

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 462**

51 Int. Cl.:

C09J 123/08 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2019** **PCT/KR2019/005371**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2019** **WO19212310**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2019** **E 19796559 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2023** **EP 3715389**

54 Título: **Composición de adhesivo que incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina**

30 Prioridad:

04.05.2018 KR 20180052043
04.05.2018 KR 20180052046

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2023

73 Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)
128, Yeoui-daero
Yeongdeungpo-gu, Seoul 07336, KR

72 Inventor/es:

GWAK, RAE KEUN;
LEE, EUN JUNG;
GONG, JIN SAM;
JUN, JUNG HO y
KIM, TAE SU

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

Observaciones:

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

ES 2 947 462 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 de adhesivo que incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de adhesivo que incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina, y a un artículo que incluye la misma.

10 **Antecedentes de la técnica**

Los sistemas de catalizador de polimerización de olefinas pueden clasificarse en sistemas de catalizador de Ziegler-Natta y de metalloceno, y estos dos sistemas de catalizador altamente activos se han desarrollado según las características de cada uno. El catalizador de Ziegler-Natta se ha aplicado ampliamente en un procedimiento comercial desde su invención en la década de 1950, pero es un catalizador de múltiples sitios en el que coexisten muchos sitios activos y tiene las características de una amplia distribución de peso molecular de un polímero, además, dado que la distribución de composición de un comonomero no es uniforme, existen limitaciones en cuanto a asegurar las propiedades físicas deseadas.

Mientras tanto, el catalizador de metalloceno se compone de la combinación de un catalizador principal que tiene un compuesto de metal de transición como componente principal y un promotor que es un compuesto organometálico que tiene aluminio como componente principal, y tal catalizador es un catalizador complejo homogéneo y es un catalizador de sitio único. Según las propiedades de sitio único, se obtiene un polímero que tiene una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición uniforme de un comonomero, y según la deformación estructural del ligando de un catalizador y las condiciones de polimerización, pueden cambiarse la regularidad estérica, las propiedades de copolimerización, el peso molecular, la cristalinidad, etc. de un polímero.

La patente estadounidense n.º 5.914.289 divulga un método de control del peso molecular y la distribución de peso molecular de un polímero usando catalizadores de metalloceno soportados por soportes individuales, pero la cantidad de disolvente usada para preparar un catalizador soportado y el tiempo de preparación son elevados, y existe el inconveniente de soportar los catalizadores de metalloceno usados sobre soportes individuales.

La solicitud de patente coreana n.º 10-2003-0012308 divulga un método de control de la distribución de peso molecular soportando un catalizador de metalloceno dinuclear y un catalizador de metalloceno mononuclear junto con un activador sobre un soporte y polimerizando mientras se cambia la combinación de los catalizadores en un reactor. Sin embargo, tal método presenta limitaciones en cuanto a lograr las propiedades de los catalizadores individuales al mismo tiempo, y una parte del catalizador de metalloceno se separa de un componente de soporte de un catalizador completo, induciendo de ese modo a la formación de incrustación en un reactor.

Mientras tanto, se prepara un polietileno lineal de baja densidad mediante la copolimerización de etileno y alfa-olefina usando un catalizador de polimerización a baja presión, y es una resina que tiene una distribución de peso molecular estrecha y una ramificación de cadena corta con una determinada longitud sin ninguna ramificación de cadena larga. Una película de polietileno lineal de baja densidad tiene las propiedades de un polietileno común, resistencia a la rotura y alargamiento altos, y excelente resistencia al desgarro y resistencia al impacto de caída de peso y, por tanto, se usa cada vez más en una película estirable, una película superpuesta, etc., en las que el polietileno de baja densidad o el polietileno de alta densidad convencionales son difíciles de aplicar.

Sin embargo, la mayor parte del polietileno lineal de baja densidad que usa 1-buteno o 1-hexeno como comonomero se prepara en un único reactor de fase gaseosa o en un único reactor de suspensión de circuito, y tiene una mayor productividad cuando se compara con un procedimiento que usa un comonomero de 1-octeno. Sin embargo, las propiedades de un producto de este tipo también son muy inferiores a las de un caso que usa un comonomero de 1-octeno debido a las limitaciones de la tecnología de catalizador usada y la tecnología de procedimiento usada, y la distribución del peso molecular del mismo es estrecha y, por tanto, la procesabilidad es deficiente.

La patente estadounidense n.º 4.935.474 informa sobre un método de preparación de polietileno que tiene una amplia distribución de peso molecular mediante el uso de dos o más compuestos de metalloceno. La patente estadounidense n.º 6.828.394 informa de un método de preparación de polietileno que tiene una procesabilidad excelente y que es particularmente adecuado como película, mezclando un comonomero que tiene buenas propiedades de unión y un comonomero sin ellas. Además, la patente estadounidense n.º 6.841.631 y la patente estadounidense 6.894.128 indican que el polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal o multimodal se prepara como un catalizador de metalloceno en el que se usan al menos dos tipos de compuestos metálicos, y es aplicable al uso de una película, un moldeo por soplado, una tubería, etc. Sin embargo, tales productos tienen procesabilidad mejorada pero un estado de dispersión no uniforme por el peso molecular en una partícula unitaria, y el aspecto de la extrusión es áspero y las propiedades físicas son inestables aunque en condiciones de extrusión relativamente buenas.

En tales antecedentes, se requiere continuamente la preparación de un producto excelente que obtenga un equilibrio entre las propiedades físicas y la procesabilidad.

5 El documento US 2015/0045526 A1 se refiere a un polímero a base de olefina que tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n , PDI) de 2~3 y una densidad de 0,85 a 0,88 g/cm³ y satisface la relación de $T_c - T_m > 0$, en la que T_c es la temperatura de cristalización y T_m es el punto de fusión.

Divulgación de la invención

10 Problema técnico

Por consiguiente, la presente invención es para resolver las limitaciones descritas anteriormente de la técnica convencional, y proporcionar una composición de adhesivo que tenga propiedades físicas y propiedades adhesivas excelentes al incluir un copolímero de etileno/alfa-olefina, aunque tenga propiedades de estrecha distribución de peso molecular, baja densidad y peso molecular ultrabajo, cuyo alto contenido cristalino y bajo contenido cristalino sean pequeños para mostrar una distribución de cristalinidad uniforme.

Solución técnica

20 Con el fin de resolver los problemas anteriores, según una realización de la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina; y un agente de pegajosidad, en el que el copolímero de etileno/alfa-olefina satisface las condiciones i) a iv) y vi) a vii) descritas en detalle a continuación. La invención es tal como se define en el juego de reivindicaciones adjunto.

25 Efectos ventajosos

La composición de adhesivo según la presente invención tiene excelentes propiedades de resistencia al calor y adhesivas a baja temperatura al incluir un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una baja densidad, un peso molecular ultrabajo, una distribución de peso molecular estrecha. Por consiguiente, la composición de adhesivo de la presente invención muestra propiedades adhesivas excelentes.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 La terminología usada en el presente documento tiene el propósito de describir realizaciones de ejemplo particulares únicamente y no pretende limitar la presente invención. Se pretende que las formas singulares también incluyan las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Se entenderá que los términos “comprender” y/o “que comprende”, cuando se usan en esta memoria descriptiva, especifican la presencia de características, etapas, elementos establecidos o la combinación de los mismos, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más de otras características, etapas, elementos o la combinación de los mismos.

40 La presente invención puede tener diversos cambios y realizarse de diversas formas, y las realizaciones específicas se ilustran y se explicarán en detalle a continuación. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no se limita a un tipo específico de divulgación, sino que incluye todos los cambios, equivalentes y sustituyentes incluidos en el alcance y rango técnico de la presente invención.

45 1. Composición de adhesivo

Una realización de la presente invención proporciona una composición de adhesivo que incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina; y un agente de pegajosidad, en el que el copolímero de etileno/alfa-olefina satisface las siguientes condiciones i) a iv) y vi) a viii) descritas en detalle a continuación. La invención es tal como se define en el juego de reivindicaciones adjunto.

55 La composición de adhesivo de la presente invención incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una baja densidad, un peso molecular ultrabajo, una distribución de peso molecular estrecha y cristalinidad uniforme, mostrando de ese modo propiedades de procesabilidad y adhesivas excelentes.

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle en primer lugar el copolímero de etileno/alfa-olefina y un método para preparar el mismo.

60 (1) Copolímero de etileno/alfa-olefina

Un copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención satisface las siguientes condiciones i) a iv) y vi) a vii):

65 i) densidad: de 0,85 a 0,89 g/cm³, medida según la norma ASTM D-792,

ii) distribución de peso molecular (MWD): de 1,5 a 3,0,

iii) viscosidad: de 6.000 mPa·s (cP) a 40.000 mPa·s (cP), si se mide a una temperatura de 180 °C, y

iv) índice de cristalización (CI) según la siguiente ecuación 1: de 15 a 25:

[Ecuación 1]

$$CI = A^3/B$$

En la ecuación 1, A es la anchura a media altura (FWHM) medida tal como se detalla a continuación de un pico mostrado durante la medición de la temperatura de cristalización, y B es un valor numérico medido como índice de fluidez (MI) según la norma ASTM D-1238 (condición E, 190 °C, carga de 2,16 kg), en la que el valor numérico tiene una unidad de "dg/min",

vi) número total de grupos funcionales insaturados por 1000 átomos de carbono: 0,8 o menos,

vii) un peso molecular promedio en número (Mn): de 9.000 a 25.000, y

viii) índice de fluidez (MI) a 190 °C, carga de 2,16 kg por la norma ASTM D1238: de 200 a 1.300 dg/min,

en la que la alfa-olefina está comprendida en una cantidad de desde más del 0 hasta el 50 % en moles o menos, con respecto a un peso total del copolímero.

La reticulación entre copolímeros se lleva a cabo mediante vinilo y vinilideno, incluyendo dobles enlaces, y el copolímero de etileno/alfa-olefina satisface el índice de cristalización en el intervalo descrito anteriormente a través de la inyección de una cantidad optimizada de hidrógeno junto con un catalizador que se explicará más adelante durante la polimerización y el mezclado uniforme de un comonomero de alfa-olefina, lo que significa que las cantidades de copolímeros de alta cristalinidad y de baja cristalinidad son pequeñas y se logra una cristalinidad uniforme. Generalmente, las características de fluidización por cizalladura pueden medirse mediante la medición de la viscosidad compleja según la frecuencia, y en un copolímero de este tipo, la viscosidad compleja se mantiene baja en unos intervalos específicos de temperatura y frecuencia angular y, por tanto, la procesabilidad puede ser significativamente excelente.

En particular, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede tener adicionalmente una densidad medida según la norma ASTM D-792 de 0,855 g/cm³ o más, o de 0,86 g/cm³ o más, o de 0,865 g/cm³ o más, y menos de 0,89 g/cm³, o de 0,885 g/cm³ o menos, o de 0,880 g/cm³ o menos.

Generalmente, la densidad de un polímero a base de olefinas está influida por el tipo y la cantidad de un monómero usado durante la polimerización, el grado de polimerización, etc., y un copolímero puede estar influido en gran medida por la cantidad de un comonomero. Con el aumento del comonomero, puede prepararse un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una baja densidad, y la cantidad del comonomero que se introduce posiblemente en un copolímero puede ser dependiente de las propiedades de copolimerización de un catalizador, es decir, las propiedades del catalizador.

En la presente invención, puede introducirse una gran cantidad de un comonomero debido al uso de una composición de catalizador que incluye un compuesto de metal de transición que tiene una estructura específica. Como resultado, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede tener una baja densidad tal como se describió anteriormente, y como resultado, puede mostrar una excelente procesabilidad. Más en particular, el copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener preferiblemente una densidad de 0,860 g/cm³ a 0,885 g/cm³, más preferiblemente, una densidad de 0,865 g/cm³ a 0,880 g/cm³, y en este caso, el mantenimiento de las propiedades mecánicas y la mejora del efecto de la resistencia al impacto según el control de la densidad son incluso más notables.

El copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención tiene una viscosidad de 40.000 mPa·s (cP) o menos si se mide a 180 °C en condiciones que satisfacen las propiedades de baja densidad tal como se describió anteriormente. Más en particular, la viscosidad del copolímero de etileno/alfa-olefina puede ser de 37.000 mPa·s (cP) o menos, o 35.000 mPa·s (cP) o menos. Además, la viscosidad es de 6.000 mPa·s (cP) o más y más en particular puede ser de 7.000 mPa·s (cP) o más, u 8.500 mPa·s (cP) o más.

Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 1,5 a 3,0. En particular, la distribución de peso molecular puede ser de 2,5 o menos, Más en particular, 1,7 o más, o 1,8 o más, o 1,9 o más, y 2,3 o menos, o 2,1 o menos, o 2,0 o menos.

Generalmente, en caso de polimerizar dos o más tipos de monómeros, la distribución de peso molecular (MWD) aumenta, y como resultado, la resistencia al impacto y las propiedades mecánicas pueden disminuir y puede surgir un fenómeno de bloqueo, etc. Teniendo esto en cuenta, en la presente invención, se inyecta una cantidad óptima de

hidrógeno mientras se lleva a cabo la reacción de polimerización, y el peso molecular y la distribución de peso molecular del copolímero de etileno/alfa-olefina así preparado disminuyen, y como resultado, mejoran la resistencia al impacto, las propiedades mecánicas, etc.

5 Mientras tanto, en la presente invención, el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) son pesos moleculares de conversión de poliestireno que se analizan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), y la distribución de peso molecular puede calcularse a partir de la razón de M_w/M_n .

10 El copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede ser un polímero que tiene un peso molecular ultrabajo, que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 15.000 a 45.000 g/mol. Más en particular, el peso molecular promedio en peso puede ser de 17.000 g/mol o más, o de 19.000 g/mol o más, y de 40.000 g/mol o menos, o de 37.000 g/mol o menos, o de 35.000 g/mol o menos.

15 Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 9.000 a 25.000. En particular, el peso molecular promedio en número puede ser de más de 9.000 y de menos de 25.000.

20 Si el peso molecular promedio en peso satisface los intervalos descritos anteriormente, puede esperarse una mejora notable de la procesabilidad en relación con la viscosidad de la composición de adhesivo que incluye el mismo. Es decir, pueden controlarse las propiedades mecánicas y la resistencia al impacto del copolímero de etileno/alfa-olefina, y la viscosidad controlando el tipo de catalizador usado y la cantidad del catalizador usado durante la polimerización, y con las condiciones descritas anteriormente, puede mostrarse una procesabilidad mejorada mientras se mantienen excelentes propiedades mecánicas.

25 Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención tiene un índice de cristalización de 15 a 25 según la ecuación 1 en condiciones de satisfacer las propiedades físicas descritas anteriormente, y puede ser en particular, de 16 o más, o de 17,5 o más, o de 18,5 o más y de 24 o menos, o de 23 o menos, o de 22 o menos, o de 21 o menos.

30 En la ecuación 1, A es la anchura a media altura (FWHM) de un pico mostrado durante la medición de la temperatura de cristalización, y B es un valor numérico medido como índice de fluidez (MI) según la norma ASTM D-1238 (condición E, 190 °C, carga de 2,16 kg), en la que el valor numérico tiene una unidad de "dg/min".

35 La FWHM es un valor derivado de un gráfico de distribución de cristalinidad trazado por valores de dW/dT según la temperatura medida en distribución bivariada por cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC), y el copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener un valor de 30 o menos o de 23 o menos según el peso molecular promedio en peso o el índice de fluidez. En caso de que esta FWHM tenga una relación que satisfaga el intervalo del índice de cristalización que se deriva del índice de fluidez y la ecuación 1, esto puede proporcionar evidencia de una distribución de cristalinidad bastante uniforme en el copolímero de etileno/alfa-olefina y, a través de esto, puede evaluarse para mostrar excelentes propiedades físicas y procesabilidad, en particular, procesabilidad.

40 En particular, como en el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención, en caso de satisfacer las condiciones, hay un pequeño cambio de la viscosidad compleja en intervalos específicos de la temperatura y velocidad de cizalladura durante el procesamiento, y puede mostrarse una procesabilidad significativamente excelente. Por consiguiente, la composición de adhesivo de la presente invención, que incluye el copolímero de etileno/alfa-olefina, puede tener una adhesividad y procesabilidad excelentes.

45 Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener un valor de $ReXR_c$ de 1,0 o menos. En este caso, $Re = k_{ee}/k_{ec}$, $R_c = k_{cc}/k_{ce}$, y k_{ee} representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, k_{ec} representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonomero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, k_{cc} representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonomero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonomero de alfa-olefina, y k_{ce} representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade un monómero de etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonomero de alfa-olefina.

50 Las constantes de velocidad de la reacción de propagación tales como k_{ee} , k_{ec} , k_{cc} y k_{ce} puede obtenerse midiendo la disposición de monómeros usando ^{13}C -RMN, y a través de esto, pueden calcularse Re y R_c . Si el valor calculado del producto de Re y R_c ($ReXR_c$) es de 1,0 o menos, más en particular, de 0,95 o menos, existe una gran posibilidad de que el copolímero de etileno/alfa-olefina dé lugar a un copolímero alternante, y si el valor del producto de Re y R_c ($ReXR_c$) es mayor de 1,0, existe una gran posibilidad de que copolímero de etileno/alfa-olefina dé lugar a un copolímero de bloque. El término "copolímero alternante" significa una forma polimerizada de manera alterna de dos componentes monoméricos que componen el copolímero (por ejemplo: A, B) (por ejemplo: -A-B-A-B-A-B-A-B-), y el término "copolímero de bloque" significa una forma en la que se forma un bloque mediante la polimerización continua de un componente monomérico (A) en un copolímero y luego se forma otro bloque mediante otro

componente monomérico (B) para formar un bloque (por ejemplo: -A-A-A-A-B-B-B-B-).

Por consiguiente, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención tiene un valor del producto de R_e y R_c ($R_e R_c$) de 1,0 o menos. Más en particular, de 0,95 o menos, y puede convertirse en un copolímero alternante en el que se polimeriza de manera continua un comonomero de alfa-olefina y se distribuye de manera uniforme en una cadena principal de polímero. Tal como se describió anteriormente, puesto que el comonomero de alfa-olefina se distribuye de manera uniforme en una cadena principal de polímero, puede mostrarse una excelente estabilidad estructural y, por consiguiente, el cambio de la viscosidad compleja es pequeño en intervalos específicos de temperatura y razón de cizalladura durante el procesamiento, y puede mostrarse una procesabilidad significativamente excelente. Por tanto, la composición de adhesivo de la presente invención que incluye el copolímero de etileno/alfa-olefina también puede tener una adhesividad y procesabilidad excelentes.

Además, el índice de fluidez (MI) es de 200 dg/min a 1.300 dg/min, y en particular, el índice de fluidez puede ser de 400 dg/min o más, de 500 dg/min o más y de 1.200 dg/min o menos, de 1.000 dg/min o menos.

De manera convencional, con el fin de aplicar el copolímero de etileno/alfa-olefina a una composición de adhesivo de fusión en caliente, se ha intentado conseguir un peso molecular ultrabajo, pero en el caso de controlar en gran medida el índice de fluidez de un copolímero, existen problemas de ampliación de la distribución de cristalinidad, degradación de la procesabilidad y deterioro de las propiedades físicas.

Sin embargo, usando un compuesto de metal de transición que tiene una estructura específica como composición de catalizador y aplicando un método de inyección de hidrógeno durante la polimerización según el método de preparación que se explicará más adelante, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede tener pequeñas cantidades de copolímeros de alta cristalinidad y de baja cristalinidad y una baja viscosidad compleja a la misma temperatura, tener cristalinidad uniforme aunque el índice de fluidez se controle alto, y tener propiedades físicas y procesabilidad notablemente mejoradas, en particular procesabilidad según la disminución de la viscosidad compleja en comparación con el método convencional.

Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención tiene un número de grupos funcionales insaturados de 0,8 o menos por 1000 átomos de carbono en el copolímero. Más en particular, el número de los grupos funcionales insaturados puede ser de 0,6 o menos, o de 0,5 o menos, o de 0,45 o menos, o de 0,42 o menos, o de 0,41 o menos, y de 0,1 o más, o de 0,20 o más o de 0,3 o más por 1000 átomos de carbono que constituyen el copolímero. El número de grupos funcionales insaturados en el copolímero puede controlarse controlando la temperatura de polimerización y la cantidad de hidrógeno inyectado durante la preparación. Dado que el copolímero de etileno/alfa-olefina según la presente invención tiene un bajo número de grupos funcionales insaturados tal como se describió anteriormente, pueden mostrarse excelentes propiedades físicas a largo plazo que incluyen una pequeña decoloración y una pequeña razón de cambio de peso molecular y viscosidad después del almacenamiento a alta temperatura (envejecimiento por calor).

En la presente invención, el número de grupos funcionales insaturados en el copolímero puede calcularse a partir de los resultados del análisis de RMN. En particular, el copolímero se disuelve en una disolución de cloroformo-d (w/TMS), y la medición se realiza 16 veces a temperatura ambiente con un tiempo de adquisición de 2 segundos y un ángulo de pulso de 45 °, usando un equipo de RMN Agilent de 500 MHz. Entonces se calibra el pico de TMS en $^1\text{H-RMN}$ a 0 ppm, se confirman un pico relacionado con CH_3 (triplete) de 1-octeno a 0,88 ppm y un pico relacionado con CH_2 (singlete amplio) de etileno a 1,26 ppm, respectivamente, y se calibra un valor de integración del pico de CH_3 a 3 para calcular el contenido. Además, puede calcularse cada número basándose en los valores de integración del vinilo, vinileno y vinilideno en la región de 4,5-6,0 ppm.

Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede tener una temperatura de cristalización (T_c) de 45 °C o más. Más en particular, la temperatura de cristalización puede ser de 50 °C o más, o de 51 °C o más, y de 60 °C o menos, o de 58 °C o menos, o de 56 °C o menos. La alta temperatura de cristalización descrita anteriormente se debe a la distribución uniforme de un comonomero en el copolímero de etileno/alfa-olefina, y con el intervalo de temperatura, puede mostrarse una excelente estabilidad estructural.

Además, el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede tener una temperatura de fusión (T_m) de 60 a 80 °C. Más en particular, la temperatura de fusión puede ser de 65 °C o más, o de 69 °C o más, o de 70 °C o más, y de 75 °C o menos, o de 74,5 °C o menos, o de 74 °C o menos. Con la temperatura de fusión en el intervalo de temperatura descrito anteriormente, puede mostrarse una excelente estabilidad térmica.

En la presente invención, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión del copolímero de etileno/alfa-olefina pueden medirse usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC). En particular, el copolímero se calienta hasta 150 °C, se mantiene durante 5 minutos y se enfría de nuevo hasta 20 °C, y luego, la temperatura se eleva de nuevo. En este caso, la velocidad de elevación y la velocidad de disminución de la temperatura se controlan a 10 °C/min, respectivamente, y los resultados medidos en una sección en la que la temperatura se eleva en segundo lugar se ajustan a la temperatura de fusión, y los resultados medidos en una sección en la que se disminuye la temperatura se ajustan a la temperatura de cristalización.

Además, en el copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención, el monómero a base de alfa-olefina que es el comonomero puede ser un monómero a base de olefina de 4 a 20 átomos de carbono. Un ejemplo particular puede incluir propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno o 1-eicoceno, y estos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más.

Entre ellos, el monómero de alfa-olefina puede ser 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno teniendo en cuenta los notables efectos de mejora si se aplica a una composición de adhesivo, y lo más preferiblemente puede usarse 1-octeno.

Además, en el copolímero de etileno/alfa-olefina, la cantidad de la alfa-olefina que es un comonomero es desde mayor del 0 hasta el 50 % en moles o menos. La cantidad de la alfa-olefina puede seleccionarse de manera apropiada de un intervalo que satisfaga las condiciones de propiedades físicas descritas anteriormente, y puede ser particularmente del 10 al 50 % en moles.

Un copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención puede satisfacer particularmente las siguientes condiciones i) a viii):

i) densidad: de 0,85 a 0,89 g/cm³, medida según la norma ASTM D-792,

ii) distribución de peso molecular (MWD): de 1,5 a 3,0,

iii) viscosidad: de 6.000 mPa·s (cP) a 40.000 mPa·s (cP), si se mide a una temperatura de 180 °C,

iv) índice de cristalización (CI) según la siguiente ecuación 1: de 15 a 25:

[Ecuación 1]

$$CI = A^3/B$$

En la ecuación 1, A es la anchura a media altura (FWHM) medida tal como se detalla a continuación de un pico mostrado durante la medición de la temperatura de cristalización, y B es un valor numérico medido como índice de fluidez (MI) según la norma ASTM D-1238 (condición E, 190 °C, carga de 2,16 kg), en la que el valor numérico tiene una unidad de "dg/min",

v) $ReXRc \leq 1,0$

donde $Re = k_{ee}/k_{ec}$, $Rc = k_{cc}/k_{ce}$,

k_{ee} representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, k_{ec} representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonomero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, k_{cc} representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonomero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonomero de alfa-olefina, y k_{ce} representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade un monómero de etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonomero de alfa-olefina,

vi) número total de grupos funcionales insaturados por 1.000 átomos de carbono: 0,8 o menos,

vii) peso molecular promedio en número (M_n): de 9.000 a 25.000,

viii) índice de fluidez (MI) a 190 °C, carga de 2,16 kg por la norma ASTM D1238: de 200 a 1.300 dg/min,

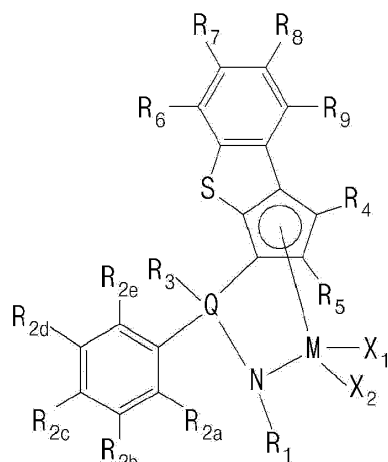
en el que la alfa-olefina está comprendida en una cantidad de desde más del 0 hasta el 50 % en moles o menos, con respecto a un peso total del copolímero.

El copolímero descrito anteriormente puede lograr los efectos descritos anteriormente y puede tener un pequeño número de grupos funcionales insaturados totales y, por tanto, puede esperarse la mejora de efectos tales como la estabilidad a largo plazo.

(2) Método para preparar copolímero de etileno/alfa-olefina

El copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene las propiedades físicas descritas anteriormente puede prepararse mediante un método de preparación que incluye una etapa de polimerización de etileno y un monómero a base de alfa-olefina inyectando hidrógeno en de 45 a 100 cm³/min en presencia de una composición de catalizador que incluye un compuesto de metal de transición de fórmula 1 a continuación.

[Fórmula 1]



En la fórmula 1,

R₁ es hidrógeno; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; alqueno de 2 a 20 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; arilalcoxilo de 7 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono; o arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono,

R_{2a} a R_{2e} son cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; alqueno de 2 a 20 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono; o arilo de 6 a 20 átomos de carbono,

R₃ es hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; alqueno de 2 a 20 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono; arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono; alquilamido de 1 a 20 átomos de carbono; arilamido de 6 a 20 átomos de carbono; o fenilo que se sustituye con uno o más seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, alqueno de 2 a 20 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono y arilo de 6 a 20 átomos de carbono,

R₄ a R₉ son cada uno independientemente un radical metaloide de un metal del grupo 14, que se sustituye con hidrógeno; sililo; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; alqueno de 2 a 20 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono; arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono; o hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono; donde entre R₆ a R₉, pueden conectarse dos o más adyacentes entre sí para formar un anillo,

Q es Si o C,

M es un metal de transición del grupo 4, y

X₁ y X₂ son cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; alqueno de 2 a 20 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono; arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono; alquilamino de 1 a 20 átomos de carbono; o arilamino de 6 a 20 átomos de carbono.

En caso de incluir el compuesto de metal de transición que tiene la estructura de la fórmula 1 anterior en una composición de catalizador y polimerizar etileno y un comonómero a base de alfa-olefina junto con hidrógeno, puede prepararse un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una baja densidad y un peso molecular ultrabajo, tal como se describió anteriormente. Dado que este copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de cristalización de 15 a 25, en particular el índice de cristalización puede ser mayor de 15 y menor de 25, tal como se describió anteriormente, las cantidades de copolímeros de alta cristalinidad y de baja cristalinidad pueden reducirse en gran medida, la viscosidad compleja puede reducirse, y la procesabilidad puede mejorarse en gran medida. Además, pueden mantenerse propiedades físicas equivalentes o mejores en comparación con la técnica convencional. Por consiguiente, una composición de adhesivo que incluya el mismo puede tener tanto excelente resistencia al calor como excelente adhesividad a baja temperatura.

Los sustituyentes en la fórmula 1 se explicarán Más en particular tal como sigue.

R₁ puede ser hidrógeno; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 20 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; arilalcoxilo de 7 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono; o arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono.

5 En particular, R₁ puede ser hidrógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono; arilo de 6 a 12 átomos de carbono; arilalcoxilo de 7 a 13 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 13 átomos de carbono; o arilalquilo de 7 a 13 átomos de carbono.

10 Más en particular, R₁ puede ser hidrógeno o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

R_{2a} a R_{2e} pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; alqueno de 2 a 12 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono; o fenilo.

15 En particular, R_{2a} a R_{2e} pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; alqueno de 2 a 12 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono; o fenilo.

20 Más en particular, R_{2a} a R_{2e} pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; o alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono.

R₃ puede ser hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; alqueno de 2 a 12 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 13 átomos de carbono; arilalquilo de 7 a 13 átomos de carbono; o fenilo que se sustituye con uno o más seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, alqueno de 2 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono y fenilo.

30 En particular, R₃ puede ser hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; alqueno de 2 a 12 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 13 átomos de carbono; arilalquilo de 7 a 13 átomos de carbono; fenilo; o fenilo que se sustituye con uno o más seleccionados del grupo que consiste en halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono, alqueno de 2 a 12 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono y fenilo.

35 Más en particular, R₃ puede ser hidrógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; o fenilo.

R₄ a R₉ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; hidrógeno; alquilo de 1 a 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono; arilo de 6 a 20 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 20 átomos de carbono; o arilalquilo de 7 a 20 átomos de carbono.

40 En particular, R₄ a R₉ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; arilo de 6 a 12 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 13 átomos de carbono; o arilalquilo de 7 a 13 átomos de carbono.

45 Más en particular, R₄ y R₅ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

50 Entre R₆ a R₉, pueden conectarse dos o más adyacentes entre sí para formar un anillo alifático de 5 a 20 átomos de carbono o un anillo aromático de 6 a 20 átomos de carbono; y el anillo alifático o el anillo aromático pueden sustituirse con halógeno, alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, alqueno de 2 a 12 átomos de carbono, o arilo de 6 a 12 átomos de carbono.

55 Además, entre R₆ a R₉, pueden conectarse dos o más adyacentes entre sí para formar un anillo alifático de 5 a 12 átomos de carbono o un anillo aromático de 6 a 12 átomos de carbono; y el anillo alifático o el anillo aromático pueden sustituirse con halógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, alqueno de 2 a 12 átomos de carbono, o arilo de 6 a 12 átomos de carbono.

Más en particular, R₆ a R₉ pueden ser cada uno independientemente hidrógeno o metilo.

60 Además, Q puede ser Si, y M puede ser Ti.

X₁ y X₂ puede ser cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono; alqueno de 2 a 12 átomos de carbono; arilo de 6 a 12 átomos de carbono; alquilarilo de 7 a 13 átomos de carbono; arilalquilo de 7 a 13 átomos de carbono; alquilamino de 1 a 13 átomos de carbono; o arilamino de 6 a 12 átomos de carbono.

En particular, X_1 y X_2 pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 12 átomos de carbono; o alqueno de 2 a 12 átomos de carbono.

Más en particular, X_1 y X_2 pueden ser cada uno independientemente hidrógeno; o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

El compuesto de metal de transición de fórmula 1 forma una estructura en la que ciclopentadieno, condensado con benzotiofeno a través de un enlace de tipo cíclico, y un grupo amido ((N-R₁)) se reticulan de manera estable mediante Q (Si o C), y un metal de transición del grupo 4 forma un enlace de coordinación. Si la composición de catalizador se aplica para polimerizar una olefina, puede producirse una poliolefina que tiene una actividad alta, un peso molecular alto y propiedades tales como un alto grado de copolimerización a una temperatura de polimerización alta.

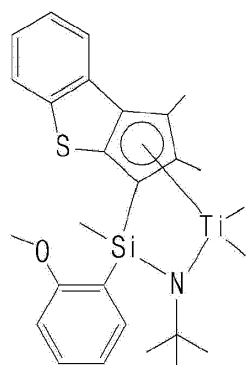
Además, en el compuesto de metal de transición de fórmula 1, cuando el grupo amido (N-R₁) se reticula mediante Q (Si, C), puesto que Q está unido a un grupo fenilo sustituido o no sustituido, puede lograrse una reticulación más estable y puede lograrse una estabilidad electrónicamente excelente si se forma un enlace de coordinación con un metal de transición.

Dado que el compuesto de metal de transición que tiene la estructura descrita anteriormente tiene excelentes propiedades de copolimerización debido al grupo fenilo, puede prepararse un copolímero que tiene una densidad baja con una cantidad más pequeña de un comonomero con respecto a un catalizador que no tiene una estructura central similar al compuesto de metal de transición de fórmula 1 y, al mismo tiempo, dado que el grado de peso molecular es excelente y es posible la polimerización a alta temperatura, existen las ventajas de inyectar hidrógeno de manera estable.

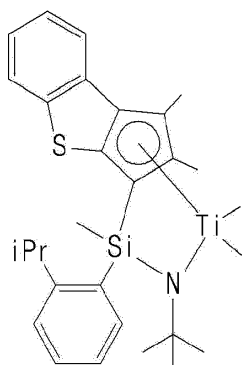
Es decir, se usa el compuesto de metal de transición pero se inyecta una cantidad optimizada de hidrógeno durante la reacción de polimerización en la presente invención y, por tanto, puede proporcionarse un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene un peso molecular ultrabajo, una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de comonomero uniforme. Debido a la estabilidad electrónica/estructural del compuesto de metal de transición, la inclusión de hidrógeno es ventajosa. Por consiguiente, la reacción de terminación se realiza de manera uniforme en la reacción de polimerización debido al hidrógeno, y pueden lograrse los efectos de preparar un copolímero que tiene una distribución de peso molecular estrecha y un peso molecular ultrabajo.

Incluso más en particular, los ejemplos particulares del compuesto de fórmula 1 pueden incluir un compuesto representado por cualquiera de entre las estructuras siguientes, pero la presente invención no se limita a ellas.

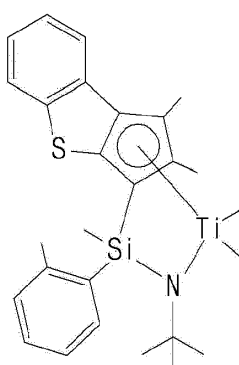
[Fórmula 1-1]



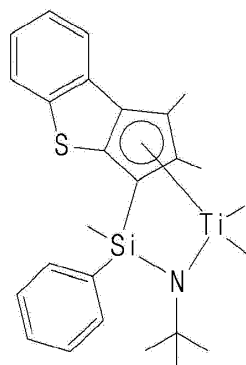
[Fórmula 1-2]



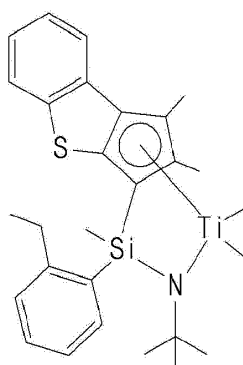
[Fórmula 1-3]



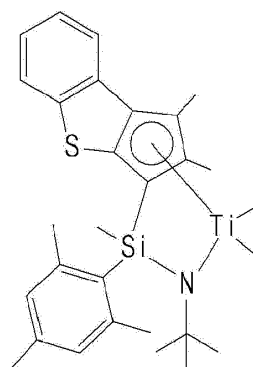
[Fórmula 1-4]



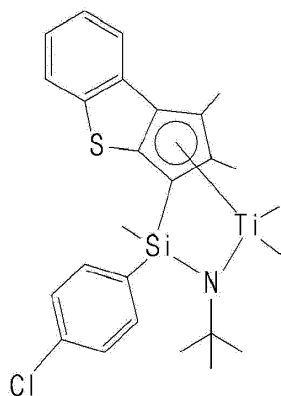
[Fórmula 1-5]



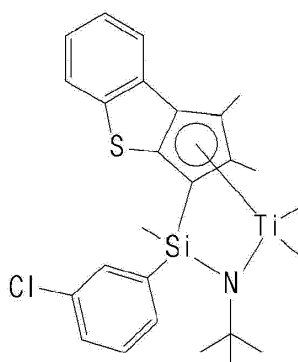
[Fórmula 1-6]



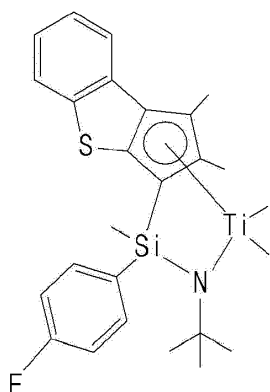
5 [Fórmula 1-7]



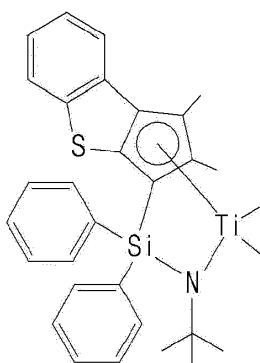
[Fórmula 1-8]



10 [Fórmula 1-9]



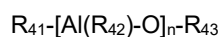
[Fórmula 1-10]



Mientras tanto, en la preparación del copolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención, la composición de catalizador puede incluir además un promotor para activar el compuesto de metal de transición de fórmula 1 anterior.

El promotor es un compuesto organometálico que incluye un metal del grupo 13, y en particular puede incluir uno o más de entre un compuesto de la siguiente fórmula 2, un compuesto de la siguiente fórmula 3 y un compuesto de la siguiente fórmula 4:

[Fórmula 2]



en la fórmula 2,

R_{41} , R_{42} y R_{43} son cada uno independientemente uno cualquiera de entre hidrógeno, halógeno, un grupo hidrocarbilo

de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbilo sustituido con halógeno de 1 a 20 átomos de carbono, y
n es un número entero de 2 o más,

5 [Fórmula 3]



en la fórmula 3, D es aluminio o boro, y

10 cada R_{44} es cada uno independientemente uno cualquiera de entre halógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo sustituido con halógeno de 1 a 20 átomos de carbono,

[Fórmula 4]

15 $[L-H]^+[Z(A)_4]^-$ o $[L]^+[Z(A)_4]^-$

en la fórmula 4,

20 L es un ácido de Lewis neutro o catiónico; H es un átomo de hidrógeno, y

Z es un elemento del grupo 13, y A es cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono; un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono; y uno cualquiera de entre sustituyentes de los
25 cuales uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen por uno o más sustituyentes de entre halógeno, un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y un grupo hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono.

Más en particular, el compuesto de fórmula 2 puede ser un compuesto a base de alquilaluminóxano en el que se combinan unidades de repetición para dar un tipo lineal, circular o reticular, y los ejemplos particulares pueden incluir metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, isobutilaluminóxano o terc-butilaluminóxano.

30 Además, los ejemplos particulares del compuesto de fórmula 3 pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butilaluminio, triciclopentilaluminio, tripentilaluminio, triisopentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, etildimetilaluminio, metildietilaluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dimetilaluminio,
35 trimetilboro, trietilboro, triisobutilboro, tripropilboro o tributilboro, y en particular pueden seleccionarse de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio.

Además, el compuesto de fórmula 4 puede incluir una sal de amonio trisustituido, una sal de dialquilamonio o un compuesto a base de borato de tipo fosfonio trisustituido. Los ejemplos más particulares pueden incluir un
40 compuesto a base de borato de tipo sal de amonio trisustituido tal como tetrafenilborato de trimetalamonio, tetrafenilborato de metildiocetadecilamonio, tetrafenilborato de trietilamonio, tetrafenilborato de tripropilamonio, tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de metiltetradeciloctadecilamonio, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilio, tetrafenilborato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilio), tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetalamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocetadecilamonio,
45 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocetadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilio), tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetalamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietilamonio,
50 tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropilamonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil(t-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dietilanilio y tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetilanilio); un compuesto a base de borato de tipo sal de dialquilamonio tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de ditetradecilamonio y
55 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dicitohexilamonio; o un compuesto a base de borato de tipo sal de fosfonio trisustituido tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildiocetadecilfosfonio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio.

60 Al usar un promotor de este tipo, la distribución de peso molecular de un copolímero de etileno/alfa-olefina preparado finalmente se vuelve más uniforme, y puede mejorarse la actividad de polimerización.

El promotor puede usarse en una cantidad apropiada de modo que la activación del compuesto de metal de transición de fórmula 1 pueda avanzar suficientemente.

65 Además, la composición de catalizador puede incluir el compuesto de metal de transición de fórmula 1 en un estado soportado sobre un soporte.

Si el compuesto de metal de transición de fórmula 1 está soportado sobre un soporte, la razón en peso del compuesto de metal de transición con respecto al soporte puede ser de 1:10 a 1:1.000, más preferiblemente, de 1:10 a 1:500. Si el soporte y el compuesto de metal de transición están incluidos en el intervalo de razón en peso, puede mostrarse una forma optimizada. Además, si el promotor está soportado junto con el soporte, la razón en peso del promotor con respecto al soporte puede ser de 1:1 a 1:100, más preferiblemente, de 1:1 a 1:50. Si el promotor y el soporte están incluidos en la razón en peso, puede mejorarse la actividad del catalizador, y puede optimizarse la estructura diminuta del polímero así preparado.

Mientras tanto, el soporte puede usar sílice, alúmina, magnesia o una mezcla de las mismas, o estos materiales pueden usarse después de retirar la humedad de la superficie mediante secado a alta temperatura, en un estado en el que se incluyen un grupo hidroxilo o un grupo siloxano, que tienen alta reactividad. Además, el soporte secado a alta temperatura puede incluir además un componente de óxido tal como Na_2O , K_2CO_3 , BaSO_4 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, un carbonato, un sulfato o un nitrato.

La temperatura de secado del soporte es preferiblemente, de desde 200 hasta 800 °C, más preferiblemente, desde 300 hasta 600 °C, lo más preferiblemente, desde 300 hasta 400 °C. Si la temperatura de secado del soporte es menor de 200 °C, la humedad es demasiado alta y el agua en la superficie puede reaccionar con el promotor; y si la temperatura es mayor de 800 °C, los poros en la superficie del soporte pueden combinarse para disminuir el área superficial, y puede retirarse una gran cantidad de los grupos hidroxilo en la superficie para que queden sólo los grupos siloxano para disminuir los sitios de reacción con el promotor, de manera indeseable.

Además, la cantidad del grupo hidroxilo en la superficie del soporte puede ser preferiblemente de 0,1 a 10 mmol/g, y más preferiblemente, de 0,5 a 5 mmol/g. La cantidad del grupo hidroxilo en la superficie del soporte puede controlarse mediante el método de preparación y las condiciones del soporte, o las condiciones de secado tales como temperatura, tiempo, vacío y secado por pulverización.

Mientras tanto, la reacción de polimerización del copolímero de etileno/alfa-olefina puede realizarse inyectando de manera continua hidrógeno y polimerizando de manera continua etileno y un monómero a base de alfa-olefina en presencia de la composición de catalizador.

En este caso, el gas de hidrógeno restringe la reacción rápida del compuesto de metal de transición en una etapa inicial de la polimerización y desempeña el papel de terminar la reacción de polimerización. Por consiguiente, mediante el uso de tal gas de hidrógeno y el control de la cantidad usada del mismo, puede prepararse eficazmente un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una distribución de peso molecular estrecha con un peso molecular ultrabajo.

El gas de hidrógeno puede inyectarse en de 45 a 100 cm^3/min , más en particular, de 50 a 95 cm^3/min . Si el gas de hidrógeno se inyecta en las condiciones descritas anteriormente, el polímero de etileno/alfa-olefina así preparado puede lograr las propiedades físicas en la presente invención. Si el gas de hidrógeno se inyecta en una cantidad menor de 45 cm^3/min , la terminación de la reacción de polimerización no puede llevarse a cabo de manera homogénea, y la preparación de un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene propiedades físicas deseadas puede resultar difícil, y si la cantidad es mayor de 100 cm^3/min , la reacción de terminación puede producirse excesivamente rápido, y se entiende que puede prepararse un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene un peso molecular excesivamente pequeño.

Además, la reacción de polimerización puede realizarse a de 80 a 200 °C, pero controlando la cantidad de inyección del hidrógeno junto con la temperatura de polimerización, pueden controlarse incluso más ventajosamente el número de grupos funcionales insaturados en el copolímero de etileno/alfa-olefina y la razón de reactividad del monómero. Por consiguiente, en particular, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo a de 100 a 150 °C, más en particular, a de 100 a 140 °C.

Además, durante la reacción de polimerización, se inyecta adicionalmente un compuesto de organoaluminio para retirar la humedad en un reactor, y la reacción de polimerización puede realizarse en presencia del compuesto. Los ejemplos particulares de tal compuesto de organoaluminio pueden incluir trialquilaluminio, haluro de dialquilaluminio, dihaluro de alquilaluminio, hidruro de dialquilaluminio o sesquihaluro de alquilaluminio, etc., y los ejemplos más particulares pueden incluir $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{AlCl}$ o $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Un compuesto de organoaluminio de este tipo puede inyectarse de manera continua en el reactor, y para la retirada apropiada de humedad, el compuesto de organoaluminio puede inyectarse en una razón de aproximadamente 0,1 a 10 moles por 1 kg de un medio de reacción inyectado en el reactor.

Además, la presión de polimerización puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 kgf/cm^2 , de manera preferible, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 kgf/cm^2 , de manera más preferible, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 kgf/cm^2 .

Además, si el compuesto de metal de transición se usa en un estado soportado sobre un soporte, el compuesto de metal de transición puede inyectarse después de disolverse o diluirse en un disolvente de hidrocarburo alifático de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, pentano, hexano, heptano, nonano, decano e isómeros de los mismos, un disolvente de hidrocarburo aromático tal como tolueno y benceno, un disolvente de hidrocarburo sustituido con átomos de cloro tal como diclorometano y clorobenceno, etc. El disolvente usado en el presente documento se usa preferiblemente después de retirar una pequeña cantidad de agua o aire, que actúa como veneno de catalizador, mediante el tratamiento con una pequeña cantidad de alquilaluminio, y puede usarse adicionalmente un promotor.

El copolímero de etileno/alfa-olefina preparado mediante el método de preparación descrito anteriormente tiene una distribución de peso molecular estrecha junto con un peso molecular ultrabajo y, al mismo tiempo, el índice de cristalización satisface que es mayor de 15 y menor de 25, y cumple las condiciones mediante las cuales la cristalinidad puede ser excelente. Por consiguiente, puede mantenerse una baja viscosidad a alta temperatura y, por consiguiente, una composición de adhesivo que incluye las mismas puede lograr propiedades de procesabilidad y adhesivas excelentes.

(3) Componentes adicionales de la composición de adhesivo

La composición de adhesivo de la presente invención incluye adicionalmente un agente de pegajosidad, además del copolímero de etileno/alfa-olefina.

El agente de pegajosidad puede ser una resina de hidrocarburo alifático, por ejemplo, que puede seleccionarse de una resina de hidrocarburo C5 modificada (resina C5/C9), una resina de teflón estirenada, una resina de hidrocarburo C9 total o parcialmente hidrogenada, una resina de hidrocarburo alicíclico hidrogenada, una resina de hidrocarburo alicíclico modificada aromática hidrogenada y una mezcla de las mismas.

El agente de pegajosidad puede incluirse en de 5 partes en peso a 70 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de adhesivo, sin limitación específica, y puede incluirse en particular en de 20 partes en peso a 70 partes en peso. Si el agente de pegajosidad se incluye en menos de 5 partes en peso, la viscosidad de la composición de adhesivo puede aumentar, y puede degradarse la procesabilidad, y si la cantidad es mayor de 70 partes en peso, puede deteriorarse la resistencia al calor.

El copolímero de etileno/alfa-olefina puede incluirse en de 10 partes en peso a 50 partes en peso, en particular, en 15 partes en peso a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de adhesivo. Si se satisface el intervalo numérico anterior, pueden mantenerse propiedades adhesivas excelentes.

Además, la composición de adhesivo puede incluir adicionalmente un plastificante. El plastificante no está limitado específicamente, pero puede ser un aceite plastificado parafínico o nafténico. En particular, puede usarse un polímero de bajo peso molecular tal como un oligómero de olefina, polibuteno líquido, copolímero de poliisopreno, copolímero líquido de estireno-isopreno y copolímero líquido de dieno conjugado con estireno hidrogenado, aceite vegetal y su derivado, o cera microcristalina.

El plastificante puede incluirse en de 10 partes en peso a 50 partes en peso, en particular, de 20 partes en peso a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de adhesivo, sin limitación específica. Si el plastificante se incluye en menos de 10 partes en peso, la viscosidad de la composición de adhesivo puede aumentar hasta deteriorar la procesabilidad, y si la cantidad es mayor de 50 partes en peso, pueden degradarse las propiedades adhesivas.

Además, la composición de adhesivo puede incluir además un antioxidante para aumentar la resistencia al calor y mejorar el sentido del color.

En este caso, el antioxidante puede usar antioxidantes conocidos habitualmente en la técnica sin limitación específica, y puede incluirse en de 0,01 partes en peso a 5 partes en peso, o de 0,01 partes en peso a una 1 parte en peso, o de 0,05 partes en peso a 0,75 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de adhesivo.

Además, la composición de adhesivo puede incluir además uno o más seleccionados del grupo que consiste en un estabilizador frente a UV, un colorante o pigmento, una carga, un auxiliar de fluidización, un agente de acoplamiento, un agente de reticulación, un tensioactivo, un disolvente y la combinación de los mismos.

La carga puede seleccionarse de arena, talco, dolomita, carbonato de calcio, arcilla, sílice, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, alúmina, alúmina hidratada, perlas de vidrio, microesferas de vidrio, microesferas de cerámica, microesferas termoplásticas, barita, harina de madera, la combinación de los mismos y la carga puede estar presente en una cantidad del 80 % en peso o menos de la composición total.

Una realización de la presente invención proporciona un artículo que incluye un sustrato recubierto con la composición de adhesivo. El artículo puede seleccionarse entre una cinta, una etiqueta, un papel de transferencia,

una caja, un tablero, una bandeja, un dispositivo médico, una venda y un producto de higiene, sin limitación.

Modo de llevar a cabo la invención

5 Ejemplos

A continuación en el presente documento, se sugerirán realizaciones preferidas para ayudar a la comprensión de la presente invención. Sin embargo, las realizaciones se proporcionan únicamente para facilitar la comprensión de la presente invención. La invención se define en el juego de reivindicaciones adjunto.

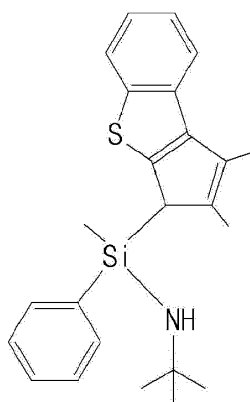
[Ejemplo sintético: Preparación del compuesto de metal de transición]

Etapa 1: Preparación del compuesto de ligando (1a-1)

En un matraz Schlenk de 250 ml, se colocaron 10 g (1,0 eq, 49,925 mmol) de 1,2-dimetil-3H-benzo[b]ciclopenta[d]tiofeno y 100 ml de THF, y se añadieron al mismo 22 ml (1,1 eq, 54,918 mmol, 2,5 M en hexano) de n-BuLi gota a gota a -30 °C, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 3 horas. Se canuló una disolución en THF de complejo de Li con agitación en un matraz Schlenk que contenía 8,1 ml (1,0 eq, 49,925 mmol) de dicloro(metil)(fenil)silano y 70 ml de THF a -78°C, seguido de agitación a temperatura ambiente durante la noche. Después de la agitación, se llevó a cabo secado a vacío y se llevó a cabo extracción con 100 ml de hexano.

A 100 ml de una disolución en hexano de cloro-1-(1,2-dimetil-3H-benzo[b]ciclopenta[d]tiofen-3-il)-1,1-(metil)(fenil)silano extraído, se le inyectaron 42 ml (8 eq, 399,4 mmol) de t-BuNH₂ a temperatura ambiente, seguido de agitación a temperatura ambiente durante la noche. Después de la agitación, se llevó a cabo secado a vacío y se llevó a cabo extracción con 150 ml de hexano. Después del secado de los disolventes, se obtuvieron 13,36 g (68 %, dr = 1:1) de un sólido amarillo.

(1a-1)

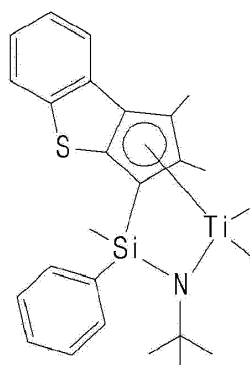


¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,93(t, 2H), 7,79(d,1H), 7,71(d,1H), 7,60(d, 2H), 7,48(d, 2H), 7,40-7,10(m, 10H, aromático), 3,62(s, 1H), 3,60(s, 1H), 2,28(s, 6H), 2,09(s, 3H), 1,76(s, 3H), 1,12(s, 18H), 0,23(s, 3H), 0,13(s, 3H)

Etapa 2: Preparación del compuesto de metal de transición (1a)

En un matraz Schlenk de 100 ml, se colocaron 4,93 g (12,575 mmol, 1,0 eq) de un compuesto de ligando de fórmula 1a-1 y 50 ml (0,2 M) de tolueno y se añadieron al mismo 10,3 ml (25,779 mmol, 2,05 eq, 2,5 M en hexano) de n-BuLi gota a gota a -30 °C, seguido de agitación a temperatura ambiente durante la noche. Después de la agitación, se añadieron al mismo 12,6 ml (37,725 mmol, 3,0 eq, 3,0 M en dietil éter) de MeMgBr gota a gota, se colocaron en orden 13,2 ml (13,204 mmol, 1,05 eq, 1,0 M en tolueno) de TiCl₄, seguido de agitación a temperatura ambiente durante la noche. Después de la agitación, se llevaron a cabo secado a vacío y extracción con 150 ml de hexano, se eliminaron los disolventes hasta 50 ml y se añadieron 4 ml (37,725 mmol, 3,0 eq) de DME gota a gota, seguido de agitación a temperatura ambiente durante la noche. De nuevo, se llevaron a cabo secado a vacío y extracción con 150 ml de hexano. Después del secado de los disolventes, se obtuvieron 2,23 g (38 %, dr = 1:0,5) de un sólido marrón.

(1a)



¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): δ 7,98 (d, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,71 (t, 6H), 7,50-7,30 (10H), 2,66 (s, 3H), 2,61 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 1,62 (s, 9H), 1,56 (s, 9H), 1,53 (s, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,31 (s, 3H), 0,58 (s, 3H), 0,51 (s, 3H), -0,26 (s, 3H), -0,39 (s, 3H)

[Preparación del copolímero de etileno/alfa-olefina]

Ejemplo de preparación 1

En un reactor de procedimiento continuo de autoclave de 1,5 l, se cargaron un disolvente de hexano (5,0 kg/h) y 1-octeno (1,20 kg/h), y se calentó previamente la parte superior del reactor hasta una temperatura de 150 °C. Se inyectaron en el reactor al mismo tiempo un compuesto de triisobutilaluminio (0,5 mmol/min), el compuesto de metal de transición (1a) (0,40 μmol/min) preparado en el ejemplo de síntesis como catalizador y un promotor de tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetilnilio (2,40 μmol/min). Luego, en el reactor de autoclave, se inyectaron etileno (0,87 kg/h) y un gas de hidrógeno (85 cm³/min) y se llevó a cabo de manera continua la reacción de copolimerización mientras se mantenía una presión de 89 bar y una temperatura de polimerización de 123,9 °C durante 60 minutos o más para preparar un copolímero.

Luego, se consumió el gas de etileno restante y se secó la disolución que contenía polímero así obtenida en un horno de vacío durante 12 horas o más. Se midieron las propiedades físicas del copolímero así obtenido.

Ejemplos de preparación 2 a 11 y ejemplos de preparación comparativos 1, 5 a 12

Se prepararon polímeros llevando a cabo el mismo método que en el ejemplo de preparación 1, excepto en que los materiales reactantes se inyectaron en las cantidades enumeradas en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo de preparación comparativo 2

Nombre del producto GA1950 (2017, The Dow Chemical Company), se aplicó como un copolímero de etileno/alfa-olefina.

Ejemplo de preparación comparativo 3

Nombre del producto GA1950 (2016, The Dow Chemical Company), se aplicó como un copolímero de etileno/alfa-olefina.

Ejemplo de preparación comparativo 4

Nombre del producto GA1900 (The Dow Chemical Company), se aplicó como un copolímero de etileno/alfa-olefina.

[Tabla 1]

	Cantidad de inyección de catalizador (μmol/min)	Cantidad de inyección de promotor (μmol/min)	Cantidad de inyección de 1-C8 (kg/h)	TiBAI (mmol/min)	Temperatura de polimerización (°C)	Cantidad de inyección de H ₂ (cm ³ /min)
Ejemplo de preparación 1	0,4	2,4	1,2	0,5	123,9	85
Ejemplo de preparación 2	0,4	2,4	1,05	0,5	125	69

ES 2 947 462 T3

Ejemplo de preparación 3	0,3	0,9	1,6	0,5	124,1	95
Ejemplo de preparación 4	0,2	0,6	1,1	0,05	125	85
Ejemplo de preparación 5	0,35	1,05	0,93	0,03	140	55
Ejemplo de preparación 6	0,4	1,2	1,0	0,05	125	75
Ejemplo de preparación 7	0,4	1,2	1,0	0,05	125	50
Ejemplo de preparación 8	0,4	1,2	1,0	0,05	125	80
Ejemplo de preparación 9	0,4	1,2	1,0	0,05	125	95
Ejemplo de preparación 10	0,35	1,05	1,15	0,05	145	50
Ejemplo de preparación 11	0,35	1,05	1,15	0,05	145	55
Ejemplo de preparación comparativo 1	0,2	3,9	1,8	0,5	160	0
Ejemplo de preparación comparativo 5	0,65	1,95	2,20	0,05	150	0
Ejemplo de preparación comparativo 6	0,26	0,78	1,2	0,05	125	35
Ejemplo de preparación comparativo 7	0,4	1,2	1,0	0,05	125	130
Ejemplo de preparación comparativo 8	0,7	2,1	2,0	0,05	150	0
Ejemplo de preparación comparativo 9	0,4	1,2	1,0	0,05	125	0
Ejemplo de preparación comparativo 10	0,4	1,2	1,0	0,05	125	10
Ejemplo de preparación comparativo 11	0,4	1,2	1,0	0,05	125	15
Ejemplo de preparación comparativo 12	0,65	1,95	2,2	0,05	160	0

* En los ejemplos de preparación comparativos 5, 6 y 12 se usó $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{NtBu}]\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ como catalizador

Con respecto a los copolímeros de etileno/alfa-olefina preparados en los ejemplos de preparación y los ejemplos de preparación comparativos, se midieron las propiedades físicas según los métodos descritos a continuación y se muestran en la tabla 2.

5 1) Densidad (g/cm³): medida según la norma ASTM D-792.

10 2) Viscosidad (mPa·s (cP)): medida usando un viscosímetro RVDV3T de Brookfield y según el método descrito a continuación. En detalle, se colocaron 13 ml de una muestra en una cámara de muestras y se calentaron hasta 180 °C usando un aparato Thermosel de Brookfield. Después de disolver por completo la muestra, se hizo descender un equipo de viscosímetro para fijar un husillo a la cámara de muestras, se fijó la velocidad de rotación del husillo (husillo de fusión a alta temperatura SC-29) a 20 rpm y se descifraron los valores de viscosidad durante 20 minutos o más, o hasta que se estabilizó el valor, y se registró el valor final.

15 3) Índice de fluidez (MI, dg/min): el índice de fluidez (MI) de un polímero se midió según la norma ASTM D-1238 (condición E, 190 °C, carga de 2,16 kg).

20 4) Peso molecular promedio en peso (g/mol) y distribución de peso molecular (MWD): se midieron el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso (Mw), respectivamente, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, PL GPC220) en las siguientes condiciones, y se calculó la distribución de peso molecular dividiendo el peso molecular promedio en peso entre el peso molecular promedio en número:

- Columna: PL Olexis
- 25 - Disolvente: triclorobenceno (TCB)
- Velocidad de flujo: 1,0 ml/min
- Concentración de la muestra: 1,0 mg/ml
- 30 - Cantidad de inyección: 200 µl
- Temperatura de la columna: 160 °C
- 35 - Detector: detector RI a alta temperatura de Agilent
- Patrón: Poliestireno (calibrado mediante función cúbica)

40 5) Anchura a media altura (FWHM) de un pico de cristalización: el aparato de medición fue CFC de PolymerChar Co. En primer lugar, se disolvió completamente una disolución de un copolímero usando o-diclorobenceno como disolvente en un horno en un analizador CFC a 130 °C durante 60 minutos, y se vertió la disolución en una columna de TREF que se controló a 135 °C. Entonces, se enfrió la temperatura hasta 95 °C y se realizó estabilización en esta situación durante 45 minutos. Luego, se redujo la temperatura de la columna de TREF hasta -20 °C a una velocidad de 0,5 °C/min, y se mantuvo a -20 °C durante 10 minutos. Después de eso, se midió la cantidad de elución (% en masa) usando un espectrofotómetro de infrarrojos. Entonces se repitió la operación para elevar la temperatura de la columna de TREF a una velocidad de 20 °C/min hasta una temperatura predeterminada y mantener la temperatura durante un tiempo predeterminado (es decir, aproximadamente 27 minutos), hasta que la temperatura de TREF alcanzó 130 °C. Se midió la cantidad de fraccionamiento (% en masa) eluida durante cada intervalo de temperatura. Se midió el peso molecular (Mw) mediante el mismo principio de medición de GPC, excepto por el reenvío de la fracción eluida en cada temperatura a una columna de GPC y el uso o-diclorobenceno como disolvente. El valor de FWHM se calculó después de ajustar el gráfico de cantidad de elución según la temperatura obtenida a través de CFC (dW/dT frente a T) en una forma de curva Gaussiana en un programa (Origin).

55 6) Índice de cristalización (IC): calculado a través de la ecuación 1 a continuación usando el índice de fluidez y la FWHM medidos.

[Ecuación 1]

$$CI = A^3/B$$

60 en la ecuación 1, A es la anchura a media altura (FWHM) de un pico mostrado durante la medición de la temperatura de cristalización, y B es un valor numérico medido como índice de fluidez (MI) según la norma ASTM D-1238 (condición E, 190 °C, carga de 2,16 kg), en la que el valor numérico tiene una unidad de "dg/min".

65 7) Temperatura de fusión (Tm, °C): Se midió la temperatura de fusión de un polímero usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, nombre de aparato: DSC 2920, fabricante: TA Instruments). En particular, se calentó el

polímero hasta 150 °C, se mantuvo durante 5 minutos, y se enfrió hasta -100 °C, y luego, se elevó nuevamente la temperatura. En este caso, la velocidad de elevación y la velocidad de disminución de la temperatura se controlaron a 10 °C/min, respectivamente. El punto máximo de un pico endotérmico medido en una segunda sección de elevación de la temperatura se ajustó a la temperatura de fusión.

8) Temperatura de cristalización (T_c, °C): obtenida mediante el mismo método que para medir la temperatura de fusión usando DSC. A partir de una curva representada mientras se disminuía la temperatura, se ajustó el punto máximo de un pico exotérmico a la temperatura de cristalización.

9) Medición de las razones de reactividad de monómero (R_e, R_c): Se disolvieron aproximadamente 0,4 ml de cada uno de los copolímeros de etileno/alfa-olefina preparados en los ejemplos de preparación 4, y 6-11, y en los ejemplos de preparación comparativos 6 y 12, en un disolvente (1,1,2,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) y se colocaron en un tubo que tenía un diámetro de 5 mm y una longitud de 18 cm. Entonces, se colocó el tubo en un espectrómetro de ¹³C-RMN, y se midieron los valores de k_{ee}, k_{ec}, k_{cc} y k_{ce} en las condiciones de una frecuencia de 150 MHz, una temperatura de 100 °C, un d1 (tiempo de retardo de relajación) de 3 s y 4 K de barridos en el espectrómetro. Al sustituir los valores en las ecuaciones 2 y 3 a continuación, se calcularon las razones de reactividad de monómero.

[Ecuación 2]

R_e (razón de reactividad del monómero de etileno) = k_{ee}/k_{ec}

[Ecuación 3]

R_c (razón de reactividad del comonómero de alfa-olefina) = k_{cc}/k_{ce}

(En las ecuaciones 2 y 3, k_{ee} representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, k_{ec} representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonómero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, k_{cc} representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonómero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonómero de alfa-olefina, y k_{ce} representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade un monómero de etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonómero de alfa-olefina.)

[Tabla 2]

	Densidad	Viscosidad	Índice de fluidez	FWHM	CI	M _w (g/mol)	MWD	T _c /T _m (°C)
	(g/cm ³)	(mPa·s (cP))	(dg/min)					
Ejemplo de preparación 1	0,877	15950	544	21,71	18,81	22,900	1,94	53,8/70,3
Ejemplo de preparación 2	0,876	14850	591	22,97	20,51	23,000	1,98	52,1/68,9
Ejemplo de preparación 3	0,871	7300	1149	28,52	20,19	19,000	1,98	49,1/65,0
Ejemplo de preparación 4	0,875	17000	500	21,38	19,54	24,500	1,96	52,2/68,3
Ejemplo de preparación 5	0,875	16500	528	20,67	16,73	23,000	2,01	52,3/68,5
Ejemplo de preparación 6	0,875	16850	509	21,62	19,85	24,400	1,96	52,0/68,1
Ejemplo de preparación 7	0,873	35000	250	18,21	24,15	34,900	1,98	50,6/66,5
Ejemplo de preparación 8	0,876	13500	698	23,59	18,81	22,400	1,98	52,3/68,9

Ejemplo de preparación 9	0,877	8500	989	27,23	20,41	19,500	1,77	53,2/69,7
Ejemplo de preparación 10	0,876	13500	698	24,14	20,15	22,300	2,00	52,2/68,8
Ejemplo de preparación 11	0,876	8800	966	27,79	22,22	19,700	1,99	52,5/69,1
Ejemplo de preparación comparativo 1	0,875	15800	550	24,67	27,3	23,700	2,29	51,8/67,9
Ejemplo de preparación comparativo 2	0,875	15600	558	26,22	32,3	24,000	1,96	52,3/68,7
Ejemplo de preparación comparativo 3	0,875	15700	554	25,68	30,57	24,100	1,98	52,4/68,7
Ejemplo de preparación comparativo 4	0,871	7800	1099	32,64	31,64	20,000	1,98	49,3/65,1
Ejemplo de preparación comparativo 5	0,875	15800	550	26,31	33,11	23,000	2,24	51,8/67,8
Ejemplo de preparación comparativo 6	0,876	13900	676	26,89	28,76	22,800	1,94	56,1/73,2
Ejemplo de preparación comparativo 7	0,879	3500	1265	33,65	30,12	14, 600	1,97	61,3/77,8
Ejemplo de preparación comparativo 8	0,872	>50000	-	-	-	46,800	2,14	40,6/58,7
Ejemplo de preparación comparativo 9	0,874	>50000	-	-	-	75,400	2,08	42,1/59,6
Ejemplo de preparación comparativo 10	0,874	>50000	-	-	-	57,700	2,09	41,7/59,4
Ejemplo de preparación comparativo 11	0,873	>50000	-	-	-	48,700	2,08	41,3/58,7
Ejemplo de preparación comparativo 12	0,875	15800	550	26,51	33,87	26,700	2,24	51,9/67,8

En el caso de los ejemplos de preparación comparativos 8 a 11, que mostraron una viscosidad demasiado alta, no se midió el índice de cristalinidad.

5 [Tabla 3]

Razón de reactividad del monómero			
	Re	Rc	ReXRc

Ejemplo de preparación 4	8,53	0,11	0,94
Ejemplo de preparación 6	9,30	0,10	0,93
Ejemplo de preparación 7	7,31	0,13	0,95
Ejemplo de preparación 8	6,71	0,14	0,94
Ejemplo de preparación 9	8,09	0,11	0,89
Ejemplo de preparación 10	8,82	0,11	0,97
Ejemplo de preparación 11	7,83	0,12	0,94
Ejemplo de preparación comparativo 6	1,29	1,56	1,50
Ejemplo de preparación comparativo 12	8,11	0,25	2,03

[Preparación de composición de adhesivo]

Ejemplo 1

Se preparó una composición de adhesivo que incluía el 39,5 % en peso del copolímero del ejemplo de preparación 5 como copolímero de etileno/alfa-olefina, el 40 % en peso de SUKOREZ® SU-110S (Kolon Industries, Inc.) como agente de pegajosidad, el 20 % en peso de SASOLWAX H1 (SASOL) como plastificante y el 0,5 % en peso de Irganox1010 (BASF) como antioxidante.

Ejemplos 2 a 8 y ejemplos comparativos 1 a 8

Se prepararon composiciones de adhesivo según el mismo método que en el ejemplo 1, excepto en que se cambiaron los tipos y las cantidades del copolímero de etileno/alfa-olefina, el agente de pegajosidad, el plastificante y el antioxidante tal como se enumera en la tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

	copolímero de etileno/alfa olefina								Agente de pegajosidad		Plasti- ficante	Antioxi- dante
	Ejemplo de preparación				Ejemplo de preparación comparativo				SU-100S	H-100W	SasolH 1	IR1010
	4	5	6	8	5	6	7	12				
Ejemplo 1		39,5							40		20	0,5
Ejemplo 2	39,5								40		20	0,5
Ejemplo 3		39,5								40	20	0,5
Ejemplo 4	39,5									40	20	0,5
Ejemplo 5			39,5						40		20	0,5
Ejemplo 6				39,5					40		20	0,5
Ejemplo 7			39,5							40	20	0,5
Ejemplo 8				39,5						40	20	0,5
Ejemplo comparativo 1					39,5				40		20	0,5
Ejemplo comparativo 2						39,5			40		20	0,5
Ejemplo comparativo 3					39,5					40	20	0,5
Ejemplo comparativo 4						39,5				40	20	0,5
Ejemplo comparativo 5							39,5		40		20	0,5
Ejemplo comparativo 6							39,5			40	20	0,5
Ejemplo comparativo 7								39,5	40		20	0,5
Ejemplo comparativo 8								39,5		40	20	0,5

* Eastotac H-100W (Eastman Chemical Company)

Ejemplos experimentales

Se midieron las propiedades físicas de las composiciones de adhesivo de los ejemplos y los ejemplos comparativos mediante los métodos siguientes y se muestran en la tabla 5.

1) Resistencia al calor (°C): Con el fin de evaluar la resistencia al calor, se preparó una muestra para temperatura de fallo de adhesión por desprendimiento (PAFT) según el método siguiente.

La composición de adhesivo así preparada se disolvió en un dispositivo de recubrimiento de HMA y se recubrió sobre una película de PET que se trató con silicona hasta obtener un grosor de 75 µm, y esta película se cortó para dar un grosor de 75 µm, una anchura de 25 mm y una longitud de 250 mm. Se pesó un papel kraft de 160 g/m² y se cortó en dos láminas que tenían una anchura de 125 mm × una longitud de 210 mm. Entre los papeles kraft, se colocó el HMA con forma de película en sentido longitudinal y se cortó en la dirección de anchura con un intervalo de 2,5 mm para dar 8 muestras. La temperatura de la placa superior de una placa caliente se ajustó a 180 °C, se colocó una muestra sobre ella y se comprimió con un péndulo de 1 kg en el centro de la muestra durante 5 segundos. La muestra así fabricada se mantuvo a temperatura ambiente durante al menos 6-24 horas para que el HMA se endureciese completamente.

Con respecto a la muestra para PAFT, se suspendió un péndulo de 100 g, se elevó la temperatura a una razón de 5°C/min y se midió la temperatura en un punto de caída del péndulo.

2) Adhesividad a baja temperatura (%): Se preparó una muestra para evaluar la adhesividad a baja temperatura mediante el mismo método que el método de fabricación de la muestra para PAFT, excepto por el recubrimiento con un grosor de 100 µm sobre la película de PET.

Se prepararon siete o más muestras por temperatura, se mantuvieron a -40 °C, -30 °C durante de 6 a 24 horas, y se confirmó el grado de desgarro de fibra del HMA a simple vista basándose en la escala de un papel en sección en una cámara a baja temperatura y se registró la razón de retención del papel kraft.

3) Decoloración resistente al calor (YI): se midió usando un horno de convección forzada por JEIO TECH (OF-22) según el método siguiente. En detalle, se pesaron 100 g de una composición de adhesivo que se preparó después de un corte de 2,5 mm x 2,5 mm. La muestra así pesada se colocó en un vaso de precipitados resistente al calor de 250 ml y se calentó a 140 °C en un horno de vacío tres o cuatro veces durante de 10 a 20 minutos para eliminar las burbujas restantes. La boca del vaso de precipitados se selló con una lámina de papel de aluminio, la temperatura del horno de convección se ajustó a 180 °C y el vaso de precipitados se calentó de manera continua durante 72 horas. Entonces, se formó una muestra con un grosor de 2 mm y se midió el valor de YI. El valor YI usado fue un valor promedio después de medir tres o más puntos diferentes de la muestra.

[Tabla 5]

	Resistencia al calor (°C)	Adhesividad a baja temperatura (%)		Decoloración resistente al calor (YI)
		-40 °C	-30 °C	
Ejemplo 1	57	92	88	61
Ejemplo 2	58	88	90	60
Ejemplo 3	58	77	80	59
Ejemplo 4	60	75	78	60
Ejemplo 5	58	92	88	61
Ejemplo 6	59	88	90	60
Ejemplo 7	59	77	80	60
Ejemplo 8	58	75	78	59
Ejemplo comparativo 1	54	82	76	64
Ejemplo comparativo 2	56	76	78	65
Ejemplo comparativo 3	55	68	74	63
Ejemplo comparativo 4	56	63	70	63
Ejemplo comparativo 5	44	53	58	70
Ejemplo	45	54	59	69

comparativo 6				
Ejemplo comparativo 7	56	82	76	64
Ejemplo comparativo 8	56	68	75	63

- En referencia a la tabla 5, en el caso de las composiciones de adhesivo según la presente invención, se confirmaron una resistencia al calor y una adhesividad a baja temperatura excelentes. El experimento sobre la resistencia al calor es la medición de una temperatura crítica a la que se mantiene la adhesividad en condiciones específicas y es un índice indirecto de la adhesividad. Si este valor es alto, la adhesividad puede mantenerse a alta temperatura y la composición de adhesivo puede usar en un entorno de alta temperatura. Además, el experimento sobre la adhesividad a baja temperatura es para medir la durabilidad de la adhesividad a baja temperatura, y es un índice de adhesividad importante teniendo en cuenta las propiedades de una composición de adhesivo de fusión en caliente a base de poliolefina, que se usa como material de embalaje de bebidas o alimento.
- En particular, cuando se compara con el ejemplo comparativo que usa el mismo agente de pegajosidad, la composición de adhesivo de la presente invención mostró un fenómeno de exfoliación a una temperatura más alta y, por tanto, tuvo una resistencia al calor aún mejor.
- Además, en el experimento sobre el desgarro de fibra realizado a bajas temperaturas de -40 °C y -30 °C, respectivamente, la razón de retención (%) del papel kraft se mantuvo en un grado incluso mejor en comparación con los ejemplos comparativos y por tanto, se confirmó que la composición de adhesivo de la presente invención mantiene una excelente adhesividad a una temperatura ultrabaja.
- Tal como se describió anteriormente, la composición de adhesivo de la presente invención incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene un índice de cristalización de 15 a 25 y una cristalinidad mejorada en gran medida, y muestra una resistencia al calor y una adhesividad a baja temperatura excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo que comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina; y un agente de pegajosidad,
 en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina satisface las siguientes condiciones i) a iv) y vi) a vii):
 i) densidad: de 0,85 a 0,89 g/cm³, medida según la norma ASTM D-792,
 ii) distribución de peso molecular (MWD): de 1,5 a 3,0,
 iii) viscosidad: de 6.000 mPa·s (cP) a 40.000 mPa·s (cP), cuando se mide a una temperatura de 180 °C, y
 iv) índice de cristalización (CI) según la siguiente ecuación 1: de 15 a 25:
 [Ecuación 1]

$$CI = A^3/B$$

 en la ecuación 1,
 A es la anchura a media altura (FWHM) de un pico mostrado durante la medición de la temperatura de cristalización, y
 B es un valor numérico medido como índice de fluidez (MI) según la norma ASTM D-1238 (condición E, 190 °C, carga de 2,16 kg), en el que el valor numérico tiene una unidad de "dg/min",
 en la que la FWHM se mide tal como se detalla en la descripción,
 vi) número total de grupos funcionales insaturados por 1000 átomos de carbono: 0,8 o menos,
 vii) un peso molecular promedio en número (Mn): de 9.000 a 25.000, y
 viii) índice de fluidez (MI) a 190 °C, carga de 2,16 kg por la norma ASTM D1238: de 200 a 1.300 dg/min,
 en la que la alfa-olefina está comprendida en una cantidad de desde más del 0 hasta el 50 % en moles o menos, con respecto a un peso total del copolímero.
2. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de cristalización de 16 a 23.
3. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina satisface además la siguiente condición v):
 v) $ReXRc \leq 1,0$
 donde $Re = kee/kec$, $Rc = kcc/kce$,
 kee representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, kec representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonómero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un monómero de etileno, kcc representa una velocidad de reacción de propagación cuando se añade un comonómero de alfa-olefina a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonómero de alfa-olefina, y kce representa una constante de velocidad de reacción de propagación cuando se añade un monómero de etileno a una cadena de propagación cuyo sitio activo terminal es un comonómero de alfa-olefina.
4. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene el valor de ReXRc de 0,95 o menos.
5. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un peso molecular promedio en peso de 17.000 a 40.000 g/mol.
6. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene la viscosidad de 8.500 a 35.000 mPa·s (cP), si se mide a una temperatura de 180 °C.

7. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene la densidad de 0,860 a 0,885 g/cm³, medida según la norma ASTM D-792.
- 5 8. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que la alfa-olefina comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-eicoceno.
- 10 9. Composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el agente de pegajosidad es uno o más seleccionados del grupo que consiste en una resina de hidrocarburo C5 modificada, una resina de teflón estirenada, una resina de hidrocarburo C9 total o parcialmente hidrogenada, una resina de hidrocarburo alicíclico hidrogenada, una resina de hidrocarburo alicíclico modificada aromática hidrogenada y una mezcla de las mismas.
- 15 10. Artículo que comprende un sustrato recubierto con la composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.