de fibra, fallo cohesivo, fallo adhesivo). Se calculó el promedio de las cinco muestras.

Las otras cinco muestras de cada composición se acondicionaron a una temperatura de 177 °C durante 24 h. Las muestras se separaron a mano y se registró el modo de fallo (desgarro de fibra, fallo cohesivo, fallo adhesivo). Se calculó el promedio de las cinco muestras.

Las propiedades de tiempo de fraguado y tiempo de apertura se determinaron usando el Olinger Bond Tester, un

dispositivo de ensayo mecánico utilizado para formar y desgarrar uniones de ensayo. El Olinger Bond Tester se calentó a 350 °C (177 °C). El sustrato inferior, cartón corrugado de 2,5" (63,5 mm) x 2" (50,8 mm), se movió sobre una pista bajo el recipiente de adhesivo que suministró un cordón de polímero de aproximadamente 1/16" (1,6 mm) a 1/8" (3,2 mm) de ancho y 1" (25,4 mm) de largo. La presión del recipiente de adhesivo se aumentó o disminuyó para mantener un tamaño de cordón constante. Se utilizó un sustrato superior de 2,5" (63,5 mm) x 2" (50,8 mm) aplicado al sustrato inferior, con una presión de 2 bares. El Olinger tiene 2 cronómetros, capaces de medir el tiempo de fraguado y el tiempo de apertura potencial al segundo más próximo.

Medición de tiempo de apertura - es el período de tiempo más largo entre la aplicación de adhesivo a un sustrato y la unión con un segundo sustrato, que da como resultado una unión de desgarro de fibra de un 75 %. Para los ensayos, el tiempo de compresión (o tiempo de fraguado) se ajustó al tiempo determinado por la medición del tiempo de fraguado para lograr un 100 % de desgarro de fibra. El tiempo de apertura se ajustó en 10 segundos y aumentó en intervalos de 10 segundos hasta que se logró menos de un 50 % de desgarro de fibra. El tiempo de apertura se redujo en 5 segundos y se determinó el % de desgarro de fibra. Finalmente, el tiempo abierto se modificó en intervalos de 1 segundo para determinar el tiempo máximo permitido para lograr un 75 % o más de desgarro de fibra.

Medición del tiempo de fraguado - es el tiempo de compresión mínimo requerido para lograr una unión de desgarro de fibra. Para los ensayos, el tiempo de apertura se estableció en 2 segundos. Se formó una unión cuando el sustrato superior se presionó sobre el sustrato inferior. Después de un tiempo de compresión preestablecido, se ejecutó un ensayo de desgarro a medida que el sustrato superior se extraía del sustrato inferior. Posteriormente, se llevó a cabo una evaluación visual para determinar el porcentaje de desgarro de fibra logrado bajo las condiciones de ensayo preestablecidas. El tiempo de fraguado se modificó en intervalos de 1 s, determinando el tiempo para lograr un 100 % de desgarro de fibra y menos de un 75 % de desgarro de fibra. El tiempo de fraguado se registró como el tiempo más corto, hasta el segundo más próximo, en el que se obtuvo un mínimo de un 75 % de desgarro de fibra.

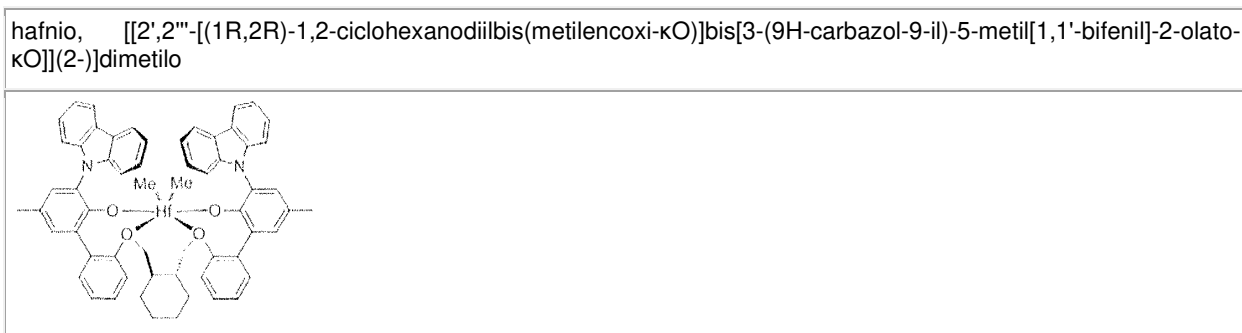
A modo de ejemplo, y no de limitación, algunas realizaciones de la presente divulgación se describirán ahora en detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

1. Preparación de PBPE

Se produjo un interpolímero basado en propileno (por ejemplo, un PBPE) utilizando el Catalizador A, un complejo metálico de hafnio de un catalizador de ariloxiéter polivalente. La Tabla 1 siguiente proporciona el nombre y la estructura del Catalizador A.

Tabla 1. Catalizador A



El PBPE se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. El Catalizador A y las disoluciones de componente cocatalizador se dosificaron usando bombas y medidores de flujo másico y se combinaron con el disolvente de lavado del catalizador y se introdujeron en el fondo del reactor. El cocatalizador utilizado fue un borato de alquil amonio de cadena larga de estequiometría aproximada igual a tetraquis (pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio (MDB) combinado con un componente terciario, tri(isobutil)aluminio modificado con metalumoxano (MMAO) que contenía una relación molar de grupos i-butilo/metilo de 1/3. Para el catalizador A, el cocatalizador estaba en una relación molar basada en Hf de 1,2/1 y MMAO (25/1 Al/Hf).

El proceso de polimerización fue exotérmico. Se liberaron aproximadamente 900 unidades térmicas británicas (BTU) por libra (2009 kJ/kg) de propileno polimerizado y aproximadamente 1.500 BTU por libra (3489 kJ/kg) de etileno polimerizado. La consideración principal de diseño del proceso fue la eliminación del calor de reacción. Los copolímeros de propileno-etileno (P-E) se produjeron en un reactor de bucle de polimerización en disolución a baja presión, compuesto por un tubo de bucle de 3 pulgadas (76 mm) más dos intercambiadores de calor, cuyo volumen total fue de 31,4 galones (118,9 litros). El disolvente y el monómero (propileno) se inyectaron en el reactor en forma de líquido. El gas de comonómero (etileno) se disolvió completamente en el disolvente líquido. La alimentación se enfrió a 5 °C antes de la inyección en el reactor. El reactor operó a una concentración de polímero de un 15 % en peso

a un 20 % en peso. El aumento de temperatura adiabática de la disolución representó parte de la eliminación de calor de la reacción de polimerización. Se utilizaron los intercambiadores de calor dentro del reactor para eliminar el calor de reacción restante permitiendo el control de la temperatura del reactor a las temperaturas de reacción.

5 El disolvente utilizado fue una fracción iso-parafínica de alta pureza disponible de Exxon con el nombre registrado Isopar E. Se hizo pasar propileno nuevo a través de un lecho de Selexsorb COS para purificación antes de la mezcla con una corriente de reciclaje que contenía disolvente, propileno, etileno e hidrógeno. Después de mezclar con la corriente de reciclaje, se hizo pasar la corriente combinada a través de un lecho de un 75 % en peso de Tamiz Molecula 13X y un 25 % en peso de Selexsorb CD para purificación adicional, antes de usar una bomba de alimentación de alta presión de 700 psig (4826 kPa) para pasar el contenido al reactor. Se hizo pasar etileno nuevo a través de un lecho Selexsorb COS para purificación antes de comprimir la corriente a 750 psig (5171 kPa). El hidrógeno (un telógeno utilizado para reducir el peso molecular) se mezcló con el etileno comprimido antes de que los dos se mezclaran/disolvieran en la alimentación líquida. La corriente total se enfrió a una temperatura de alimentación apropiada (5 °C). El reactor operó a 500-525 psig (3447-3619 kPa) y la temperatura de control se presenta en la Tabla 1A. Se mantuvo la conversión de propileno en el reactor controlando la tasa de inyección del catalizador. Se mantuvo la temperatura de reacción controlando la temperatura del agua a través del lado de la carcasa del intercambiador de calor a 85 °C. El tiempo de residencia en el reactor fue reducido (10 minutos). La conversión de propileno por cada paso por el reactor se presenta en la Tabla 1A.

20 Al salir del reactor, se inyectaron agua y aditivo en la disolución de polímero. El agua hidroliza el catalizador, terminando la reacción de polimerización. Los aditivos consisten en antioxidantes, es decir, 500 ppm de una sustancia fenólica y 1000 ppm de un fosfito, que permanecieron con el polímero y actuaron como estabilizadores para evitar la degradación del polímero durante el almacenamiento antes de la fabricación posterior en las instalaciones del usuario final. La solución posterior al reactor se sobrecalentó desde la temperatura del reactor hasta 230 °C en preparación para una desvolatilización en dos etapas. El disolvente y los monómeros sin reaccionar se eliminaron durante el proceso de desvolatilización. La masa fundida polimérica se bombeó a una boquilla para cortar pellets de manera sumergida.

30 Los vapores de disolvente y monómero que salen por la parte superior de los desvolatilizadores se enviaron a un dispositivo de coalescencia. El dispositivo de coalescencia elimina el polímero atrapado en el vapor durante la desvolatilización. La corriente de vapor limpia que sale del dispositivo de coalescencia se condensa parcialmente a través de una serie de intercambiadores de calor. La mezcla de dos fases entra en un tambor de separación. El disolvente condensado y los monómeros se purifican (esta es la corriente de reciclaje descrita anteriormente) y se reutilizan en el proceso de reacción. Los vapores que abandonan el tambor de separación, que contienen principalmente propileno y etileno, se envían a una antorcha de bloque y se someten a combustión.

Las condiciones del proceso para el PBPE producido por medio del proceso anterior se proporcionan en la Tabla 1A siguiente, y las propiedades se proporcionan en la Tabla 2 siguiente.

35 Tabla 1A. Condiciones de proceso para PBPE 1

Temp. Control del reactor. (°C)	140	Flujo de catalizador (lb/h) (kg/h)	0,29 (0,13)
Alimentación de solvente (Isopar-E) (lb/h) (kg/h)	17,75 (8,1)	Conc. Catalizador (ppm)	8,99
Alimentación de propileno (lb/h) (kg/h) (monómero)	8,40 (3,8)	Flujo de cocatalizador-1 (lb/h) (kg/h)	0,19 (0,09)
Alimentación de etileno (lb/h) (kg/h) (comonómero)	0,72 (0,33)	Conc. Cocatalizador-1 (ppm)	112,81
Conversión de propileno del reactor (% en peso)	90,48	Flujo Cocatalizador-2 (lb/h) (kg/h)	0,17 (0,08)
Alimentación de hidrógeno (SCCM)	254,08	Conc Cocatalizador-2. (ppm)	22,95

Tabla 2. Propiedades para PBPE1

% en peso de C ₂	5,7	Mn (g/mol)	10.708
% en peso de C ₃	94,3	Mw (g/mol)	24.259
Densidad (g/cc)	0,8848	Mw/Mn	2,27
Viscosidad de PBPE a 177 °C (mPa · s)	1.042	Valor B	0,95
T _m (°C)	104,8	% molar total insat/ moles de propileno	0,0176
T _c (°C)	72,9	Isotacticidad	
% de cristalinidad	28,0	(% mm)	96,4
H _r (J/g)	46,2	(%mr)	1,7
		(% rr)	2,0

5 La isotacticidad en la Tabla 2 se determinó por medio de RMN ¹³C. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,6 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno que tenía 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,2 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150 °C. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con una sonda criogénica de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquirieron utilizando 160 barridos por cada archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 6 segundos con una temperatura de muestra de 120 °C. La adquisición se llevó a cabo utilizando una anchura espectral de 25.000Hz y un tamaño de archivo de puntos de datos de 32K

2. Producción de composiciones

Las propiedades de los polímeros basados en etileno y las ceras comparativas se proporcionan en la Tabla 3 siguiente. El término "ND" denota "no detectable".

Tabla 3. Polímero basado en etileno (componente B) y propiedades comparativas de cera

	A-C 1702 ¹	A-C 617 ¹	A-C 8 ¹	Polywa x 850 ^{2*}	Polywa x 2000 ^{2*}	PE 4201 ^{3*}	PP 6102 ^{4*}	H1 ^{5*}	Polywa x 500 ^{2*}	C- 80 ^{6*}	A-C 9A ^{1*}	A-C 680A ^{7*}
Densidad (g/cc)	0,880	0,910	0,930	0,960	0,970	0,970	0,900	0,960	0,920 – 0,930	0,920	0,930	0,930
Viscosidad de fusión a 140 °C (mPa·s)	30	180	450	20	110	60	450	5			450	450
Punto de goteo (°C)	90	101	113	107	126	128	145	112		88	115	108
T _m (°C)				107	126			> 90 ° C	88			
Mw (g/mol)	2.156	4.195	6.546	1.002	2.560	3.064	6672	1.106				
Mn (g/mol)	1.200	2.139	3.368	899	2.278	1.562	3104	882				
Mz (g/mol)	3.920	6.354	9.554	1.122	2.852	5.001	11157	1.525				
Mw/Mn	1,80	1,96	1,94	1,11	1,12	1,96	2,15	1,25	1,08			
% En peso de etileno	97,7	98,6	98,7	100	100	100	0	99,3				

ES 2 795 056 T3

	A-C 1702 ¹	A-C 617 ¹	A-C 8 ¹	Polywax 850 ^{2*}	Polywax x 2000 ^{2*}	PE 4201 ^{3*}	PP 6102 ^{4*}	H1 ^{5*}	Polywax x 500 ^{2*}	C-80 ^{6*}	A-C 9A ^{1*}	A-C 680A ^{7*}
Vinilo/1000 C	0,091	0,046	0,032	0,011	0,030	0,169		DN				
Trisustituido/1000 C	0,502	0,241	0,134	DN	DN	DN		DN				
Vinilideno/1000 C	1,154	0,638	0,175	DN	DN	0,020		DN				
Insaturación total/1000 C	1,949	1,038	0,381	0,026	0,076	0,304		0,003				
*Cera comparativa				¹ Homopolímero de polietileno de baja densidad, Honeywell								
² Homopolímero de polietileno, Baker Hughes con metaloceno, Clariant				³ Licocene™ PE 4201, cera de polietileno-cera de polietileno catalizada								
				⁴ Licocene™ PP 6102, cera de polipropileno-cera de polipropileno catalizada con metaloceno, grano fino blanco, Clariant								
				⁵ SASOLWAX™ H1, cera Fischer-Tropsch (FT), Sasol Wax Company								
				⁶ SASOLWAX™ C-80, cera Fischer-Tropsch (FT), Sasol Wax Company								
				⁷ Homopolímero de polietileno oxidado, Honeywell								

Se pesaron los materiales de partida de las Tablas 2 y 3, un adherente y un antioxidante y posteriormente se mezclaron a 177 °C durante 30 minutos a 100 revoluciones por minuto (rpm) usando un mezclador Haake de recipiente pequeño. No se detectó separación visual para ninguna de las composiciones. Las composiciones y sus datos de rendimiento de aplicación se proporcionan en la Tabla 4 siguiente. El término "CS" indica "muestra comparativa".

La Tabla 4 muestra composiciones de la invención que contienen la presente composición polimérica basada en etileno, un PBPE y un adherente que tiene una relación de densidad de 0,93 a 1,30 y una relación MWDp/MWDe de 1,00 a 1,40 (Ej.1, Ej.2, Ej.3) exhiben, de manera inesperada, propiedades adhesivas comparables a las composiciones con una relación de densidad menor que 0,93 (CS 1, CS 2, CS 3), tal como un PAFT mayor que 45 °C, mientras que también exhiben tiempos de apertura excelentes (es decir, prolongados) de más de 25 segundos. Además, las composiciones de la invención (Ej.1, Ej.2, Ej.3) exhiben propiedades adhesivas comparables a las composiciones que contienen un PBPE, un adherente y un polímero basado en propileno (PP 6102) (CS 4), tal como un desgarro de fibra mayor que un 55 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C. Los Ej.1, Ej.2 y Ej.3 son adecuados para aplicaciones de embalaje. Por el contrario, las composiciones que contienen un PBPE y una cera Fischer-Tropsch (H1) (CS 5) exhiben un desgarro de fibra menor que un 50 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C y un tiempo de apertura inferior a 25 segundos, lo que indica que CS 5 no resulta adecuado para aplicaciones de embalaje.

Tabla 4. Composiciones⁺

	Ej.1	Ej.2	Ej.3	CS 1	CS 2	CS 3	CS 4	CS 5
PBPE ¹⁸	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5
A-C 1702	10	-	-	-	-	-	-	-
A-C 617	-	10	-	-	-	-	-	-
A-C 8	-	-	10	-	-	-	-	-
Polywax 850*	-	-	-	10	-	-	-	-
Polywax 2000*	-	-	-	-	10	-	-	-
PE 4201*	-	-	-	-	-	10	-	-
PP 6102*	-	-	-	-	-	-	10	-
H1*	-	-	-	-	-	-	-	10
Adhesivo (H-115W) ⁹	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

ES 2 795 056 T3

	Ej.1	Ej.2	Ej.3	CS 1	CS 2	CS 3	CS 4	CS 5	
AO ¹⁰	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Viscosidad* @ 177 °C (mPa·s)	1.287,23	1.409,70	1.585,00	1.250,00	1.357,00	1.255,00	1.415,00	1.170,00	
PAFT (°C)	47,25	57,65	65,0	67,9	72,5	70,7	65,8	68,5	
Tiempo de PAFT (min.)	34,50	55,30	69,8	75,8	85,0		71,6	76,9	
Desgarro de fibra (%)	-40 °C	76	58	71	51	52	93	91	28
	0° C	71	65	76	35	63	82	96	27
	23° C	96	93	91	78	80	96	100	62
	60° C	98	99	100	96	100	99	94	94
Tiempo abierto (s)	39	30	27	21	24	30	32	22	
Tiempo de fraguado (s)	9	9	3	2	2	2	8	3	
Desgarro de fibra (%): tras 24 horas de curado a 177 °C	-40 °C	92		95				91	
	-17 °C	78		85				90	
	0° C	78		93				86	
	23° C	82		100				100	
	60° C	80		100				99	
Viscosidad* @ 177 °C (mPa·s) - tras 24 h curado a 177 °C	1.272		1.502				1.380		
Relación de densidad ((interpolímero basado en propileno de Comp. A)/(polímero basado en etileno de Comp. B))	1,01	0,97	0,95	0,92	0,91	0,91	0,98	0,92	
Relación MWDp/MWDe ((interpolímero basado en propileno de Comp. A)/(polímero basado en etileno de Comp. B))	1,26	1,16	1,17	2,05	2,03	1,16		1,82	
*Los valores de la Tabla 4 están en porcentaje en peso, en base al peso total de la composición. * Cera comparativa									
*Viscosidad de la composición. ⁸ PBPE1, véase Tabla 2 anterior, The Dow Chemical Company									
⁹ Adherente de resina de hidrocarburo hidrogenado Eastotac™ H-115W, Eastman; densidad = 1,04 g/cc; Punto de reblandecimiento de anillo y bola = 115 °C; viscosidad en estado fundido a 190 °C = 400 mPa·s; Tg = 56 °C; forma = escama; Mw = 950 g/mol; Mn = 450 g/mol; Mz = 2,100 g/mol; Mw/Mn = 2,1									
¹⁰ Irganox®1010, Antioxidante de tetraquis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato) de pentaeritritol, CAS 6683-19-8, BASF; densidad = 1,15 g/cc									

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende:
- A) un interpolímero basado en propileno que tiene una densidad de 0,850 g/cc a 0,900 g/cc;
 - 5 B) una composición polimérica basada en etileno que tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 10 mPa·s a 1.000 mPa·s; y
 - C) un adherente; y
- 10 la composición tiene una relación de distribución de peso molecular de 1,00 a 1,40, en donde la relación de distribución de peso molecular es la distribución de peso molecular del interpolímero basado en propileno del componente (A) con respecto a la distribución de peso molecular de la composición polimérica basada en etileno del componente (B); y
- 15 la composición tiene una relación de densidad de 0,93 a 1,30, en donde la relación de densidad es la densidad del interpolímero basado en propileno del componente (A) en comparación con la densidad de la composición polimérica basada en etileno del componente (B).
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que la composición polimérica basada en etileno tiene una densidad de 0,880 g/cc a 0,930 g/cc y una distribución de peso molecular de más de 1,25 a 3,0.
- 3.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el interpolímero basado en propileno tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 700 mPa·s a 10.000 mPa·s.
- 4.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el interpolímero basado en propileno tiene: (i) una densidad de 0,870 g/cc a 0,890 g/cc; (ii) una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 700 mPa·s a 5.000 mPa·s; (iii) un valor B de Koenig inferior a 1,0; (iv) una insaturación total por mol de propileno de un 0,010 % a 0,030 %; y (v) un peso molecular promedio expresado en peso de 20.000 a 50.000 g/mol.
- 20 5.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- (A) de un 55 % en peso a un 90 % en peso de interpolímero basado en propileno;
 - (B) de un 1 % en peso a un 30 % en peso de composición polimérica basada en etileno;
 - 25 (C) de un 5 % en peso a un 30 % en peso de un adherente; y
 - (D) de un 0,01 % en peso a un 1,0 % en peso de antioxidante.
- 6.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición polimérica basada en etileno tiene una viscosidad en estado fundido a 140 °C de 20 mPa·s a 800 mPa·s.
- 7.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición polimérica basada en etileno tiene una distribución de peso molecular de 1,5 a 2,0.
- 30 8.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C de 300 mPa·s a 4.000 mPa·s.
- 9.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene: (i) un desgarro de fibra de más de un 55 % a un 100 % a una temperatura de -40 °C a 60 °C; (ii) una temperatura de fallo de adhesión por despegado (PAFT) de 45 °C a 80 °C; (iii) un tiempo de fraguado de 0,5 segundos a 9 segundos; y (iv) un tiempo de apertura de 25 segundos a 60 segundos.
- 35 10.- Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.