



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 096 346**

51 Int. Cl.:  
**C09J 123/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **93925089 .0**

86 Fecha de presentación : **28.10.1993**

87 Número de publicación de la solicitud: **0666890**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.1995**

54 Título: **Mezclas de copolímeros de etileno para adhesivos de fusión en caliente.**

30 Prioridad: **02.11.1992 US 970365**

45 Fecha de publicación de la mención y de la  
traducción de patente europea: **01.03.1997**

45 Fecha de la publicación de la mención de la  
patente europea modificada BOPI: **01.11.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente  
europea modificada: **01.11.2007**

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents, Inc.**  
**5200 Bayway Drive**  
**Baytown, Texas 77520-5200, US**

72 Inventor/es: **Tse, Mun, Fu;**  
**Cross, Virginia, Rose y**  
**Trudell, Barry, Colin**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 096 346 T5

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de copolímeros de etileno para adhesivos de fusión en caliente.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a adhesivos de fusión en caliente (HMA) a base de copolímeros de etileno, especialmente adhesivos que comprenden dos o más copolímeros de etileno-alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$  tales como copolímeros de etileno/buteno-1, etileno/hexeno-1, etileno/octeno-1, y etileno/4-metilpenteno-1. Estos copolímeros de etileno con niveles prescritos de gama de comonómeros pueden prepararse mediante polimerización de las olefinas adecuadas en presencia de compuestos de ciclopentadienilo-metal de transición soportados o sin soportar y sistemas catalíticos de reactivo organo-aluminio o anión no coordinante.

**Antecedentes de la invención**

Los adhesivos de fusión en caliente son mezclas de polímeros que contribuyen a la resistencia adhesiva de la mezcla, y coadyuvantes, usualmente resinas adherentes, ceras, o materiales de baja  $T_g$  tales como aceites y polímeros de bajo peso molecular, que coadyuvan en su tratamiento y otras propiedades. La utilidad de la mezcla, sin embargo, depende de las propiedades de los componentes polímeros. Los polímeros altamente cristalinos dan lugar a adhesivos malos a baja temperatura debido a que ellos son quebradizos por debajo de la temperatura ambiente. Por consiguiente, se prefieren polímeros más elásticos y menos cristalinos en las mezclas adhesivas de fusión en caliente. Asimismo, los comonómeros seleccionados en el polímero pueden mejorar la adhesión a sustratos de metal y polares estables como aluminio y vidrio. Por ejemplo, copolímeros de etileno y un comonómero polar mono-olefinicamente insaturado tal como acetato de vinilo, acrilato de metilo, ácido acrílico y similares, se han informado que son polímeros útiles para su formulación en los adhesivos de fusión en caliente para sustratos polares. Estos HMA de etileno/copolímero polar carecen generalmente de comportamiento y adhesión a temperatura elevada a sustratos no polares. Los HMA de EVA (copolímero de etileno/acetato de vinilo) que contienen elevados niveles de acetato de vinilo son generalmente ineficaces en la estratificación de superficies plásticas no polares a las mismas superficies plásticas u otras superficies tales como polipropileno. Así, cada uno de los diferentes polímeros o sustratos pueden tener diferentes requerimientos de unión, tales como polaridad, etc.

La Patente de EE.UU. 4.568.713 describe un sistema de adhesivo de fusión en caliente que comprende un copolímero de buteno-1/etileno (que contiene 5,5-10,0 por ciento en peso de etileno), un adherente alifático/no polar, un agente antioxidante y, opcionalmente, cera microcristalina. La patente describe su utilidad para tiempo de apertura prolongado y la necesidad de buena unión a metal en frío a acero y aluminio.

El Documento JP-61-236B04 describe la preparación de copolímeros de etileno/alfa-olefina de distribución de peso molecular estrecha con catalizadores de metaloceno-alumoxano. Sin embargo, estos productos de copolímeros de etileno/alfa-olefina son también ceras que se usan como dispersantes de pigmentos y coadyuvantes del tratamiento de resinas. No se muestran características adhesivas para estos productos.

El Documento JP-62-121.709 se refiere a la copolimerización de etileno con una alfa-olefina en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de hidruro de circonio tal como un monoclorohidruro de bis-(ciclopentadienil)-circonio y un alumoxano para obtener un copolímero que es estrecho tanto en su distribución del peso molecular como en su distribución de composición. Sin embargo, mientras que este copolímero es excelente en su transparencia, resistencia al impacto y hermeticidad térmica, se caracteriza también por su no adhesividad superficial.

Existe una necesidad evidente en la técnica para obtener adhesivos de fusión en caliente que tienen propiedades a temperaturas elevadas mejoradas, y mejor flexibilidad a baja temperatura.

El Documento WO 92/12212, publicado el 23 de Julio de 1992, describe adhesivos de fusión en caliente basados en copolímeros de etileno que tienen buen comportamiento adhesivo sobre superficies plásticas, (polipropileno y polietileno), resistencia a altas temperaturas incrementada y adhesión sobre superficies no polares mejorada sin la adición de elastómero. El Documento WO 92/12212 no describe qué mezclas de copolímeros puedan tener incluso mayor adhesión a ciertos sustratos.

**Sumario de la invención**

Es un objetivo de esta invención proporcionar adhesivos de fusión en caliente basados en copolímeros de etileno que proporcionan buen comportamiento adhesivo sobre superficies plásticas en particular polipropileno y polietileno. Es otro objetivo de esta invención proporcionar un adhesivo de fusión en caliente que no necesita la adición de un elastómero para modificar su comportamiento final tal como resistencia a temperaturas elevadas incrementada y adhesión sobre superficies no polares mejorada.

Se encontró sorprendentemente y se describió en la Solicitud de Patente en tramitación USSN 07/691.159 (publicada como WO 92/12212) que copolímeros de etileno/alfa-olefina que tienen ciertos intervalos de peso molecular y ciertos intervalos de nivel de comonómero pueden utilizarse en formular una formulación adhesiva en ausencia de una resina elastomérica cuando los copolímeros se preparan en presencia de un sistema catalítico que comprende un cata-

lizador que contiene ciclopentadienilo-metal de transición del Grupo IV-B tal como, por ejemplo, bien compuestos de ciclopentadienilo-metal de transición soportados o sin soportar y sistemas catalíticos de reactivo de organo-aluminio. Las formulaciones adhesivas de fusión en caliente comprende uno de estos copolímeros, adherente(s), y opcionalmente, cera o aceite. Se ha descubierto y descrito aquí además que una mejora sustancial en el comportamiento adhesivo y una potenciación de la resistencia a la tracción del adhesivo puede conseguirse mediante mezcla de un copolímero de etileno de peso molecular elevado (o índice de fluidez bajo) con un copolímero de etileno de peso molecular bajo (o índice de fluidez elevado) para constituir el constituyente de copolímero de etileno del HMA.

### Descripción detallada de la invención

Las formulaciones adhesivas de copolímero(s) de etileno de esta invención comprenden mezclas de copolímeros de base de etileno/alfa-olefina, preparándose cada uno de los copolímeros en presencia de catalizadores que contienen ciclopentadienilo-metal de transición del Grupo IV-B (66ª Edición del Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1985-1986, versión CAS). Los copolímeros son copolímeros de etileno/alfa-olefina en los que la alfa-olefina puede tener desde 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos ilustrativos de las alfa-olefinas son buteno-1, hexeno-1, octeno-1 y 4-metilpenteno-1. Los copolímeros pueden incluir también una pequeña cantidad de alfa-dieno no conjugado tal como 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, alfa-omega-dieno tal como 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, y derivados de norborneno tales como 5-etiliden-2-norborneno, y dicitopentadieno típicamente hasta 2 por ciento en moles.

Los copolímeros mezclados en esta invención son típicamente un componente de peso molecular promedio en peso  $M_w$  bajo, distribución de peso molecular (MWD) estrecha, y distribución de composición (CD) estrecha mezclado con un componente de  $M_w$  elevado, MWD estrecha y CD estrecha.

La distribución del peso molecular (MWD) se determina vía la técnica convencional de cromatografía de permeabilización a través de gel (GPC). La distribución de la composición química o distribución de composición (CD) según se refleja en el Composition Distribution Breadth Index (CDBI) se determina vía los métodos conocidos en la técnica, tales como por ejemplo fraccionamiento por elución con elevación de temperatura (TREF) según se describe, por ejemplo, en Wild y otros, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 441(1982). El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas del copolímero que tienen un contenido en comonomero dentro del 50% de la mediana del contenido en comonomero molar total. El CDBI de un polietileno lineal, que no contiene un comonomero, se define que es el 100 por ciento. La determinación del CDBI distingue claramente las mezclas de copolímeros de etileno de esta invención (CD estrecha como se determina por valores del CDBI generalmente por encima del 70 por ciento) del polietileno de muy baja densidad (VLDPE) disponible comercialmente hoy en día (CD amplio como se determina por valores del CDBI generalmente inferiores al 55 por ciento). Todos han encontrado significativos beneficios acrecentados mediante el uso específico de mezclas o HMA de copolímeros de etileno de CD estrecha.

La presente invención se refiere a una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende una mezcla de al menos un primer y un segundo copolímero de etileno/alfa-olefina y un adherente, comprendiendo dicho primer copolímero de etileno/alfa-olefina de 3 a 17 por ciento en moles de una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$ , preferiblemente  $C_3$  a  $C_8$  y un peso molecular promedio en peso de 20.000 a 39.500, y comprendiendo dicho segundo copolímero de etileno y alfa-olefina de 3 a 17 por ciento en moles de una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$ , preferiblemente  $C_3$  a  $C_8$  y un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 100.000, donde dicho primer copolímero de etileno/alfa-olefina está presente en dicha mezcla en un 40 a 95 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de copolímero total, y dicho segundo copolímero de etileno/alfa-olefina está presente en dicha mezcla en un 5 a 60 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de copolímero total.

Las mezclas preferidas incluyen aquellas mezclas de dos o más copolímeros en las que cada copolímero tiene una MWD estrecha y/o una CD estrecha (es decir,  $\geq 70\%$ ). Las mezclas particularmente preferidas comprenden polímeros que tienen MWD estrecha ( $MWD \geq 6$ ) y CD estrecha pero las  $M_w$  de los copolímeros difieren grandemente, por ejemplo, un copolímero de etileno/hexeno-1 de  $M_w$  de 100.000 con una CD del 85% mezclado con un copolímero de etileno/hexeno-1 de  $M_w$  de 25.000 con una CD del 85%.

En particular los adhesivos de fusión en caliente de esta invención comprenden una mezcla de dos o más copolímeros de etileno/alfa-olefina y uno o más adherentes. El componente de peso molecular elevado está presente en 5 a 60 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla de polímeros total, preferiblemente 10 a 50 por ciento en peso, más preferiblemente 20 a 40 por ciento en peso. El componente de peso molecular bajo está presente en 40 a 95 por ciento en peso, preferiblemente 50 a 90 por ciento en peso, más preferiblemente 60 a 80 por ciento en peso. El componente adherente está presente en 10 a 90 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla de polímero y adherente total, preferiblemente 30 a 70 por ciento en peso, más preferiblemente 40 a 60 por ciento en peso. El componente adherente puede ser una mezcla o mezcla de uno o más adherentes líquidos o sólidos.

Preferiblemente, la composición adhesiva de fusión en caliente (HMA) comprende la mezcla de copolímero, adherente sólido y adherente líquido. También, un HMA deseable puede comprender la mezcla de copolímero y uno o el otro de los adherentes sólidos y líquidos, pero preferiblemente el adherente sólido. Una mezcla adhesiva en particular es un copolímero de etileno/buteno-1 de  $M_w$  50.000 (buteno-1: porcentaje en peso = 16), (buteno-1: porcentaje en moles = 8,7) mezclado con un copolímero de etileno/buteno-1 de  $M_w$  29.000 (buteno-1: porcentaje en peso = 17), (buteno-1: porcentaje en moles = 9,3) con un adherente alifático sólido, Escoréz 1310LC, y un adherente alifático lí-

quido. Otro ejemplo es un copolímero de etileno/buteno-1 de  $M_w$  50.000 (buteno-1: porcentaje en peso = 16), (buteno-1: porcentaje en moles = 8,7) mezclado con un copolímero de etileno/buteno-1 de  $M_w$  29.000 (buteno-1: porcentaje en peso = 17), (buteno-1: porcentaje en moles = 9,3) con un adherente de oligo(ciclopentadieno)hidrogenado sólido, Escorez 5.380.

La mezcla de los dos componentes del copolímero puede elegirse de tal manera que la mezcla pueda tener una MWD unimodal y una CD bimodal (MWD estrecha/CD amplia); MWD bimodal y una CD unimodal (MWD amplia/CD estrecha); una MWD multimodal con una CD unimodal (MWD amplia/CD estrecha); una MWD unimodal con una CD multimodal (MWD estrecha/CD amplia); o una MWD multimodal con una CD multimodal (MWD amplia/CD amplia).

Se usa deseablemente cera parafínica o cera microcristalina en la composición de adhesivo de fusión en caliente cuando se desea viscosidad en masa fundida baja. Dependiendo de la naturaleza y cantidad de los adherentes usados, la cera puede comprender desde cero a 30 por ciento en peso de la composición adhesiva, preferiblemente desde cero a 20 por ciento en peso de la composición adhesiva. La composición de fusión en caliente puede incluir también aditivos convencionales tales como pigmentos, cargas, antioxidantes, estabilizadores, y similares, en cantidades convencionales pero el adhesivo de fusión en caliente está preferiblemente esencialmente libre de disolventes. Los antioxidantes tales como Irganox 1010, cuando se usan, están típicamente presentes en 0,5 por ciento en peso de la composición de adhesivo de fusión en caliente.

Los copolímeros de etileno-alfa-olefina de la presente invención pueden producirse de acuerdo con cualquier procedimiento de polimerización conocido, incluyendo un procedimiento de polimerización en suspensión, de polimerización en fase gas, y de polimerización a alta presión.

Un procedimiento de polimerización en suspensión generalmente usa presiones por encima de la atmosférica y temperaturas en el intervalo de 40-110°C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero en partículas sólido en un medio de polimerización líquido al que se añaden etileno y los comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. El líquido empleado en el medio de polimerización puede ser un alcano, cicloalcano, o un hidrocarburo aromático tal como tolueno, etilbenceno o xileno. El medio empleado debe ser líquido bajo las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Preferiblemente, se emplea hexano o tolueno.

Los componentes polímeros de la presente invención pueden formarse mediante polimerización en fase gas. Un procedimiento en fase gas utiliza presión por encima de la atmosférica y temperaturas en el intervalo de 50°-120°C. La polimerización en fase gas puede efectuarse en un lecho agitado o fluidizado de catalizador y partículas del producto en un recipiente a presión adaptado para permitir la separación de las partículas de producto de los gases sin reaccionar. El etileno, comonómero, hidrógeno y un gas diluyente inerte tal como nitrógeno a temperatura regulada pueden introducirse o recircularse de tal manera que se mantengan las partículas a una temperatura de 50°C-120°C. Puede añadirse trietil-aluminio a medida que se necesita como un agente de barrido de agua, oxígeno, y otras impurezas accidentales. El producto polímero puede retirarse continua o semi-continuamente a una velocidad tal como para mantener una existencia de producto en el reactor constante. Después de la polimerización y de la desactivación del catalizador, el polímero producto puede recuperarse mediante cualquier medio adecuado. En la práctica comercial, el producto polímero puede recuperarse directamente del reactor en fase gas, liberarse de monómero residual con una purga de nitrógeno, y usarse sin desactivación o separación del catalizador posterior.

Los copolímeros de etileno de la presente invención pueden producirse también de acuerdo con un procedimiento a presión elevada mediante polimerización de etileno en combinación con otros monómeros tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1 o 4-metilpenteno-1 en presencia del sistema catalítico que comprende un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición y un reactivo organo-aluminio. Como se indica más completamente en lo que sigue, es importante, en el procedimiento de alta presión, que la temperatura de polimerización esté por encima de 120°C pero por debajo de la temperatura de descomposición de dicho producto y que la presión de polimerización esté por encima de aproximadamente 500 bares ( $\text{kg/cm}^2$ ). En aquellas situaciones en las que el peso molecular del producto polímero que se produce en un conjunto de condiciones de operación dadas es más elevado que el deseado puede usarse en el procedimiento de esta invención cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica anterior para el control del peso molecular, tal como el uso de hidrógeno o la temperatura del reactor. Como una mejora sobre estos copolímeros y otros adhesivos de fusión en caliente convencionales, esta invención mezcla dos copolímeros conjuntamente, cada uno con requerimientos de CD y MWD específicos, para obtener mayor adhesión al sustrato, y una resistencia a la tracción más elevada de la formulación adhesiva de fusión en caliente.

Los copolímeros de etileno de esta invención se preparan usando un sistema catalítico de derivado de ciclopentadienilo del Grupo IV que comprende catalizador soportado o sin soportar preparado preferiblemente mediante combinación de al menos dos componentes. En un método preferido, el primer componente es un derivado de ciclopentadienilo de un compuesto de metal del Grupo IV que contiene al menos un ligando que se combinará con el segundo componente o al menos una parte del mismo tal como una parte de catión del mismo. El segundo componente es un compuesto de cambio de ion que comprende un catión el cual reaccionará irreversiblemente con al menos un ligando contenido en dicho compuesto de metal del Grupo IV (primer componente) y un anión no coordinante que es bien un complejo de coordinación único que comprende una pluralidad de radicales lipofílicos coordinados covalentemente a y protegiendo un átomo de metaloide o metal que soporta formalmente carga central o un anión que comprende una pluralidad de átomos de boro tales como boranos, carboranos y metalocarboranos poliédricos.

La parte de catión del segundo componente puede comprender ácidos de Bronsted tales como protones o bases de Lewis protonadas o puede comprender ácidos de Lewis reducibles tales como ferricinio, tropilio, trifenilcarbenio o cationes de plata.

En otro método preferido, el segundo componente es un complejo de ácido de Lewis el cual reaccionará con al menos un ligando del primer componente, formando de este modo una especie iónica con el ligando abstraído del primer componente ahora unido al segundo componente. Los alumoxanos y especialmente el metil-alumoxano, el producto formado a partir de la reacción de trietil-aluminio en un hidrocarburo alifático o aromático con cantidades estequiométricas de agua, son segundos componentes de ácidos de Lewis particularmente preferidos.

Los procedimientos de polimerización usados para preparar los copolímeros de etileno/alfa-olefina de esta presente invención hacen uso de diversas formas de catalizadores y sistemas catalíticos con sitios únicos, algunos ejemplos de los cuales se discuten anteriormente. Ejemplos de desarrollos de dichos catalizadores son la Patente de EE.UU. N° 4.937.299 de Ewen, y otros y el Documento EP-A-0.129.368 que se incorporan aquí completamente como referencia. Las publicaciones siguientes describen y definen todas las expresiones de catalizadores de sitio único y sistemas catalíticos de sitio único: Patentes de EE.UU. N°s 4.701.432; 4.808.561; 4.897.445; 4.937.217; 4.937.301; 4.912.075; 4.914.253; 4.925.821; 5.006.506; 5.008.228; 5.017.665; 5.026.798; 5.057.475; 5.055.438; y 5.096.867, la Publicación Internacional PCT WO 92/00333, WO 91/04257, los Documentos EP-A-0.420.436, EP-A-0.277.003 y EP-A-0.277.004.

Los copolímeros de etileno y sus mezclas pueden usarse como una capa adhesiva en el estratificado metálico o polimérico mediante técnicas de estratificación convencionales, tales como, por ejemplo, coextrusión, revestimiento por extrusión, y similares. En una realización preferida, la mezcla de copolímero de etileno se aplica al sustrato como un adhesivo de fusión en caliente que contiene la mezcla polímero y un adherente sólido y/o líquido compatible. Los adherentes sólidos tienen típicamente un punto de reblandecimiento de 70°C a 130°C, preferiblemente desde 80°C a 120°C; un peso molecular promedio en número desde 500 a 1.300, preferiblemente desde 700 a 1.300; un peso molecular promedio en peso desde 1.000 a 3.000, preferiblemente desde 1.200 a 2.500; y una densidad desde 0,80 a 1,30. Como adherentes adecuados pueden mencionarse, resinas alifáticas, resinas de politerpeno, resinas hidrogenadas, y resinas mixtas alifáticas-aromáticas bien conocidas en la técnica. Los ejemplos de resinas alifáticas incluyen aquellas disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez®, Piccotac®, Hércules®, Wingtack®, Hi-Rez®, Quintone®, Tackirol®, etc. Los ejemplos de resina de politerpeno incluyen aquellas disponibles bajo las designaciones comerciales Nirez®, Piccolyte®, Wingtack®, Zonarez®, etc. Los ejemplos de resinas hidrogenadas incluyen aquellas disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez®, Arkon®, Clearon®, etc. Los ejemplos de resinas mixtas alifáticas-aromáticas incluyen aquellas disponibles bajo las designaciones comerciales Escorez®, Regalite®, Hercules AR®, Imprez®, Norsolene M®, Marukarez®, Arkon M®, Quintone®, etc. Pueden emplearse también otros adherentes, con la condición de que ellos sean compatibles con los copolímeros de etileno. El adherente líquido elegido es compatible con el adherente sólido usado en la formulación. Estos adherentes líquidos tienen típicamente un punto de reblandecimiento desde 10°C a 40°C y un peso molecular promedio en peso desde 300 a 600. Dependiendo de la naturaleza y cantidad de los adherentes sólidos usados, el adherente líquido puede comprender desde cero a 30% en peso de la composición adhesiva.

El adhesivo de fusión en caliente se prepara al mezclar convencionalmente en masa fundida los componentes juntos a temperatura elevada (desde 150°C a 200°C) bajo una capa de gas inerte hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Cualquier método de mezcla que produzca una mezcla homogénea sin degradar los componentes de fusión en caliente es satisfactorio. Un método bien conocido en la técnica de mezcla de materiales de este tipo es realizar la mezcla de fusión en caliente en un recipiente calentado equipado con un agitador. A continuación el adhesivo fundido se vertió sobre papel de liberación revestido de silicona y se aplanó a un espesor de 150 µm mediante estirado de una barra calentada a través de la capa de adhesivo. La película de adhesivo, después de enfriarse y despegarse del papel de liberación, se usó para los ensayos adhesivos subsiguientes.

El adhesivo de fusión en caliente, además de tener adhesión mejorada a diversos sustratos tales como aluminio, polietileno, y polipropileno, tiene la ventaja adicional de que la composición de fusión en caliente tiene buenas propiedades a temperaturas elevadas tales como SAFT y PAFT en comparación con las composiciones de fusión en caliente a base de EVA comerciales.

#### Métodos de ensayo

1. *Compatibilidad* - El punto de enturbiamiento es la temperatura a la que la composición adhesiva clara y fundida se enfría para dar la primera indicación de una nube o turbidez. Proporciona una medida de la compatibilidad del adherente en un compuesto adhesivo de fusión en caliente.
2. *Resistencia al despegue en T* - La resistencia al despegue en T se define como la carga media por unidad de ancho de la línea de unión requerida para producir la separación progresiva de 2 productos adherentes unidos. La velocidad de separación es de 51 mm/minuto.
3. *Temperatura de ruptura de la adhesión bajo cizallamiento (SAFT)* - Se preparan solapas de cizalla de 25,4 mm x 25,4 mm unidas a papel Kraft. Las muestras se cuelgan verticalmente en una estufa de circulación de

## ES 2 096 346 T5

aire a 30°C y se suspende un peso de 500 gramos desde el fondo de la tira. La temperatura de la estufa se aumenta 5,6°C cada 15 minutos. La temperatura de ruptura bajo cizallamiento es la media de tres lecturas.

4. *Temperatura de ruptura de la adhesión por despegue (PAFT)* - Se preparan adhesivos de 25,4 mm x 76 mm unidos a papel Kraft. Las muestras se colgaron horizontalmente (en modo de despegue) en una estufa de circulación de aire y se suspende un peso de 100 gramos del extremo libre de la unión. La temperatura de la estufa se eleva 5,6°C cada 15 minutos. La temperatura de ruptura por despegue es la media de tres lecturas.
5. *Índice de fluidez del polímero* - El índice de fluidez (abreviadamente MI) se midió de acuerdo con ASTM D1238, condición E, a 190°C y 2,16 kg. Estas son las condiciones típicas usadas para los polietilenos y los polímeros EVA.
6. *Punto de fusión cristalino (abreviadamente  $T_m$ )* - La  $T_m$  se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (abreviadamente DSC). Las velocidades de calentamiento y de enfriamiento eran de 10°C/minuto.  $T_m$  es la temperatura a la que se produce un máximo en la curva de absorción de calor.
7. *Cromatografía de permeabilización a través de gel (abreviadamente GPC)* - Se determinaron  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_w/M_n$  del copolímero y de la mezcla de copolímero mediante un instrumento Waters GPC a 150°C equipado con un juego de ultra-estiragel de cuatro columnas con porosidades de  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  y  $10^6$  Angstroms, operado a 145°C. La fase móvil era 1,2,4-triclorobenceno. Las columnas se calibraron en el intervalo de peso molecular de 5.000-350.000 usando estándares de polietileno lineal con distribución de peso molecular estrecha del NIST (National Institute of Standards and Testing).
8. *Distribución de la composición (abreviadamente DC) vía fraccionamiento por elución con elevación de temperatura (abreviadamente TREF)* - Se midió el índice de anchura de la distribución de la composición de mezcla de polímero y copolímero (abreviadamente CDBI) mediante un instrumento de separación de la CD basado en un principio bien conocido: la solubilidad de un copolímero cristalino es una función fuerte de la temperatura. El corazón del instrumento es una columna rellena con perlas de vidrio sólidas. Se preparó una solución diluida del copolímero o de la mezcla de copolímero de interés, en tetracloroetileno y se colocó en la columna a 120°C. A continuación la temperatura se puso rápidamente cuesta abajo a 0°C. Esto dio lugar a que el polímero cristalizara fuera de la solución quiescente sobre la superficie de las perlas. Se bombeó disolvente puro (tetracloroetileno) a través de la columna mientras que la temperatura se programó hacia arriba a una velocidad controlada a 120°C. Un detector de infrarrojo midió continuamente la concentración de polímero en el efluente de la columna, y se obtuvo una curva continua de distribución de la solubilidad.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, 7, 10, 11 y 12. Los Ejemplos 1-6, 8, 9 13 y 14 y los ejemplos comparativos se refieren a la preparación de copolímeros individuales y a composiciones a base de copolímeros únicos, o dos o tres copolímeros pero no son representativos de la invención reivindicada.

### Ejemplos 1 y 2

El catalizador para la polimerización de los copolímeros de etileno se preparó como sigue. Una cantidad de 800 gramos de gel de sílice y una parte alícuota de 2700 ml de solución (10 por ciento) de metil-alumoxano/tolueno se colocaron en un reactor de 7,5 litros y se permitió reaccionar a temperatura ambiente durante una hora. Una cantidad de 21,6 gramos de dicloruro de bis-(indenil)-circonio suspendida en 300 ml de tolueno se añadió al reactor y la mezcla se permitió reaccionar a 65°C durante 30 minutos. A continuación el reactor se calentó a 75°C mientras que se purgaba gas nitrógeno a través del reactor para separar el disolvente. El calentamiento y la purga de nitrógeno se paró cuando la mezcla en el reactor se convirtió en un polvo de flujo libre.

La polimerización se efectuó en un reactor en fase gas de lecho fluidizado de 40 cm de diámetro. Etileno, buteno-1, y nitrógeno se alimentaron continuamente en el reactor para mantener una velocidad de producción constante. El producto se separó periódicamente del reactor para mantener el peso del lecho deseado. Las condiciones de polimerización se muestran en la Tabla I.

TABLA I

*Polimerización en fase gas*

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| Temperatura (°C)                                | 62  |
| Presión total (bar)                             | 21  |
| Velocidad del gas (km/h)                        | 1,6 |
| Velocidad de alimentación del catalizador (g/h) | 11  |
| Velocidad de producción (kg/h)                  | 13  |

El producto polimerizado tenía un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 20.000, un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 50.000, y por consiguiente una relación de  $M_w$  a  $M_n$  de 2,50. El polímero tenía valores de  $M_i$  y de  $T_m$  de 24 y 79°C, respectivamente. El polímero tenía un pico de pérdida viscoelástica según se determina sobre un Rheometrics System IV Spectrometer a -46°C. El espectrómetro Rheometrics System IV mide la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . La  $T_g$  es importante en el comportamiento del adhesivo de fusión en caliente, por cuanto que es una indicación de sus niveles de uso a baja temperatura. El porcentaje de buteno-1 en el polímero era de 16 (porcentaje en moles = 8,7) y la densidad del polímero es 0,898. El comportamiento del adhesivo de fusión en caliente de las composiciones a base de este copolímero de etileno se comparó con composiciones a base de un copolímero EVA (Tabla II). Las composiciones de HMA a base de EVA son ilustrativas de los HMA comerciales y convencionales. Este polímero de EVA tenía una  $M_n$  de 19.000, una  $M_w$  de 41.000 y por consiguiente una relación  $M_w/M_n$  de 2,16. Este polímero EVA tenía valores de  $M_i$  y de  $T_m$  de 32 y 69°C, respectivamente. Este polímero tenía un pico de pérdida viscoelástica a -29°C. El porcentaje de acetato de vinilo en el polímero es de 28 y la densidad del polímero es 0,934. Escorez® 2393 es una resina mixta alifática-aromática. Foral® 105 es un éster de colofonia. Escorez® 5380 y Escorez® 5300 son resinas sólidas cíclicas hidrogenadas. La Resina A es una resina hidrocarbonada líquida cíclica hidrogenada que tiene un punto de reblandecimiento de 37°C, una  $M_w$  de 340,  $M_w/M_n = 3,3$  y  $T_g = -13^\circ\text{C}$ . Aristowax 165R es una cera parafínica con  $T_m$  de 68°C.

TABLA II

| Formulación                                                 | Ejemplos comparativos        |      | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------|------|-----------|-----------|
|                                                             | A                            | B    |           |           |
| EVA                                                         | 45                           | 45   | -         | -         |
| Copolímero de etileno/buteno-1                              | -                            | -    | 45        | 45        |
| Escorez® 2393                                               | 45                           | -    | -         | -         |
| Foral® 105                                                  | -                            | 45   | -         | -         |
| Escorez® 5380                                               | -                            | -    | 45        | -         |
| Escorez® 5300                                               | -                            | -    | -         | 45        |
| Resina A                                                    | -                            | -    | -         | 10        |
| Aristowax® 165                                              | 10                           | 10   | 10        | -         |
| Propiedades                                                 |                              |      |           |           |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, Pa.s                         | 14,4                         | 11,5 | 47,0      | 67,0      |
| Punto de enturbiamiento, °C                                 | 77                           | 59   | 118       | 116       |
| Esfuerzo de tracción a alargamiento del 1000%, $10^{-5}$ Pa | 66                           | 55   | 29        | 35        |
| Despegue en T, g/mm                                         |                              |      |           |           |
| Aluminio                                                    | 71                           | 100  | 107       | 40        |
| Polietileno                                                 | 9                            | 62   | 132       | 41,5      |
| Polipropileno                                               | 5,4                          | 60   | 294       | 69        |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gramos, °C             | 70                           | 75   | 90        | 93        |
| PAFT, Kraft, 25,4 mm x 76,2 mm x 100 g, °C                  | 59                           | 55   | 51        | 64        |
| Flexibilidad en frío, -20°C/16 horas                        | -----desgarro del papel----- |      |           |           |

## ES 2 096 346 T5

Todas las formulaciones de fusión en caliente contenían 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. Se encontró sorprendentemente que las formulaciones de fusión en caliente a base de copolímero de etileno/buteno-1 mostraron excelente resistencia al despegue con sustratos metálicos y de poliolefinas cuando se comparan con la formulación de EVA convencional, y valores de SAFT y PAFT elevados. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran de 177°C/2,8 bares/2 segundos para sustratos de aluminio, y de 149°C/2,8 bares/2 segundos tanto para los sustratos de polietileno como de polipropileno. Todos los sustratos estaban sin tratar.

### Ejemplos 3 y 4

El idéntico copolímero de etileno/buteno-1 que se discutió anteriormente, se usó para preparar las composiciones adhesivas de fusión en caliente a base de resinas alifáticas Escorez® 1310LC y las resinas alifáticas hidrogenadas Resinas B y C (Tabla III). La Resina B es una resina alifática hidrogenada sólida. La Resina C es una resina alifática hidrogenada líquida. Los puntos de reblandecimiento de las Resinas B y C son 75°C y 24°C respectivamente, y las  $M_w$  1.400 y 460, respectivamente. La  $M_w/M_n$  = 1,5 y 1,4, respectivamente y la  $T_g$  = 25°C y -26°C, respectivamente. Los resultados del comportamiento de estas formulaciones se resumen en la Tabla III.

TABLA III

| Formulación                                                             | Ejemplo 3              | Ejemplo 4 |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------|
| Copolímero de etileno/buteno-1                                          | 45                     | 45        |
| Escorez® 1310LC                                                         | -                      | 30        |
| Resina B                                                                | 40                     | -         |
| Resina C                                                                | 15                     | 25        |
| Propiedades                                                             |                        |           |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, (Pa.s)                                   | 42,0                   | 46,0      |
| Punto de enturbiamiento, °C                                             | 117                    | 112       |
| Esfuerzo de tracción a alargamiento del 1000%,<br>(10 <sup>-5</sup> Pa) | 14                     | 14        |
| Despegue en T, (g/mm)                                                   |                        |           |
| Aluminio                                                                | 32,5                   | 217       |
| Polietileno                                                             | 30,8                   | 16,2      |
| Polipropileno                                                           | 240                    | 230       |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gramos,<br>(°C)                    | 92                     | 89        |
| PAFT, Kraft, 25,4 mm x 76,2 mm x 100 g, (°C)                            | 53                     | 54        |
| Flexibilidad en frío, -20°C/16 horas                                    | --Desgarro del papel-- |           |

Se encontró sorprendentemente que los adhesivos de fusión en caliente a base de copolímero de etileno/buteno-1 mostraron excelente resistencia al despegue con sustratos metálicos y de poliolefinas, especialmente con polipropileno, y valores de SAFT y PAFT elevados. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran idénticas a las condiciones usadas en los Ejemplos 1 y 2. Todos estos sustratos estaban sin tratar.

### Ejemplos 5 y 6

Se siguieron los procedimientos de los Ejemplos 1 y 2 para preparar el catalizador y el copolímero de etileno excepto que se usó hexeno-1 como el monómero de alfa-olefina. El producto polimerizado tenía una  $M_n$  de 28.000, una  $M_w$  de 54.000, y una relación  $M_w/M_n$  de 1,93. El polímero tenía valores de MI y de  $T_m$  de 14 y 96°C, respectivamente. El polímero tenía un pico de pérdida viscoelástica según se determina sobre un Rheometrics System IV Spectrometer a -52°C. El porcentaje en peso de hexeno-1 en el copolímero era de 16 (porcentaje en moles = 6,0) y la densidad



## ES 2 096 346 T5

del polímero es 0,901. Este polímero se usó para preparar dos composiciones de fusión en caliente a base de resinas alifáticas Escorez® 1310LC, y Resinas B y C (Tabla IV). Todos los adhesivos de fusión en caliente contenían 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. Se encontró sorprendentemente que los adhesivos de fusión en caliente a base de copolímero de etileno/hexeno-1 mostraron buena resistencia al despegue con sustratos metálicos y de poliolefinas, y valores de SAFT y PAFT elevados. Por consiguiente, este copolímero de etileno/hexeno-1 formulado en los HMA mostraron mejoras sustanciales e inesperadas similares sobre las formulaciones a base de EVA convencionales. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran idénticas a las condiciones usadas en los Ejemplos 1 y 2. Todos los sustratos estaban sin tratar.

TABLA IV

| Formulación                                                          | Ejemplo 5              | Ejemplo 6 |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------|
| Copolímero de etileno/hexeno-1                                       | 45                     | 45        |
| Escorez® 1310LC                                                      | -                      | 30        |
| Resina B                                                             | 40                     | -         |
| Resina C                                                             | 15                     | 25        |
| Propiedades                                                          |                        |           |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, (Pa.s)                                | 76,0                   | 73,0      |
| Punto de enturbiamiento, (°C)                                        | 119                    | 111       |
| Esfuerzo de tracción a alargamiento del 1000%, (10 <sup>-5</sup> Pa) | 40,5                   | 42        |
| Despegue en T, (g/mm)                                                |                        |           |
| Aluminio                                                             | 145                    | 47        |
| Polietileno                                                          | 5,5                    | 11        |
| Polipropileno                                                        | 160                    | 18        |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gramos, (°C)                    | 92                     | 94        |
| PAFT, Kraft, 25,4 mm x 76,2 mm x 100 g, (°C)                         | 72                     | 70        |
| Flexibilidad en frío, -20°C/16 horas                                 | --Desgarro del papel-- |           |

### Ejemplos comparativos

Dos polietilenos de baja densidad lineales LLDPE-1 y LLDPE-2 se usaron a continuación como resinas base en formulaciones similares a las usadas en los Ejemplos 1-6. Ambos LLDPE-1 y LLDPE-2 son copolímeros de etileno/hexeno-1 fabricados comercialmente. Estos dos polietilenos se usaron para mostrar los efectos del porcentaje de incorporación de comonomero en el comportamiento del HMA. Ambos de estos polímeros (LLDPE-1 y LLDPE-2) contienen a lo sumo 5,3 por ciento en peso ó 1,9 por ciento en moles de hexeno-1 y tienen CD amplia y MWD amplia.

Estos dos copolímeros, LLDPE-1 y LLDPE-2 son ejemplos de polímeros que guardan parecido con aquellos de la presente invención, pero que tienen porcentajes de incorporación del comonomero más bajo. Los LLDPE-1 y LLDPE-2 se usaron para preparar composiciones adhesivas de fusión en caliente que contienen resinas cíclicas hidrogenadas Escorez® 5300, Escorez® 5380, y Resina A (Tabla V). Los LLDPE-1 y LLDPE-2 tenían valores de MI/densidad de 55/0,926 y 12/0,926, respectivamente. Todos los adhesivos de fusión en caliente contenían 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. La resistencia al despegue con polipropileno sin tratar de los adhesivos de fusión en caliente formulados con LLDPE era inferior a la de los adhesivos de fusión en caliente formulados con copolímeros de etileno de los Ejemplos 1-6. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T en la Tabla V era 150°C/2,8 bares/10 segundos.

TABLA V

| Formulación                 | Ejemplos comparativos |     |    |
|-----------------------------|-----------------------|-----|----|
|                             | C                     | D   | E  |
| LLDPE-1                     | 45                    | -   | 40 |
| LLDPE-2                     | -                     | 45  | -  |
| Escorez® 5300               | 45                    | 45  | -  |
| Escorez® 5380               | -                     | -   | 40 |
| Resina A                    | 10                    | 10  | 20 |
| Viscosidad* a 180°C, (Pa.s) | 46,0                  | 180 | -  |
| Despegue en T, (g/mm)       |                       |     |    |
| Polipropileno               | 7,2                   | 9   | 9  |

\* Viscosidad compleja según se determina mediante Rheometrics System IV Spectrometer.

Como puede verse la adhesión al polipropileno, por ejemplo, cae precipitadamente.

Los Ejemplos 7-15 son demostrativos de los resultados inesperados adicionales obtenidos mediante mezcla de al menos dos copolímeros formados de acuerdo con el método discutido anteriormente.

Ejemplos 7, 8 y 9

En la Tabla VI, se usaron dos copolímeros de etileno/buteno 1, Copolímero B y Copolímero C y el copolímero de etileno/buteno-1 descrito en el Ejemplo 1 para preparar tres composiciones de fusión en caliente a base de Escorez 1310LC® y Resina C. Se añadió Irganox® 1010 como un antioxidante. Tanto el Copolímero B como el Copolímero C se prepararon mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El porcentaje en peso de buteno-1 en el copolímero era 18 (porcentaje en moles = 9,9) para el Copolímero B y 17 para el Copolímero C (porcentaje en moles = 9,3). Los índices de fluidez para el Copolímero B y el Copolímero C eran 108 y 230 respectivamente. El Copolímero B y el Copolímero C tenían valores de  $M_n$  de 12.000 y 10.000; valores de  $M_w$  de 33.000 y 29.000; relaciones  $M_w/M_n$  de 2,75 y 2,90 y CDBI de 94,03 por ciento y 72,29 por ciento, respectivamente. Ellos tenían valores de  $T_m$  y de densidad de 81°C y 83°C, y 0,894 y 0,896, respectivamente.

Como se muestra en la Tabla VI, una parte del copolímero de etileno/buteno-1 de bajo índice de fluidez descrito en los Ejemplos 1 y 2 se mezcló con el Copolímero C de índice de fluidez elevado de tal manera que el índice de fluidez de la mezcla de copolímeros que se obtiene era 108, idéntico al del Copolímero C. El valor CDBI del copolímero de etileno/buteno-1 de índice de fluidez bajo era de 72,78 por ciento. La mezcla se preparó de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

$$\log M_w = 5,061 - 0,2539 \log MI$$

y

$$M_w = W_1 M_{w1} + W_2 M_{w2} + \dots$$

en las que  $W_1$  y  $W_2$  son las fracciones en peso de los dos copolímeros. La mezcla de copolímeros tenía un porcentaje en peso de buteno-1 de 16,7 (porcentaje en moles = 9,2),  $M_w$  de 30.000,  $M_n$  de 8.000,  $M_w/M_n$  de 3,75 y CDBI de 94,15 por ciento.

La similitud entre la mezcla de copolímeros, Copolímero B y Copolímero C es que todos ellos tienen CD estrecha, según se refleja por sus valores de CDBI elevados. Su diferencia es que la mezcla de copolímeros tiene una MWD amplia, según se refleja por su valor  $M_w/M_n$  elevado, mientras que tanto el Copolímero B como el Copolímero C tienen MWD estrechas, según se refleja por su valor  $M_w/M_n$  bajo.

Todas las composiciones de fusión en caliente contenían 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran 150°C, 2,8 bares y 10 segundos para el sustrato de polipropileno sin tratar.

Los resultados se resumen en la Tabla VI.

TABLA VI

| Formulación                                            | Ejemplos compara-<br>tivos |     |     |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|-----|-----|
|                                                        | 7                          | 8   | 9   |
| Copolímero B                                           | -                          | 45  | -   |
| Copolímero C                                           | 32,1                       | -   | 45  |
| Copolímero de etileno/buteno-1                         | 12,9                       | -   | -   |
| Escorez® 1310LC                                        | 30                         | 30  | 30  |
| Resina C                                               | 25                         | 25  | 25  |
| Propiedades                                            |                            |     |     |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, (Pa.s)                  | 9,8                        | 8,4 | 4,3 |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gra-<br>mos, (°C) | 81                         | 79  | 79  |
| Resistencia a la tracción, (10 <sup>-5</sup> Pa)       | 12                         | 9   | 7,7 |
| Alargamiento, (%)                                      | 1000                       | 600 | 300 |
| Despegue en T, (g/mm)                                  |                            |     |     |
| Polipropileno                                          | 125                        | 79  | 52  |

Cuando se compara con la formulación 8, el adhesivo de fusión en caliente a base del Copolímero B (MWD estrecha/CD estrecha), y la formulación 9, de adhesivo de fusión en caliente a base del Copolímero C (MWD estrecha/CD estrecha), la formulación 7, de adhesivo de fusión en caliente a base de mezcla de Copolímero C y copolímero de etileno/buteno-1 (MWD amplia/CD estrecha), tiene resistencia a la adherencia mejorada con polipropileno, mejores propiedades de tracción del adhesivo y SAFT más elevada con un ligero sacrificio de su capacidad de tratamiento en masa fundida.

#### Ejemplo 10

El Copolímero D, un copolímero de etileno/buteno-1 preparado mediante los procedimientos de los Ejemplos 1 y 2, se mezcló con Copolímero C de los Ejemplos 7, 8 y 9 para preparar una composición adhesiva de fusión en caliente a base de Escorez® 1310LC y Resina C. Se añadió Irganox® 1010 como un antioxidante. El Copolímero D tenía un porcentaje en peso de buteno-1 de 7,5 (porcentaje en moles = 3,9), densidad de 0,925, índice de fluidez de 21, M<sub>n</sub> de 23.000, M<sub>w</sub> de 52.000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de 2,26, y CDBI de 82,07 por ciento. Por consiguiente, el copolímero D tiene una MWD estrecha/CD estrecha. Como se muestra en la Tabla VII, una parte de este polímero de índice de fluidez bajo, Copolímero D, se mezcló con el Copolímero C de índice de fluidez elevado de tal manera que el índice de fluidez de la mezcla de copolímeros que se obtiene era 108, idéntico al del Copolímero B descrito en los Ejemplos 7, 8 y 9. Esta mezcla se preparó de acuerdo con las dos ecuaciones mostradas en los Ejemplos 7, 8 y 9. La mezcla de copolímeros tenía un porcentaje en peso de buteno-1 de 14,5 (porcentaje en moles = 7,8), M<sub>w</sub> de 29.000, M<sub>n</sub> de 10.000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de 2,90, y CDBI de 58,40 por ciento. Esta mezcla de copolímeros tenía una CD amplia, según se refleja por su valor CDBI bajo.

La composición de fusión en caliente contenía 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran 150°C, 2,8 bares y 10 segundos para el sustrato de polipropileno sin tratar,

## ES 2 096 346 T5

Los resultados del comportamiento del HMA, en comparación con los del Ejemplo VII se resumen en la Tabla VII.

TABLA VII

| Formulación                                       | Ejemplo 7 | Ejemplo 10 |
|---------------------------------------------------|-----------|------------|
| Copolímero C                                      | 32,1      | 33,3       |
| Copolímero D                                      | -         | 11,7       |
| Copolímero de etileno/buteno-1                    | 12,9      | -          |
| Escorez® 1310LC                                   | 30        | 30         |
| Resina C                                          | 25        | 25         |
| Propiedades                                       |           |            |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, (Pa.s)             | 9,8       | 8,9        |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gramos, (°C) | 81        | 86         |
| Resistencia a la tracción, (10 <sup>-5</sup> Pa)  | 12        | 10,5       |
| Alargamiento, (%)                                 | 1000      | 800        |
| Despegue en T, (g/mm)                             |           |            |
| Polipropileno                                     | 125       | 90         |

La mezcla de copolímeros del Ejemplo 7 tenía un CDBI más elevado (o CD estrecha) que la mezcla de copolímeros del Ejemplo 10. Los resultados eran resistencia a la adherencia mejorada con polipropileno y mejores propiedades de tracción del adhesivo (resistencia a la tracción y alargamiento a rotura más elevados) para el Ejemplo 7 que tiene la CD más estrecha de los dos.

### Ejemplo 9

El Copolímero E, un copolímero de etileno/buteno-1 preparado mediante los procedimientos de los Ejemplos 1 y 2, se mezcló con el copolímero de etileno/buteno-1 de los Ejemplos 1 y 2 y el Copolímero C del Ejemplo 7 para preparar dos composiciones adhesivas de fusión en caliente a base de Escorez® 1310LC y Resina C. Se añadió Irganox® 1010 como un antioxidante. El Copolímero E tenía un porcentaje en peso de buteno-1 de 5,5 (porcentaje en moles = 2,9), densidad de 0,921, índice de fluidez de 181,  $M_n$  de 9.000,  $M_w$  de 25.000,  $M_w/M_n$  de 2,78, y CDBI de 70,72 por ciento. Como se muestra en la Tabla VIII, se prepararon dos mezclas de copolímeros diferentes usando los tres copolímeros anteriores de tal manera que el índice de fluidez de cada una de las mezclas de copolímeros era 108, idéntico al del Copolímero B descrito en los Ejemplos 7, 8 y 9. Estas dos mezclas se prepararon de acuerdo con las dos ecuaciones descritas en los Ejemplos 7, 8 y 9. Tenían un porcentaje en peso de buteno-1 de 11,9 (porcentaje en moles = 6,4) y 9,6 (porcentaje en moles = 5,0), idéntico valor de  $M_w$  de 30.000, idéntico valor de  $M_n$  de 8.000, idéntico valor de  $M_w/M_n$  de 3,75, y valores de CDBI de 51,51 por ciento y 51,69 por ciento. Por consiguiente, la mezcla usada como base para los Ejemplos 11 y 12 tenía CD amplia según se refleja por sus valores CDBI bajos y MWD amplia, según se refleja por sus valores  $M_w/M_n$  elevados.

Las composiciones de fusión en caliente contenían 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran 150°C, 2,8 bares y 10 segundos para el sustrato de polipropileno sin tratar.

## ES 2 096 346 T5

Los resultados, en comparación con los del Ejemplo 7 en los Ejemplos 7, 8 y 9 se resumen en la Tabla VIII.

TABLA VIII

| Formulación                                       | Ejemplos |      |      |
|---------------------------------------------------|----------|------|------|
|                                                   | 7        | 11   | 12   |
| Copolímero C                                      | 32,1     | 14,8 | 6,6  |
| Copolímero E                                      | -        | 19,2 | 28,2 |
| Copolímero de etileno/buteno-1                    | 12,9     | 11,0 | 10,2 |
| Escorez® 1310LC                                   | 30       | 30   | 30   |
| Resina C                                          | 25       | 25   | 25   |
| Propiedades                                       |          |      |      |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, (Pa.s)             | 9,8      | 9,8  | 9,7  |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gramos, (°C) | 81       | 94   | 81   |
| Resistencia a la tracción, (10 <sup>-5</sup> Pa)  | 12       | 20,6 | 23,8 |
| Alargamiento, (%)                                 | 1000     | 900  | 800  |
| Despegue en T, (g/mm)                             |          |      |      |
| Polipropileno                                     | 125      | 29   | 5    |

La mezcla de copolímeros del Ejemplo 7 tenía un CDBI más elevado (o CD más estrecha) que las dos mezclas de copolímeros de los Ejemplos 11 y 12. El resultado era resistencia a la adherencia mejorada con polipropileno para el Ejemplo 7 de nuevo con la CD más estrecha.

### Ejemplos 13 y 14

El copolímero de etileno/buteno-1 de los Ejemplos 1 y 2, el Copolímero D del Ejemplo 10 y el Copolímero E de los Ejemplos 11 y 12 se usaron para preparar dos composiciones adhesivas de fusión en caliente a base de Escorez® 1010 y Resina C. Se añadió Irganox® como un antioxidante. Como se muestra en la Tabla IX, una parte del copolímero de etileno/buteno-1 de índice de fluidez bajo o Copolímero D se mezcló con el Copolímero E de índice de fluidez elevado de tal manera que el índice de fluidez de ambas mezclas de copolímero era de 108, idéntico al del Copolímero B en los Ejemplos 7, 8 y 9. Estas dos mezclas de copolímeros se prepararon de acuerdo con las dos ecuaciones descritas en los Ejemplos 7, 8 y 9. Ellas tenían niveles de porcentaje en peso de buteno-1 de 7,8 (porcentaje en moles = 4,1) y 5,8 (porcentaje en moles = 3,0), valores idénticos de  $M_w$  de 30.000, valores idénticos de  $M_n$  de 9.000, valor idéntico de  $M_w/M_n$  de 3,33, y valores CDBI de 59,77 por ciento y 73,42 por ciento. Por consiguiente, ambas mezclas de copolímeros tenían MWD amplias, según se refleja por sus valores  $M_w/M_n$  elevados. Sin embargo, la primera mezcla de copolímeros tenía una CD más amplia que la segunda mezcla de copolímeros.

Las composiciones de fusión en caliente contenían 0,5 por ciento en peso de Irganox® 1010 basado en el peso total de la mezcla adhesiva. Las condiciones de adherencia para las probetas de despegue en T eran 150°C, 2,8 bares y 10 segundos para el sustrato de polipropileno sin tratar.

Los resultados del comportamiento del HMA, en comparación con los del Ejemplo 7, se resumen en la Tabla IX.

TABLA IX

| Formulación                                       | Ejemplos |      |      |
|---------------------------------------------------|----------|------|------|
|                                                   | 7        | 13   | 14   |
| Copolímero C                                      | 32,1     | --   | --   |
| Copolímero de etileno/buteno-1                    | 12,9     | 9,9  | -    |
| Copolímero D                                      | -        | -    | 7,8  |
| Copolímero E                                      | -        | 35,1 | 37,2 |
| Escorez® 1310LC                                   | 30       | 30   | 30   |
| Resina C                                          | 25       | 25   | 25   |
| Propiedades                                       |          |      |      |
| Viscosidad Brookfield a 180°C, (Pa.s)             | 9,8      | 10,8 | 8,7  |
| SAFT, Kraft, 25,4 mm x 25,4 mm x 500 gramos, (°C) | 81       | 102  | 106  |
| Resistencia a la tracción, (10 <sup>-5</sup> Pa)  | 12       | 29   | 26   |
| Alargamiento, (%)                                 | 1000     | 800  | 250  |
| Despegue en T, (g/mm)                             |          |      |      |
| Polipropileno                                     | 125      | 1,8  | 0,09 |

La mezcla de copolímero en la formulación 7 tenía un CDBI más elevado (o CD más estrecha) y un nivel de porcentaje en peso de buteno-1 más elevado que las dos mezclas de copolímero de los Ejemplos 13 y 14. El resultado era resistencia a la adherencia mejorada con el polipropileno para el Ejemplo 7. Aunque la mezcla de copolímero del Ejemplo 14 tenía un CDBI más elevado (o CD más estrecha) que la del Ejemplo 13, la resistencia a la adherencia con polipropileno es más baja debido al nivel más bajo de porcentaje en peso de buteno-1.

Mientras que los ejemplos específicos se refieren a copolímeros adhesivos con etileno y las alfa-olefinas de buteno-1 y hexeno-1, es de apreciar que cualquiera de las alfa-olefinas que tengan 3 ó más átomos de carbono son adecuadas en el contexto de la invención. Así, propileno, penteno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, octeno-1, y similares y sus mezclas tipifican los comonómeros operables dentro del contexto de la invención. La mezcla de copolímeros puede ser mezcla de copolímero de etileno/(alfa-olefina) 1 y copolímero de etileno/(alfa-olefina) 2, y similares.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende una mezcla de al menos un primer y un segundo copolímero de etileno/alfa-olefina y un adherente, comprendiendo dicho primer copolímero de etileno/alfa-olefina desde 3 a 17 por ciento en moles de una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$ , preferiblemente  $C_3$  a  $C_8$ , y un peso molecular promedio en peso desde 20.000 a 39.500, y comprendiendo dicho segundo copolímero de etileno/alfa-olefina desde 3 a 17 por ciento en moles de una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$ , preferiblemente  $C_3$  a  $C_8$ , y un peso molecular promedio en peso desde 40.000 a 100.000, en la que dicho primer copolímero de etileno/alfa-olefina está presente en dicha mezcla en un 40 a 95 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de copolímero total, y dicho segundo copolímero de etileno/alfa-olefina está presente en dicha mezcla en un 5 a 60 por ciento en peso, basado en el peso de la mezcla de copolímero total.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que cada uno de dichos copolímeros de etileno/alfa-olefina tiene un índice de anchura de distribución de la composición superior al 70 por ciento.

3. La composición de la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha alfa-olefina de cada uno de los copolímeros se selecciona del grupo que consiste en buteno-1, hexeno-1, octeno-1, y 4-metilpenteno-1.

4. La composición de la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el primero o el segundo o ambos de los copolímeros de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular de menos de 4.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha alfa-olefina está presente desde 5 a 11 por ciento en moles, en cada uno de dichos copolímeros de etileno/alfa-olefina.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla de copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular bimodal y una distribución de composición unimodal.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla de copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular y distribución de composición seleccionada del grupo que consiste en distribución de peso molecular unimodal/distribución de composición bimodal, distribución de peso molecular multimodal/distribución de composición unimodal, distribución de peso molecular unimodal/distribución de composición multimodal, y distribución de peso molecular multimodal/distribución de composición multimodal.

8. Una composición adhesiva de fusión en caliente, que comprende una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, de copolímeros de etileno/alfa-olefina y un adherente, comprendiendo dicha mezcla al menos dos copolímeros de etileno/alfa-olefina, comprendiendo cada uno de dichos copolímeros desde 3 a 17 por ciento en moles de una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{20}$ ; obteniéndose cada uno de dichos copolímeros de etileno/alfa-olefina mediante un procedimiento de polimerización en el que el etileno y la alfa-olefina se polimerizan en presencia de un sistema catalítico que comprende un ciclopentadienilo-metal de transición que contiene el componente catalítico y el activador del catalizador.