

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 224**

51 Int. Cl.:

**C09J 151/06** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08F 255/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2007 E 17157460 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3205698**

54 Título: **Interpolímeros de olefina funcionalizados, composiciones y artículos preparados a partir de ellos, y procedimientos para obtener los mismos**

30 Prioridad:

**15.06.2006 US 813854 P**

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

**25.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 803 224 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Interpolímeros de olefina funcionalizados, composiciones y artículos preparados a partir de ellos, y procedimientos para obtener los mismos

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen polímeros de poliolefina funcionalizados. La invención se refiere además a la preparación de formulaciones adhesivas útiles y artículos hechos a partir de las mismas.

**Antecedentes de la invención**

Existe la necesidad de formulaciones de adhesivo de fusión en caliente (HMA) y adhesivo sensible a la presión (PSA) sin disolventes, de baja viscosidad, que mantengan la fuerza adhesiva a altas temperaturas de uso (p. ej., 40 °C (104 °F) y más).

10 El documento WO 2007/008765 se refiere a poliolefinas injertadas con silano y mezclas de poliolefinas.

El documento WO 2005/105941 se refiere a una mezcla de adhesivo de poliolefina funcionalizada.

El documento WO 02/36651 se refiere a un producto de reacción de injerto de copolímeros de propileno/etileno y anhídrido maleico.

15 El documento US 2006/74171 se refiere a composiciones de fusión en caliente que comprenden ceras de poliolefina que se han preparado usando catalizadores de metaloceno.

El documento WO 2006/69205 se refiere a composiciones adhesivas a base de polipropileno.

20 La patente de EE.UU. 5.705.565 describe polímeros de etileno sustancialmente lineales de peso molecular relativamente alto, por ejemplo, polietilenos preparados por catálisis de geometría restringida, que se injertan con uno o más compuestos orgánicos insaturados que contienen tanto insaturación etilénica como un grupo carbonilo, por ejemplo, anhídrido maleico. Estos polímeros de etileno sustancialmente lineales modificados por injerto imparten compatibilidad deseable y propiedades de impacto a diversas mezclas de polímeros termoplásticos, y tienen propiedades adhesivas.

25 La patente de EE.UU. 4.927.888 (véase también la patente de EE.UU. 4.966.810 y la patente de EE.UU. 4.762.890) describe reacciones de injerto de anhídrido maleico a polímeros, a bajas presiones, alimentando el polímero a través de una extrusora de tornillo múltiple e inyectando el anhídrido maleico y un iniciador de radicales libres en la extrusora. El anhídrido maleico y el iniciador pueden mezclarse previamente en una solución de disolvente. Entre el 0,75 y el 2,0 por ciento en peso del copolímero de injerto comprende anhídrido maleico. El copolímero de injerto se puede mezclar adicionalmente con un polímero olefínico para producir un termoplástico adhesivo adecuado para su uso como películas coextruidas multicapa de envasado de alimentos.

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

35 La publicación internacional n.º WO 2005/100501 describe un artículo que comprende: 1) un componente funcionalizado, 2) agente adherente y 3) un polímero olefínico, que comprende una o más olefinas C3 a C40, opcionalmente una o más diolefinas, y menos de 5 moles de etileno, y que tiene un Dot T-Peel de un Newton o más, un índice de ramificación (g') de 0,95 o menos, medido en el Mz del polímero; y un Mw de 100.000 o menos. El componente funcional se selecciona del grupo que consiste en polímeros funcionalizados, oligómeros funcionalizados y agentes nucleantes beta (véase el resumen).

40 La publicación internacional n.º WO 97/22471 (véase también EP0873242B1) describe un proceso para preparar un laminado que comprende un primer sustrato (I) y un segundo sustrato (II), que comprende un polímero de etileno o propileno, y que está unido al primer sustrato por medio de un adhesivo polimérico. El proceso comprende las etapas de: A) aplicación al primer sustrato (I) de una imprimación que comprende un disolvente orgánico y un polímero de etileno o propileno, que tiene injertado al mismo, un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido, éster, amida, imida o sal metálica del mismo, y B) moldeo por inyección de un polímero de etileno o propileno y aditivos opcionales sobre el sustrato imprimado (I).

45 La publicación internacional n.º WO 2004/035680 describe composiciones poliméricas altamente rellenas que comprenden homopolímeros y copolímeros de etileno y/o alfa olefina de bajo peso molecular, o mezclas de los mismos, rellenos de altas concentraciones de rellenos o aditivos. Los ejemplos de tales rellenos o aditivos incluyen retardantes de fuego, talco, agentes de fabricación de cerámica, concentrados de color, agentes de reticulación y agentes de soplado.

50 La patente de EE.UU. 5.066.542 describe injertos de ácido succínico o anhídrido succínico de HDPE, que se mezclan

con LLDPE, por ejemplo, copolímeros de etileno/1-octeno, para formar mezclas que tienen propiedades adhesivas útiles a temperaturas elevadas. Los grupos de ácido succínico o anhídrido succínico se proporcionan injertando, respectivamente, ácido maleico o anhídrido maleico sobre el HDPE.

5 La patente de EE.UU. 4.039.560 describe un procedimiento para producir un polímero de etileno ceroso modificado, que comprende: (a) polimerizar etileno en un disolvente hidrocarbonado inerte a 120 °C-250 °C, y una presión que varía desde la presión de vapor del solvente a la temperatura de polimerización hasta 100 kg/cm<sup>2</sup> y el uso de un catalizador compuesto de un compuesto de halógeno de titanio y/o vanadio para formar un polímero de etileno ceroso que tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 500 a 30000; (b) hacer reaccionar un ácido policarboxílico insaturado con el polímero de etileno ceroso resultante en presencia de un peróxido a una temperatura superior al  
10 punto de fusión del polímero de etileno ceroso y hasta 250 °C, y si se desea, (c) poner en contacto el polímero de etileno, antes o después de la reacción con el ácido policarboxílico insaturado, con oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Los polietilenos de densidad relativamente alta se funcionalizan en los ejemplos experimentales.

15 La patente de EE.UU. 5.045.401 describe mezclas de resinas termoplásticas multicomponentes, que tienen una vida media de cristalización no isotérmica de menos de treinta segundos. Se prefieren especialmente las mezclas de resinas de tres componentes que comprenden un HDPE injertado con anhídrido maleico de peso molecular relativamente alto, un copolímero LLDPE no modificado que tiene una densidad entre aproximadamente 0,905 y 0,93 g/cc, y un copolímero LLDPE no modificado que tiene una densidad entre aproximadamente 0,89 y 0,92 g/cc. Estas mezclas de resinas termoplásticas pueden usarse como capa adhesiva en estructuras multicapa.

20 La publicación internacional n. ° WO 03/087178 describe un artículo de fabricación que comprende un copolímero de etileno y monómero vinilaromático que tiene un peso molecular de menos de 15.000. Preferiblemente, el copolímero se caracteriza por una cadena principal que tiene un primer y segundo grupo de extremo terminal, el primer grupo de extremo terminal es un grupo metilo, el segundo grupo de extremo terminal es un grupo vinilo, y en la que la proporción del grupo metilo terminal al grupo vinilo terminal es 0.8:1 a 1: 0.8. El artículo de fabricación incluye, entre otros, ceras y lubricantes.

25 La patente de EE.UU. 6.414.102 describe copolímeros de poliolefina (I) y copolímeros de injerto (II), que se preparan a partir de los copolímeros (I). Los copolímeros (I) son copolímeros lineales que contienen unidades de comonómero de divinilbenceno seleccionadas del grupo que consiste en unidades de 1,4-divinilbenceno, mezclas de unidades de 1,4 y 1,3-divinilbenceno, y mezclas de unidades de 1,4-, 1,3- y 1,2-divinilbenceno. Esta patente describe reacciones de injerto con estireno, p-metilestireno y metacrilato de metilo.

30 La patente de EE.UU. 6.299.985 describe composiciones adhesivas basadas en polietileno que contienen tan solo el 5 por ciento en peso, y hasta el 35 por ciento en peso, de un polietileno metaloceno injertado con ácido. Se describe que las composiciones tienen una resistencia al desprendimiento superior a las composiciones comparables que contienen un no metaloceno injertado con ácido y polietileno EVA o EMA. Las composiciones que contienen un componente de polietileno de metaloceno injertado con ácido, a base de un polietileno de metaloceno de peso  
35 molecular relativamente alto que tiene una proporción de flujo de fusión de menos de 6,53, y un Mw/Mn mayor que la proporción de flujo de fusión de menos 4,63, se pueden usar como adhesivo.

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

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

La publicación internacional n. ° WO 02/36651 describe copolímeros de etileno de propileno con un contenido de etileno entre el 8 y el 32 por ciento en moles, y que se han injertado con anhídrido maleico y un peróxido. El nivel de funcionalidad es más alto de lo que se informa con polipropileno. Los polipropilenos de peso molecular relativamente alto se funcionalizan en los ejemplos experimentales.

55 *Preparación y caracterización de ceras de polietileno funcionalizadas*, Zhang y col., Suliao Gongye (2003), 31 (2), 13-15, 18 (Resumen), describe la funcionalización de ceras de polietileno injertando anhídrido maleico o anhídrido-estireno maleico sobre ceras de polietileno.

La patente europea EP 0 850 138B1 describe un laminado que comprende: a) un primer sustrato que comprende un

primer copolímero de olefina sustancialmente lineal; b) un promotor de adhesión, que comprende un segundo copolímero de olefina sustancialmente lineal "funcionalizado en un grupo polar"; c) una resina de adherencia mezclada con el promotor de adhesión, o un adhesivo que se superpone al promotor de adhesión o mezclado con el mismo; y d) un segundo sustrato unido adhesivamente al primer sustrato. Los polímeros a base de etileno funcionalizados de peso molecular relativamente alto se usan en los ejemplos experimentales.

La publicación internacional n.º WO 2004/031292 describe una composición termoplástica que comprende: (i) del 1 al 99 por ciento, en peso de la composición total, de al menos un copolímero termoplástico, por ejemplo, copolímeros de bloque de estireno, y (ii) del 1 al 99 por ciento, en peso de la composición total, de al menos un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina homogéneamente ramificado, por ejemplo etileno/1-octeno, que tiene una densidad menor o igual a 0,899 g/cc, y una viscosidad Brookfield mayor de 500 cP (176,7 °C) ((350 °F)).

La patente de EE.UU. 6.335.410 (véanse también las patentes de EE.UU. 6.054.544 y 6.723.810) describe una composición de polímero de etileno de peso molecular ultra-bajo homogéneo no vertible, y un proceso para la preparación de la misma. Tales composiciones poliméricas tienen láminas más largas y un mayor grado de organización cristalina, que los materiales correspondientes de mayor peso molecular a una densidad equivalente.

La publicación internacional n.º WO 2005/111145 describe composiciones de propileno que comprenden un polímero de propileno, un polímero de etileno sustancialmente lineal, un polímero de etileno lineal o combinaciones de los mismos, un polímero de bajo peso molecular y, opcionalmente, un relleno. Las composiciones tienen una procesabilidad mejorada, con un buen equilibrio de rigidez y tenacidad, y demuestran una resistencia al rayado mejorada en artículos moldeados por inyección. El polímero de propileno puede ser modificado por injerto.

Poliiolefinas y/o poliolefinas funcionalizadas adicionales se describen en las publicaciones de EE.UU. n.º 2005/0043455 y 2003/0114322; las patentes de EE.UU. n.º 5.824.718 (véanse también las patentes relacionadas 5.741.852; 6.048.935; 4.806.594); 5.994.474; 6.043.401; 5.498.809; 5.266.627; 6.395.791 (véanse también los documentos 6.583.222; y 6.585.188); 6.172.015; las solicitudes internacionales n.º WO03/040201 y WO90/01503; y la patente europea 0944670B1.

Sigue existiendo la necesidad de poliolefinas funcionalizadas de baja viscosidad y baja densidad que puedan usarse en formulaciones adhesivas de baja viscosidad y sin disolventes. Existe una necesidad adicional de adhesivos mejorados para las siguientes aplicaciones: sellado de cajas y cartones, automotriz, artes gráficas, no tejidos, ensamblaje de paneles, cintas de alto rendimiento, adhesivos de fusión en caliente por contacto, revestimientos de cartón, tintas, cuidado personal y productos cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta de alfombra y aplicaciones de carpintería.

Actualmente, algunos de los adhesivos sensibles a la presión de alto rendimiento (PSA) a base de copolímeros de bloque de estireno (SBC) de alto peso molecular (MW) solo se pueden producir con disolventes. No pueden aplicarse desde una fusión en caliente, debido a su alta viscosidad (alto peso molecular). La tendencia es utilizar adhesivos sin disolventes por razones ambientales y de coste. Además, los termofusibles reactivos, basados en la química del uretano, son costosos y tienen problemas de seguridad, ya que utilizan la química del isocianato. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones sin disolventes que sean seguras y rentables de producir, y que puedan usarse como adhesivos y en otras aplicaciones (por ejemplo, aplicaciones que requieren composiciones con capacidad de pintura, dureza, compatibilización, resistencia al impacto y/o flexibilidad mejoradas).

Al menos algunos de estos problemas y otros han sido satisfechos por la siguiente invención.

#### Resumen de la invención

La invención proporciona una composición que comprende al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y donde el al menos un interpolímero de propileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de propileno y al menos un compuesto insaturado, que contiene al menos un heteroátomo, y donde el interpolímero de propileno tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 70.000 cP (190 °C), como se mide usando un viscosímetro Brookfield a 190 °C (374 °F), un peso molecular promedio en peso de 12.000 a 30.000 g/mol y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de aproximadamente 1 a 5, según lo determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC).

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra dos perfiles de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) para un polietileno injertado con anhídrido maleico.

#### Descripción detallada de la invención

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

La introducción de ciertas funcionalidades puede cambiar las características interfaciales de los polímeros base, y esto típicamente conducirá a una actividad interfacial mejorada, que a menudo se manifiesta en propiedades mejoradas, tales como la pintabilidad, el endurecimiento, la compatibilización, la adhesión y la adhesión en capas de unión.

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

10 Se proporciona una composición, que comprende al menos un interpolímero de etileno funcionalizado, y en la que el interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de al menos un compuesto insaturado que contiene al menos un heteroátomo, y donde el interpolímero de etileno que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, y más preferiblemente inferior a 30.000 cP a 177 °C (350 °F), y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y preferiblemente de 1 a 3,5, y más preferiblemente de 1 a 3,5, o de 1,1 a 3,5. Todos los subintervalos y valores individuales del 1 al 5 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

20 En una realización preferida, el al menos un compuesto insaturado es un compuesto que contiene carbonilo. En un aspecto adicional, el compuesto que contiene carbonilo se selecciona del grupo que consiste en anhídrido maleico, maleato de dibutilo, maleato de dicitlohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido nádic, anhídrido metilnádic, anhídrido alqueniilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietilfumarato, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ésteres de los mismos, imidas de los mismos, sales de los mismos y aductos de Diels-Alder de los mismos. En una realización adicional, el compuesto insaturado es un anhídrido y, preferiblemente, anhídrido maleico.

25 En otra realización, el interpolímero de etileno contiene una proporción ( $R_v$ ) de grupos de vinilo terminales para la suma de toda la insaturación de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, según lo determinado por  $^1H$  RMN. Todos los subintervalos y valores individuales de 0,001 a 0,5 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

30 En otra realización, el interpolímero de etileno tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) inferior a 30.000, y preferiblemente inferior a 20.000. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

35 En otra realización, el interpolímero de etileno, tiene un porcentaje de cristalinidad inferior al 30 por ciento, y preferiblemente inferior al 25 por ciento. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

En otra realización, el interpolímero de etileno, tiene al menos una temperatura de fusión de 50 °C a 90 °C, y preferiblemente de 60 °C a 80 °C. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

40 En otra realización, el interpolímero de etileno carece de ramificación de cadena larga. Aún en otro aspecto, el interpolímero de etileno tiene una ramificación de cadena larga. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

45 En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000 g/mol, preferiblemente de 7.000 a 20.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 20.000 g/mol. Todos los subintervalos y valores individuales de 4.000 a 30.000 g/mol, se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado. En otra realización más, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000 g/mol, preferiblemente de 14.000 a 40.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 30.000 g/mol. Todos los subintervalos y valores individuales de 8.000 a 60.000 g/mol se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Todos los subintervalos y valores individuales de 2.000 a 50.000 cP se incluyen en esta invención y se describen en esta invención.

50 Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado.

55 En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene una densidad de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,92 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,90 g/cm<sup>3</sup>. Todos los subintervalos y valores individuales de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,93 g/cm<sup>3</sup> se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado.

En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000 g/mol, preferiblemente de 7.000 a 20.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 20.000 g/mol. Todos los subintervalos y valores individuales de 4.000 a 30.000 g/mol, se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado. En otra realización más, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000 g/mol, preferiblemente de 14.000 a 40.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 30.000 g/mol. Todos los subintervalos y valores individuales de 8.000 a 60.000 g/mol se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Todos los subintervalos y valores individuales de 2.000 a 50.000 cP se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado. En una realización adicional, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) de 2.000 a 50.000 cP, preferiblemente de 4.000 a 30.000 cP, más preferiblemente de 5.000 a 25.000 cP, y aún más preferiblemente de 6.000 a 20.000 cP. Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado.

En otra realización, el interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) inferior a 50.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, más preferiblemente inferior a 30.000 cP, e incluso más preferiblemente inferior a 20.000 cP. En otra realización, el interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) superior a 2.000 cP, preferiblemente superior a 3.000 cP, más preferiblemente superior a 4.000 cP. Preferiblemente, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado.

En otra realización, el interpolímero de etileno, y preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) inferior a 20.000 cP, y el interpolímero de etileno funcionalizado, preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado, tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) inferior a 25.000 cP. En una realización adicional, tanto el interpolímero de etileno, preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, como el interpolímero de etileno funcionalizado, preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado, tiene cada uno, independientemente, una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) superior a 2.000 cP, preferiblemente superior a 3.000 cP, más preferiblemente superior a 4.000 cP.

En otra realización, el interpolímero de etileno, y preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) inferior a 15.000 cP, y el interpolímero de etileno funcionalizado, preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado, tiene una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) inferior a 20.000 cP. En una realización adicional, tanto el interpolímero de etileno, preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, como el interpolímero de etileno funcionalizado, preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizado, tiene cada uno, independientemente, una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) superior a 2.000 cP, preferiblemente superior a 3.000 cP, más preferiblemente superior a 4.000 cP.

En otra realización, el interpolímero de etileno se forma a partir de etileno y al menos un comonómero, seleccionado del grupo que consiste en monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados, dienos no conjugados y polienos. En otro aspecto, el comonómero es un monómero etilénicamente insaturado, seleccionado del grupo que consiste en las  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, estireno, estireno sustituido con alquilo, vinilbenzociclobutano y 1,4-hexadieno. En otro aspecto, la  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> se selecciona del grupo que consiste en 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. En otro aspecto más, la  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente de propileno y 1-octeno.

En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se prepara haciendo reaccionar el interpolímero de etileno con al menos un compuesto que contiene carbonilo y al menos un iniciador, y en el que, la proporción en peso del "al menos un compuesto que contiene carbonilo" al "al menos un iniciador" es de 10:1 a 500:1, preferiblemente de 20:1 a 400:1, y más preferiblemente de 30:1 a 300:1. En una realización adicional, la reacción tiene lugar en una extrusora. Todos los subintervalos y valores individuales de 10:1 a 500:1 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. En otra realización más, el al menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular de aproximadamente 1 a 3. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

En una realización adicional, el al menos un compuesto que contiene carbonilo está presente en una cantidad de al menos el 0,25 por ciento en peso, preferiblemente al menos el 0,5 por ciento en peso, y aún más preferiblemente al menos el 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En otro aspecto, el iniciador está presente en una cantidad de 250 ppm a 2500 ppm, preferiblemente de 500 ppm a 2200 ppm, y más preferiblemente de 1000 ppm a 2000 ppm, basado en el peso total de la composición reactiva. En otra realización más, el al menos un compuesto que contiene carbonilo se injerta en el interpolímero de etileno, y la cantidad del al menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es superior al 0,25 por ciento en peso, preferiblemente superior al 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En una realización adicional, la cantidad de al menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es superior al 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.

En otra realización más, el al menos un compuesto que contiene carbonilo está presente en una cantidad de al menos el 0,25 por ciento en peso, preferiblemente al menos el 0,50 por ciento en peso, más preferiblemente al menos el 1,0

- por ciento en peso, e incluso más preferiblemente al menos el 1,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva; y el iniciador está presente en una cantidad de 250 ppm a 2500 ppm, preferiblemente de 500 ppm a 2200 ppm, y más preferiblemente de 1000 ppm a 2000 ppm, basado en el peso total de la composición reactiva.
- 5 Todos los subintervalos y valores individuales de 250 ppm a 2500 ppm se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. En otra realización más, el al menos un compuesto que contiene carbonilo se injerta en el interpolímero de etileno, y en el que la cantidad del al menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es superior al 0,25 por ciento en peso, preferiblemente superior al 0,50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva. En una realización adicional, la cantidad de al menos un compuesto que contiene carbonilo que se injerta es superior al 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición reactiva.
- 10 En otra realización, una composición inventiva comprende además al menos un agente adherente. En otra realización, la composición comprende además al menos una cera. En otra realización más, la composición comprende además al menos un aceite. En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y en el que la composición comprende además del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5
- 15 al 35 por ciento en peso, de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición, y en el que la composición comprende además del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5
- 20 al 35 por ciento en peso, de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos una cera, basada en el peso total de la composición.
- También se proporciona una composición que comprende un producto de reacción, resultando dicho producto de reacción de combinar al menos un interpolímero de etileno, al menos un compuesto que contiene carbonilo, y al menos
- 25 un iniciador, y en la que el al menos un interpolímero de etileno tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, y más preferiblemente inferior a 30.000 cP, a 177 °C (350 °F), y tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. En otro aspecto, la distribución de peso molecular es de 1 a 3,5, o de 1,1 a 3,5. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 30 En otro aspecto, una composición comprende además una o más poliolefinas, seleccionadas del grupo que consiste en homopolímeros de polietileno, interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, homopolímeros de polipropileno e interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina.
- La invención proporciona una composición que comprende al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y en la que el al menos un interpolímero de propileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de propileno
- 35 y al menos un compuesto insaturado que contiene al menos un heteroátomo, y en la que el interpolímero de propileno tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 70.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, y más preferiblemente inferior a 30.000 cP a 190 °C (374 °F); un peso molecular promedio en peso de 12.000 a 30.000 g/mol, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. En otro aspecto, el interpolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular de aproximadamente 1 a
- 40 3,5, o 1,1 a 3,5. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un interpolímero de propileno/etileno.
- Se proporciona también una composición que comprende al menos un interpolímero de etileno funcionalizado y al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y en la que el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, y más preferiblemente
- 45 inferior a 30.000 cP a 177 °C (350 °F). En otro aspecto, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de aproximadamente 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. En otro aspecto, la distribución de peso molecular es de 1 a 3,5, o de 1,1 a 3,5. En una realización adicional, al menos un interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de etileno que contiene una proporción ( $R_v$ ) de grupos vinilo
- 50 terminales para la suma de toda la insaturación de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,40, y más preferiblemente de 0,10 a 0,30, según lo determinado por  $^1\text{H}$  RMN. En otra realización, la composición comprende además al menos un agente adherente. En otra realización, la composición comprende además al menos un aceite. En otra realización, la composición comprende además al menos una cera. En otra realización, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 45 por ciento
- 55 en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un aceite, basado en el peso total de la composición. En otra realización más, el al menos un interpolímero de etileno funcionalizado está presente en una cantidad del 15 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 45 por ciento
- 60 en peso, basado en el peso total de la composición, y la composición comprende además del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos un agente adherente, basado en el peso total de la composición, y del 0 al 40 por ciento en peso, preferiblemente del 5 al 35 por ciento en peso, de al menos una cera,

basada en el peso total de la composición. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

Una composición inventiva puede comprender una o más realizaciones como se describe en esta invención.

5 La invención proporciona también artículos, que comprenden al menos un componente formado a partir de una composición inventiva. En una realización adicional, el artículo es un adhesivo; o un artículo que comprende madera, tal como un mueble, un armario, un suelo de madera o un suelo laminado. Un artículo inventivo puede comprender una o más realizaciones como se describe en esta invención.

10 Se proporciona también un proceso para preparar un interpolímero de etileno funcionalizado, comprendiendo dicho proceso, hacer reaccionar un interpolímero de etileno, que tiene una distribución de peso molecular de 1 a 5, o 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3, con al menos un compuesto que contiene carbonilo y al menos un iniciador, y en el que la proporción en peso del "al menos un compuesto que contiene carbonilo" al "al menos un iniciador" es de 10:1 a 500:1, preferiblemente de 20:1 a 400:1, y más preferiblemente de 30:1 a 300:1. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular de aproximadamente 1 a 3,5, o de 1,1 a 3,5. En otra realización más de este proceso, el interpolímero de etileno tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, y más preferiblemente inferior a 30.000 cP a 177 °C (350 °F). En otra realización, el interpolímero de etileno contiene una proporción (Rv) de grupos de vinilo terminales para la suma de toda la insaturación de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,10 a 0,3, según lo determinado por <sup>1</sup>H RMN. En otra realización, el al menos un iniciador se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos.

## 20 Interpolímeros de etileno

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

30 Los interpolímeros de etileno utilizados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados tienen una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) inferior a, o igual a, 5, y preferiblemente inferior a, o igual a, 4. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) superior o igual a 1,1, preferiblemente inferior a o igual a 1,3 y más preferiblemente inferior a o igual a 1,5. Más preferiblemente, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, o de 1,1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3,5 o de 1 a 3. Todos los subintervalos y valores individuales de 1 a 5 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

35 En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) inferior a, o igual a, 3,5, preferiblemente inferior a, o igual a, 3,0, y más preferiblemente inferior a, o igual a, 2,5. En otra realización, el interpolímero de etileno tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) superior a o igual a 1,1, preferiblemente inferior a o igual a 1,5 y más preferiblemente inferior a o igual a 2,0. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

40 Los comonomeros preferidos incluyen, pero sin limitación, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (p. ej., 1,4-hexadieno), octadienos, decadinos (por ejemplo, 1,9-decadieno), estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenciclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el etileno se copolimeriza con una  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y más preferiblemente una  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno y 1-octeno.

45 En una realización, el interpolímero de etileno no contiene un comonomero aromático polimerizado en el mismo. En una realización adicional, el interpolímero de etileno no contiene un comonomero vinilaromático polimerizado en el mismo. En otra realización más, el interpolímero de etileno no contiene estireno, p-metilestireno o divinil estireno polimerizado en el mismo. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

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

55 En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una viscosidad en estado fundido inferior o igual a 25.000 cP, preferiblemente inferior o igual a 20.000 cP, y más

- preferiblemente inferior o igual a, 15.000 cP. En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una viscosidad en estado fundido superior a, o igual a, 2.000 cP, preferiblemente superior a, o igual a, 3.000 cP, y más preferiblemente superior a, o igual a, 4.000 cP. La viscosidad en estado fundido se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177 °C (350 °F). Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 5
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min, preferiblemente de 300 g/10 min a 2.000 g/10 min, y más preferiblemente de 400 g/10 min a 1.500 g/10 min, según se determina utilizando ASTM D-1238 (190 °C, 2,16 kg de carga). Todos los subintervalos y valores individuales de 200 g/10 min a 3.500 g/10 min se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. El índice de fusión se puede calcular a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410):  $I_2 (190 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}) = 3,6126 [10^{(\log(\eta) - 6,6928)/-1,1363}] - 9,3185$ , donde η = viscosidad en estado de fusión, en cP, a 350 °F. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 10
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un índice de fusión (I<sub>2</sub>) superior a 200 g/10 min, preferiblemente superior a 300 g/10 min, y más preferiblemente superior a 400 g/10 min, según lo determinado usando ASTM D-1238 (190 °C, 2,16 kg de carga). En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un índice de fusión (I<sub>2</sub>) inferior a 3.500 g/10 min, preferiblemente inferior a 3.000 g/10 min, y más preferiblemente inferior a 2.500 g/10 min, según lo determinado usando ASTM D-1238 (190 °C, 2,16 kg de carga). El índice de fusión se puede calcular a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410):  $I_2 (190 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}) = 3,6126 [10^{(\log(\eta) - 6,6928)/-1,1363}] - 9,3185$ , donde η = viscosidad en estado de fusión, en cP, a 350 °F. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 15
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000, preferiblemente de 5.000 a 25.000, más preferiblemente de 5.000 a 15.000, y aún más preferiblemente de 6.000 a 14.000. Todos los subintervalos y valores individuales de 4.000 a 30.000 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Todos los pesos moleculares, como se describe en esta invención, tienen la unidad "g/mol". Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 20
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los subintervalos y valores individuales se incluyen en el intervalo de 8.000 a 60.000, y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 25
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un peso molecular promedio en peso inferior a 40.000, preferiblemente inferior a 30.000, y más preferiblemente inferior a 25.000 g/mol. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 30
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un peso molecular promedio en peso superior a 8.000, preferiblemente superior a 9.000, y más preferiblemente superior a 10.000 g/mol. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 35
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen un porcentaje de cristalinidad inferior a, o igual al, 50 por ciento, preferiblemente inferior a, o igual al, 40 por ciento, y más preferiblemente inferior a, o igual al, 25 por ciento, medido por DSC. En otra realización, los interpolímeros de etileno, tienen un porcentaje de cristalinidad superior a, o igual al, 2 por ciento, preferiblemente superior a, o igual al, 5 por ciento, medido por DSC. Preferiblemente, estos interpolímeros tienen un porcentaje de cristalinidad del 2 por ciento al 50 por ciento, incluidos todos los subintervalos y valores individuales del 2 por ciento al 50 por ciento. Tales valores individuales y subintervalos se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 40
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una incorporación de comonómero en el polímero final superior al 2 por ciento en moles, preferiblemente superior al 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables (monómero más comonómero(s)). La cantidad de incorporación de comonómero puede ser superior al 6 por ciento en moles, e incluso puede ser superior al 10 por ciento en moles, basada en los moles totales de monómeros polimerizables. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 45
- En otra realización, los interpolímeros de etileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una densidad de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,93 g/cm<sup>3</sup> y preferiblemente de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,90 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente de 0,865 g/cm<sup>3</sup> a 0,895 g/cm<sup>3</sup>. Todos los subintervalos y valores individuales de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,93 g/cm<sup>3</sup> se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
- 50
- 55

En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente inferior a 0,890 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente inferior a 0,880 g/cm<sup>3</sup>. En otra realización, el interpolímero de etileno, usado en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tiene una densidad superior a 0,850 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente superior a 0,855 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente superior a 0,860 g/cm<sup>3</sup>. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.

Los ejemplos de interpolímeros de etileno adecuados para la invención incluyen los interpolímeros AFFINITY™ y ENGAGE™, disponibles en The Dow Chemical Company. Otros ejemplos de interpolímeros de etileno/α-olefina incluyen los interpolímeros de etileno de bajo peso molecular descritos en la patente de EE.UU. n.º 6.335.410, 6.054.544 y 6.723.810. Otros interpolímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloques de etileno-α-olefina, y otros copolímeros e interpolímeros de bloques a base de etileno conocidos en la técnica.

Los interpolímeros de etileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados pueden ser interpolímeros "homogéneos" o "ramificados homogéneamente" preparados usando los catalizadores de geometría restringida, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.272.236; 5.278.272; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187; 6.034.021; 5.321.106 (EP 0 468 651); 6.118.013 (EP 0 514 828); y WO 93/19104 (la patente de EE.UU. n.º 5.374.696; 5.532.394; 5.723.398); y WO 95/00526 (la patente de EE.UU. n.º 5.470.993; 5.556.928; 5.624.878). Otra clase adecuada de catalizadores, utilizada para preparar tales interpolímeros, son los catalizadores de metalloceno, descritos en la patente de EE.UU. n.º 5.044.438; 5.057.475; 5.096.867; y 5.324.800. Los catalizadores de geometría restringida y los catalizadores de metalloceno se denominan a veces "catalizadores de sitio único".

En una realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado o un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En otra realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En una realización adicional, el interpolímero de etileno es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado con una proporción I10/I2 de 7 a 10, y preferiblemente de 8 a 10. Preferiblemente, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.

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

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

Los interpolímeros de etileno, utilizados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, pueden polimerizarse en dos reactores, polimerizándose un primer polímero en un primer reactor y un segundo polímero (de peso molecular más alto o más bajo, y/o de diferente densidad, y/o, que es heterogéneo) que se polimeriza en un segundo reactor, que está conectado en serie, o en paralelo, al reactor en el que se produce el primer polímero. Tal polimerización dual se usa para preparar mezclas de polímeros en el reactor que tienen propiedades deseables. Un ejemplo de esto se describe en el documento WO 94/00500. Además, los catalizadores duales pueden usarse en polimerizaciones en uno o más reactores como se trata en el documento WO2005/028584A1.

Un interpolímero de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en esta invención.

Un interpolímero de etileno/α-olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en esta invención.

### **Interpolímeros de propileno**

En otra realización, las reacciones de funcionalización pueden usarse para funcionalizar otros interpolímeros a base de olefinas, además de los interpolímeros de etileno. Por ejemplo, la maleación, como se describe en esta invención, de interpolímeros de propileno, que contiene al menos el 50 por ciento en moles de propileno polimerizado (basado en los moles totales de monómeros polimerizables), está dentro de la invención. Los interpolímeros de base de polipropileno adecuados incluyen los interpolímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y los interpolímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), los interpolímeros LICOCENE™ (Clariant), los interpolímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), los interpolímeros REXTAC™ (Hunstman) y los interpolímeros VESTOPLAST™ (Degussa). Otros interpolímeros adecuados incluyen copolímeros e interpolímeros de bloques de propileno-α-olefinas, y otros copolímeros e interpolímeros de bloques a base de propileno conocidos en la técnica. Otros polímeros de propileno adecuados se describen en la publicación internacional n.º WO 2006/069205.

Los interpolímeros de propileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, de la invención tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 4, e incluso más preferiblemente de 1 a 3,5 o 1 a 3. En otra realización, los interpolímeros de propileno tienen una distribución de peso molecular superior a, o igual a, 1,1, y preferiblemente superior a, o igual a, 1,5. Todos los subintervalos y valores individuales del 1 al 5 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/α-olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de

propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

Los interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, son interpolímeros de propileno y al menos un comonómero adecuado. Los comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (p. ej., 1,4-hexadieno), octadienos, decadienos (p. ej., 1,9-decadieno), estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenciclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno) y las mezclas de los mismos. Típicamente y preferiblemente, el comonómero es etileno o una  $\alpha$ -olefina C4-C20, más preferiblemente etileno o una  $\alpha$ -olefina C4-C10, e incluso más preferiblemente etileno.

En una realización, el interpolímero de propileno no contiene un comonómero aromático polimerizado en el mismo. En una realización adicional, el interpolímero de propileno no contiene un comonómero vinilaromático polimerizado en el mismo. En otra realización adicional, el interpolímero de propileno no contiene estireno, p-metilestireno o divinil estireno polimerizado en el mismo. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, los interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un porcentaje de cristalinidad inferior a, o igual al, 60 por ciento, preferiblemente inferior a, o igual al, 40 por ciento, y más preferiblemente inferior a o igual al 35 por ciento, según se mide por DSC. En otra realización, los interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina tienen un porcentaje de cristalinidad superior a, o igual al, 2 por ciento, preferiblemente superior a, o igual al, 2 por ciento, según se mide por DSC. Preferiblemente, estos interpolímeros tienen un porcentaje de cristalinidad del 2 por ciento al 60 por ciento, incluidos todos los subintervalos y valores individuales del 2 por ciento al 60 por ciento. Tales valores y subintervalos individuales se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, los interpolímeros de propileno, usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una incorporación de comonómero en el polímero final superior al 2 por ciento en moles, preferiblemente superior al 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de monómeros polimerizables. La cantidad de incorporación de comonómero puede ser superior al 6 por ciento en moles, e incluso puede ser superior al 10 por ciento en moles, en función de los moles totales de monómeros polimerizables. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una densidad de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,895 g/cm<sup>3</sup> y preferiblemente de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,89 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,88 g/cm<sup>3</sup>. Todos los subintervalos y valores individuales de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,895 g/cm<sup>3</sup>, se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una densidad inferior o igual a 0,895 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente inferior o igual a 0,89 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente inferior o igual a 0,88 g/cm<sup>3</sup>. En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una densidad superior o igual a 0,855 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente superior o igual a 0,86 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente superior o igual a 0,865 g/cm<sup>3</sup>. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un interpolímero de propileno/etileno. En una realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. En otra realización, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.

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

En otra realización, los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados, tienen una viscosidad en estado fundido inferior a, o igual a, 60.000 cP, y preferiblemente inferior a, o igual a, 50.000

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

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

Los interpolímeros de propileno usados en la preparación de los interpolímeros funcionalizados de la invención, tienen un peso molecular promedio en peso de 12.000 a 30.000. Preferiblemente, el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/α-olefina o un interpolímero de propileno/etileno.

15 Un interpolímero de propileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en esta invención.

Un interpolímero de propileno/α-olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en esta invención.

20 Un interpolímero de propileno/etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones adecuadas como se describe en esta invención.

#### **Mezclas de poliolefinas funcionalizadas**

En otra realización, una mezcla de dos de más poliolefinas está sujeta a reacciones de funcionalización como se describe en esta invención.

25 El agente funcionalizante puede hacerse reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefinas mezclando los polímeros individuales con el agente y el iniciador en la primera etapa de una extrusora de reactor. La reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal del polímero y minimicen las reacciones secundarias.

30 En una realización, la mezcla de resina contiene un interpolímero de etileno y un interpolímero de propileno. Los interpolímeros de etileno e interpolímeros de propileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, los descritos en esta invención.

#### **Funcionalización**

Los interpolímeros de etileno descritos en esta invención pueden modificarse mediante injerto típico, hidrogenación, inserción de nitreno, epoxidación u otras reacciones de funcionalización, bien conocidas por los expertos en la materia. Las funcionalizaciones preferidas son reacciones de injerto que usan un mecanismo de radicales libres.

35 Se puede unir al polímero una variedad de especies radicalmente injertables, ya sea individualmente o como injertos relativamente cortos. Estas especies incluyen moléculas insaturadas, cada una de las cuales contiene al menos un heteroátomo. Estas especies incluyen, pero no se limitan a, anhídrido maleico, maleato de dibutilo, maleato de dicitlohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico, anhídrido alqueniilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietilfumarato, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico y los respectivos ésteres, imidas, sales y aductos de Diels-Alder de estos compuestos.

40 Se pueden unir otras especies radicalmente injertables al polímero, individualmente o como injertos cortos a largos. Estas especies incluyen, pero no se limitan a, ácido metacrílico; ácido acrílico; aductos Diels-Alder de ácido acrílico; metacrilatos que incluyen metilo, etilo, butilo, isobutilo, etilhexilo, laurilo, estearilo, hidroxietilo y dimetilaminoetilo; acrilatos que incluyen metilo, etilo, butilo, isobutilo, etilhexilo, laurilo, estearilo e hidroxietilo; metacrilato de glicidilo y cloruro de vinilo.

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

50 Un proceso de injerto térmico es un procedimiento de reacción; sin embargo, se pueden usar otros procesos de injerto, tales como la iniciación de foto, que incluye diferentes formas de radiación, haz electrónico o generación de radicales redox.

Los interpolímeros funcionalizados descritos en esta invención pueden modificarse también mediante diversos procesos de extensión de cadena o reticulación, que incluyen, pero no se limitan a, sistemas de curado basados en

peróxido, azufre, radiación o azida. Una descripción completa de las diversas tecnologías de reticulación se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.869.591 y n.º 5.977.271.

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

10 En algunos sistemas, se puede promover la reticulación con un catalizador de reticulación, y cualquier catalizador que proporcione esta función se puede usar en esta invención. Estos catalizadores incluyen generalmente ácidos y bases, especialmente bases orgánicas, ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos, y compuestos organometálicos, incluidos titanatos orgánicos, zirconatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, zinc y estaño. El dilaurato de dibutilestaño, el maleato de dioctilestaño, el diacetato de dibutilestaño, el dioctoato de dibutilestaño, el acetato de estaño, el octoato de estaño, el naftenato de plomo, el caprilato de zinc, el naftenato de cobalto y similares, son ejemplos de catalizadores de reticulación adecuados.

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

20 Los sistemas de curado doble, que utilizan una combinación de calor, curado con humedad y etapas de radiación, pueden emplearse de manera efectiva. Los sistemas de curado dual se describen en las patentes de EE.UU. n.º 5.911.940 y n.º 6.124.370. Por ejemplo, puede ser conveniente emplear agentes de reticulación de peróxido junto con agentes de reticulación de silano; agentes de reticulación de peróxido junto con radiación; o agentes de reticulación que contienen azufre junto con agentes de reticulación de silano.

25 Los polímeros de bajo peso molecular descritos en esta invención pueden modificarse también mediante varios otros procesos de reticulación, que incluyen, pero no se limitan a, la incorporación de un componente de dieno, como un termonómero, en sus preparaciones, y la reticulación posterior por los procedimientos antes mencionados, y procedimientos adicionales, que incluyen vulcanización a través del grupo vinilo, mediante el uso de azufre, por ejemplo, como agente de reticulación.

30 La funcionalización puede producirse también en el grupo terminal insaturado (p. ej., grupo vinilo) o en un grupo interno de insaturación, cuando tales grupos están presentes en el polímero. Tal funcionalización incluye, pero no se limita a, hidrogenación, halogenación (tal como cloración), ozonización, hidroxilación, sulfonación, carboxilación, epoxidación y reacciones de injerto. Cualquier grupo funcional, tal como el halógeno, amina, amida, éster, ácido carboxílico, éter, etc., o compuestos insaturados funcionales, tales como el anhídrido maleico, se pueden añadir a través de una insaturación terminal o interna a través de la química conocida. Otros procedimientos de funcionalización incluyen los descritos en las siguientes patentes de EE.UU.: 5.849.828, titulada "Metalación y funcionalización de polímeros y copolímeros"; 5.814.708, titulada "Proceso para la funcionalización oxidativa de polímeros que contienen alquilestireno"; y 5.717.039, titulada, "Funcionalización de polímeros basados en la química de Koch y sus derivados".

40 Los polímeros descritos en esta invención pueden clorarse con cualquiera de una variedad de reactivos, incluido cloro elemental, y el producto clorado reacciona a continuación con cualquiera de una variedad de aminas, por ejemplo, etilendiamina, para obtener un producto aminado, útil en composiciones de aceite de motor y combustible. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 3.960.515; 4.832.702; 4.234.235; y WO 92/14806. La sulfonación puede realizarse de acuerdo con los procedimientos descritos en las siguientes patentes de EE.UU.: 5.753.774, titulada, "Polímeros terminados en grupo funcional que contienen grupo sulfonato por sulfonación de polímeros etilénicamente insaturados"; 5.723.550, titulada "Sulfonación masiva de caucho EPDM"; 5.596.128, titulada "Agente sulfonante y proceso de sulfonación"; 5.030.399, titulada "Procedimiento de sulfonación en molde de artículo de plástico moldeado"; 4.532.302, titulada, "Proceso para la sulfonación de un polímero elastomérico"; 4.308.215, titulada "Proceso de sulfonación"; 4.184.988, titulada, "Proceso para la sulfonación de un polímero elastomérico"; 4.157.432, titulada "Proceso de sulfonación masiva"; 4.148.821, titulada "Proceso de sulfonación".

50 De acuerdo con algunas realizaciones de esta invención, los polímeros con insaturación se funcionalizan, por ejemplo, con restos productores de ácido carboxílico (preferiblemente restos ácido o anhídrido) selectivamente en sitios de insaturación de carbono a carbono en las cadenas de polímero, preferiblemente en presencia de un iniciador de radicales libres, para unir aleatoriamente restos productores de ácido carboxílico, es decir, restos de ácido o anhídrido o éster ácido, en las cadenas poliméricas.

55 En una realización, esta funcionalización selectiva se puede lograr halogenando, por ejemplo, clorando o bromando el polímero de alfa-olefina insaturado con cloro, o bromo a temperaturas elevadas. La halogenación normalmente ayuda a aumentar la reactividad de los polímeros de alfa-olefina de partida con reactivo funcionalizante monoinsaturado. El polímero halogenado se hace reaccionar a continuación con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de añadir restos funcionales al polímero, por ejemplo, reactivo carboxílico monoinsaturado, a temperatura

elevada, de modo que el producto obtenido contenga el número deseado de moles del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol del polímero halogenado. Los procesos de este tipo general se enseñan en las patentes de EE.UU. n.º 3.087.436; 3.172.892; 3.272.746.

5 Ejemplos de tales reactivos carboxílicos monoinsaturados son ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico y ésteres de ácido alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C1 a C4) de lo anterior, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo. Tras la reacción con el polímero, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se satura. Así, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en anhídrido succínico sustituido con polímero, y el ácido acrílico se convierte en ácido propiónico sustituido con polímero.

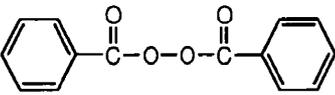
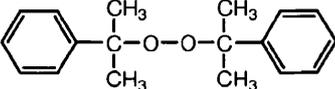
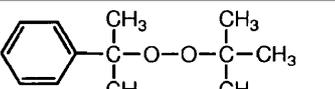
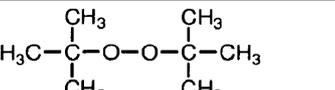
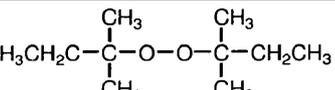
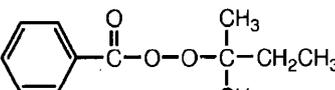
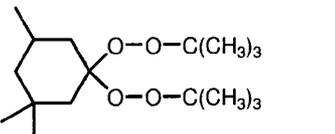
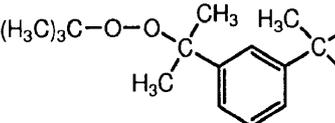
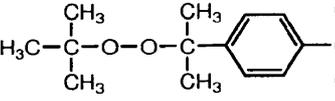
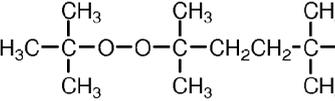
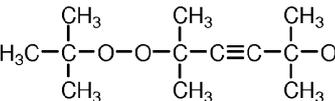
10 En otra realización, los interpolímeros de etileno insaturado pueden funcionalizarse, selectivamente en los sitios de enlaces olefínicamente insaturados en las cadenas poliméricas, con grupos funcionales de ácido carboxílico, éster carboxílico o éster tiol mediante una reacción de Koch. Un proceso Koch comprende poner en contacto una composición polimérica, que comprende al menos un polímero que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono, con un catalizador Koch. El catalizador es preferiblemente un catalizador de ácido de Bronsted clásico o de ácido de Lewis. La reacción de Koch se lleva a cabo de una manera, y bajo condiciones suficientes, para formar un ion de carbenio en el sitio de dicho doble enlace carbono-carbono. El ion de carbenio se hace reaccionar con monóxido de carbono para formar un catión acilium, que a su vez, se hace reaccionar con al menos un agente de captura nucleófilo, seleccionado del grupo que consiste en agua o al menos un compuesto que contiene hidroxilo o un grupo tiol, para formar grupos funcionales, por ejemplo, grupos funcionales de carbonilo, tales como compuestos que contienen grupos carbonilo o carbonilo tiol, así como derivados de los mismos. Los procesos para funcionalizar polímeros insaturados a través de una reacción de Koch se describen más detalladamente en la patente de EE.UU. n.º 5.629.434, titulada "Funcionalización de polímeros basados en la química de Koch y sus derivados".

25 En otras realizaciones, los interpolímeros de etileno insaturado pueden funcionalizarse con restos de ácido carboxílico o éster haciendo reaccionar los polímeros de partida con monóxido de carbono y un alcohol, en presencia de un ácido protónico, y un sistema catalizador, que comprende: (a) al menos uno de los metales paladio, rodio, rutenio, iridio y cobalto en forma elemental o compuesta, y (b) un compuesto de cobre. Se describen procesos de este tipo, por ejemplo, en la solicitud EP publicada 148.592.

30 En otras realizaciones más, los grupos funcionales se pueden añadir directamente al interpolímero mediante una reacción de Friedel-Crafts u otra reacción de sustitución electrofílica. Tales grupos funcionales incluyen, por ejemplo, grupos alquilcarbonilo, arilcarbonilo y aralquilo no sustituidos o sustituidos; grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico o grupos alquilo sustituidos con grupos de ácido carboxílico o ácido sulfónico; halógeno y NO<sub>2</sub>, que se puede transformar posteriormente en NH<sub>2</sub>. Preferiblemente, tales grupos incluyen acilo, tal como fenilcarbonilo sustituido o no sustituido, carboxialquilcarbonilo y carboxibencilo sustituido o no sustituido. Los grupos particularmente preferidos incluyen -C(O)Me, que puede funcionalizarse adicionalmente a, por ejemplo, -CO<sub>2</sub>H; -C(O)-pC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me (que puede funcionalizarse aún más a, por ejemplo, -CH(OH)-pC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Me); -CH(R<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H; -CH(R<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H; y -CH(R<sub>5</sub>)-pC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H, en los que R<sub>5</sub> se selecciona independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo; y -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H. Los grupos funcionales que contienen grupos ácidos se pueden convertir en sales ionoméricas, tales como los ionómeros de zinc mediante neutralización. Las reacciones de sustitución electrofílica, que se ha descubierto que son ventajosamente útiles para los polímeros sustancialmente aleatorios, descritos anteriormente, pueden realizarse como se describe en G.A. Olah, Friedel-Crafts y reacciones relacionadas, vol. II, Parte 2, J. Wiley & Sons, N.Y., 1964.

#### **Iniciadores de radicales libres útiles para iniciar reacciones de injerto**

45 Existen varios tipos de compuestos que pueden iniciar reacciones de injerto descomponiéndose para formar radicales libres, incluidos compuestos que contienen azo, peroxiácidos y peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquilo y peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. Se han descrito muchos de estos compuestos y sus propiedades (Referencia: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1999, Sección II, págs. 1-76.). Es preferible que la especie que se forma por la descomposición del iniciador sea un radical libre a base de oxígeno. Es más preferible que el iniciador se seleccione entre peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferibles, comúnmente utilizados para modificar la estructura de los polímeros, se enumeran a continuación. A continuación, se muestran también las estructuras químicas respectivas y los rendimientos teóricos de radicales. El rendimiento teórico de radicales es el número teórico de radicales libres que se generan por mol de iniciador.

Nombre del iniciador	Estructura del iniciador	Rendimiento teórico radical
Peróxido de benzoilo		2
Peróxido de lauroilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2
Peróxido de dicumilo		2
Peróxido de t-butilo α-cumilo		2
Peróxido de di-t-butilo		2
Peróxido de di-t-amilo		2
Peroxibenzoato de t-amilo		2
1,1-Bis (t-butilperoxi) trimetilciclohexano	-3,3,5- 	4
α, α'-Bis (t-butilperoxi) diisopropilbenceno	-1,3- 	4
α, α'-Bis (t-butilperoxi) diisopropilbenceno	-1,4- 	4
2,5-Bis (t-butilperoxi) -2,5-dimetilhexano		4
2,5-Bis (t-butilperoxi) -2,5-dimetil-3-hexino		4

### Interpolímeros de olefina funcionalizados con anhídrido maleico

Una realización preferida de la invención proporciona interpolímeros de olefina y, en particular, interpolímeros de propileno, injertados con anhídrido maleico. El interpolímero de olefina de anhídrido maleico injertado puede contener o no pequeñas cantidades de producto de hidrólisis y/u otros derivados.

En una realización, la presente invención proporciona poliolefinas injertadas con anhídrido maleico y mezclas de poliolefinas.

5 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una viscosidad en estado fundido inferior a 50.000 cP, preferiblemente inferior a 40.000 cP, y más preferiblemente inferior a 30.000 cP, a 177 °C (350 °F). En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico se forman a partir de interpolímeros de etileno que tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3,5 o 1 a 3. Todos los subintervalos y valores individuales de 1 a 5 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. También se proporcionan formulaciones adhesivas preparadas a partir de tales interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

10 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una viscosidad en estado fundido de 2.000 cP a 50.000 cP (a 177 °C (350 °F)). Todos los subintervalos y valores individuales de 2.000 cP a 50.000 cP se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. La viscosidad del fundido se mide usando un viscosímetro Brookfield a 177 °C (350 °F). Preferiblemente, la viscosidad en estado fundido es de 4.000 cP a 30.000 cP, y más preferiblemente de 6.000 cP y 20.000 cP. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

15 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen un peso molecular promedio en número de 4.000 a 30.000, preferiblemente de 5.000 a 25.000, y más preferiblemente de 5.000 a 15.000. Todos los subintervalos y valores individuales se incluyen en el intervalo de 4.000 a 30.000, y se describen en esta invención. Todos los pesos moleculares, como se describe en esta invención, tienen la unidad "g/mol". Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

20 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 60.000, preferiblemente de 10.000 a 50.000, y más preferiblemente de 12.000 a 30.000. Todos los subintervalos y valores individuales se incluyen en el intervalo de 8.000 a 60.000, y se describen en esta invención.

25 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una distribución de peso molecular de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. Todos los subintervalos y valores individuales se incluyen en el intervalo de distribución de peso molecular 1 a 5, y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

30 En otra realización, los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico tienen una densidad de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,93 g/cm<sup>3</sup> y preferiblemente de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,90 g/cm<sup>3</sup>, y más preferiblemente de 0,865 g/cm<sup>3</sup> a 0,895 g/cm<sup>3</sup>. Todos los subintervalos y valores individuales se incluyen en el intervalo de densidad de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

35 La presente invención proporciona además un proceso para preparar los interpolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico, injertando restos maleicos en insaturaciones residuales en la cadena de interpolímeros y/o grupos saturados en la cadena de interpolímeros de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

40 En una realización, la cantidad de anhídrido maleico usada en la reacción de injerto es superior o igual a un porcentaje en peso, basado en el peso total de la composición reactiva, y la proporción en peso de anhídrido maleico a iniciador es de 10:1 a 500:1, preferiblemente de 20:1 a 400:1, y más preferiblemente de 30:1 a 300:1. Los subintervalos y proporciones individuales de 10:1 a 500:1 se incluyen en esta invención y se describen en esta invención. En otra realización, la proporción en peso de anhídrido maleico a iniciador es de 10:1 a 50:1. Estas relaciones de anhídrido maleico a iniciador, equilibradas con la eficacia del injerto de la reacción, han dado como resultado polímeros injertados con anhídrido maleico que proporcionan buenas propiedades de adhesión. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

45 En otra realización más, el interpolímero de etileno contiene una proporción de los grupos de vinilo terminales a la suma de todas las insaturaciones (vinilo, vinilideno, cis y trans),  $R_v$ , de 0,001 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4, y más preferiblemente de 0,1 a 0,3, según lo determinado por <sup>1</sup>H RMN. Todos los valores de proporción individual y los subintervalos de 0,001 a 0,5 se incluyen y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

50 En otra realización, la cantidad de anhídrido maleico, usada en la reacción de injerto, es inferior o igual al 10 por ciento en peso (basado en el peso de la composición reactiva), preferiblemente inferior al 5 por ciento en peso, y más preferiblemente del 0,5 al 10 por ciento en peso, y aún más preferiblemente del 0,5 al 5 por ciento en peso. Todos los subintervalos y valores individuales del 0,05 por ciento en peso al 10 por ciento en peso se incluyen en esta invención y se describen en esta invención.

5 En otra realización, la cantidad de constituyente de anhídrido maleico injertado en la cadena de poliolefina (por ejemplo, interpolímero de etileno o interpolímero de propileno) es superior al 0,05 por ciento en peso (basado en el peso del interpolímero de olefina), según lo determinado por análisis de valoración, análisis FTIR, o cualquier otro procedimiento apropiado. En una realización adicional, esta cantidad es superior al 0,25 por ciento en peso, y en otra realización adicional, esta cantidad es superior al 0,5 por ciento en peso. En una realización preferida, se injerta del 0,1 por ciento en peso al 5 por ciento en peso de anhídrido maleico. Todos los subintervalos y valores individuales superiores al 0,05 por ciento en peso se consideran dentro del alcance de esta invención, y se describen en esta invención. Preferiblemente, el interpolímero de etileno injertado con anhídrido maleico se forma a partir de un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polímero base).

10 El anhídrido maleico, así como muchas otras especies que contienen heteroátomos insaturados, pueden injertarse en el interpolímero por cualquier procedimiento convencional, típicamente en presencia de un iniciador de radicales libres, por ejemplo, las clases de compuestos de peróxido y azo, etc., o por radiación ionizante. Se prefieren los iniciadores orgánicos, como cualquiera de los iniciadores de peróxido, como el peróxido de dicumilo, el peróxido de di-terc-butilo, el perbenzoato de t-butilo, el peróxido de benzoilo, el hidroperóxido de cumeno, el peroxoato de t-butilo, el peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butil peroxi)-3-hexino, peróxido de laurilo y peracetato de terc-butilo. Un compuesto azo adecuado es 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Los iniciadores orgánicos tienen diferentes reactividades a diferentes temperaturas, y pueden generar diferentes tipos de radicales libres para el injerto. Un experto en la materia puede seleccionar el iniciador orgánico apropiado según sea necesario para las condiciones de injerto.

20 La cantidad y tipo de iniciador, la cantidad de anhídrido maleico, así como las condiciones de reacción, que incluyen temperatura, tiempo, cizallamiento, ambiente, aditivos y diluyentes, empleados en el proceso de injerto, pueden afectar a la estructura final del interpolímero maleado. Por ejemplo, el grado de anhídrido maleico/anhídrido succínico, sus oligómeros y sus derivados, incluidos los productos de hidrólisis, injertados en el interpolímero injertado pueden verse influenciados por las consideraciones antes mencionadas. Además, el grado y el tipo de ramificación, y la cantidad de reticulación, pueden estar influenciados también por las condiciones de reacción y las concentraciones. En general, se prefiere que la reticulación durante el proceso de maleación se minimice. La composición del interpolímero olefínico base puede desempeñar también un papel en la estructura final del interpolímero maleado. La estructura resultante, a su vez, afectará a las propiedades y el uso del producto final. Típicamente, la cantidad de iniciador y anhídrido maleico empleados no excederá eso, lo que se determina para proporcionar el nivel deseado de maleación y el flujo de fusión deseado, cada uno requerido para el interpolímero funcionalizado y su uso posterior.

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

35 La reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal del interpolímero y minimicen las reacciones secundarias, tales como la homopolimerización del agente de injerto, que no se injerta en el interpolímero de olefina. No es inusual que alguna fracción del anhídrido maleico (y/o sus derivados) no se injerte en el interpolímero de olefina, y generalmente se desea que se minimice el agente de injerto sin reaccionar. La reacción de injerto puede realizarse en estado fundido, en solución, en estado sólido y en estado hinchado. La maleación puede realizarse en una amplia variedad de equipos, tales como extrusoras de doble tornillo, extrusoras de un solo tornillo, Brabenders y reactores discontinuos.

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

45 Realizaciones adicionales de la invención proporcionan interpolímeros olefínicos injertados con otros compuestos que contienen carbonilo. En una realización, estos interpolímeros de olefina injertados pueden tener distribuciones de peso molecular y/o densidades iguales o similares a las descritas anteriormente para los interpolímeros de olefina de anhídrido maleico injertados. En otra realización, estos interpolímeros de olefina injertados se preparan usando las mismas cantidades de compuesto de injerto e iniciador, o similares, a las utilizadas para los interpolímeros de olefina de anhídrido maleico injertados, como se describió anteriormente. En otra realización, estos interpolímeros de olefina injertados contienen el mismo nivel de compuesto injertado o similar a la cantidad de anhídrido maleico injertado, como se describió anteriormente.

55 Los compuestos que contienen carbonilo adicionales incluyen, maleato de dibutilo, maleato de dicitclohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido náutico, anhídrido metilnádico, anhídrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietilo, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, sus ésteres, imidas de los mismos, sales de los mismos y aductos de Diels-Alder de los mismos.

En otra realización, una mezcla de dos o más poliolefinas está sujeta a maleación usando anhídrido maleico y agentes

de curado como se discutió anteriormente. El anhídrido maleico se puede hacer reaccionar con los polímeros de la mezcla de poliolefinas mezclando los polímeros individuales con el anhídrido maleico y el iniciador en la primera etapa de una extrusora de reactor. Las temperaturas del proceso a las que tiene lugar la reacción (injerto de anhídrido maleico) están típicamente entre 100 °C y 260 °C, preferiblemente entre 120 °C y 250 °C, dependiendo del tiempo de residencia y la vida media del iniciador. La reacción de injerto debe realizarse en condiciones que maximicen los injertos en la cadena principal del polímero y minimicen las reacciones secundarias.

En una realización, la mezcla de resina contiene un interpolímero de etileno y un interpolímero de propileno. Los interpolímeros de etileno e interpolímeros de propileno adecuados incluyen, pero no se limitan a, los descritos en esta invención.

## 10 Composiciones y mezclas que contienen los interpolímeros de olefinas funcionalizados

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

Los polímeros adecuados para su mezclado con los interpolímeros de olefina funcionalizados de la invención incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para la mezcla incluyen polipropileno (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros de etileno/propileno aleatorios), varios tipos de polietileno (PE), que incluyen polietileno de baja densidad (LDPE) de radicales libres de alta presión, Polietileno lineal de baja densidad Ziegler Natta (LLDPE), PE metaloceno, que incluye PE de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de Ziegler-Natta PE y PE metaloceno, tal como los productos descritos en la patente de EE.UU. 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 y 6.448.341, acetato de etileno-vinilo (EVA), copolímeros de alcohol vinílico/etileno, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros en bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos, tales como los plastómeros y elastómeros de olefina, los copolímeros a base de etileno y propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY™, disponibles en The Dow Chemical Company, y VISTAMAXX™, disponible en ExxonMobil, pueden ser útiles también como componentes en mezclas que comprenden los interpolímeros funcionalizados.

Los polímeros adicionales para la mezcla incluyen poliamidas, poliésteres, policarbonato, otros termoplásticos de ingeniería, alcohol polivinílico, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo y productos naturales, tales como celulosa y fibras de lana. Las poliamidas adecuadas incluyen, poliamidas alifáticas, tales como policaprolactama (nylon 6), poli(adipamida de hexametileno) (nylon 6,6), poli(sebacamida de hexametileno); y poliamidas aromáticas (o poliaramidas). Los poliésteres adecuados incluyen poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT). Los sistemas termoestables, tales como los epoxis y los poliésteres insaturados, pueden tener los polímeros multibloque funcionalizados mezclados en ellos antes del curado o durante el curado del sistema termoestable.

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

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

Esta morfología deseada de núcleo-cubierta o núcleo-cubierta múltiple puede resultar de, o ser potenciada por, interacciones químicas entre el resto funcionalizado del interpolímero base y la resina de matriz. Estas interacciones químicas pueden resultar en enlaces covalentes o asociaciones no covalentes. Por ejemplo, los injertos de anhídrido maleico pueden formar enlaces amida con aminas terminales de una poliamida, o formar enlaces éster con hidroxilos terminales de un poliéster. Las interacciones químicas pueden surgir también de asociaciones mejoradas entre los grupos funcionales de los interpolímeros de olefina funcionalizados y restos químicos en el polímero de matriz. Tales asociaciones incluyen interacciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofílicas e interacciones hidrofóbicas.

Las mezclas, como se describe en esta invención, se pueden preparar mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura alrededor o superior a la temperatura del punto de fusión de uno o ambos componentes. Para algunos copolímeros multibloques funcionalizados, esta temperatura puede ser superior a 90 °C, más generalmente superior a 100 °C, y lo más preferiblemente superior a 110 °C. Se pueden emplear equipos típicos de mezclado o amasado de polímeros, capaces de alcanzar las temperaturas deseadas y de plastificar la mezcla por fusión. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusoras (tanto de tornillo simple como de doble tornillo), mezcladoras y calandrias Banbury. La secuencia de mezclado y el procedimiento pueden depender de la composición final. Se puede emplear también una combinación de mezcladores discontinuos Banbury y mezcladores continuos, tales como

un mezclador Banbury, seguido de un mezclador de molino, seguido de una extrusora.

5 Las composiciones de mezcla pueden contener aceites de procesamiento, plastificantes y coadyuvantes de procesamiento. Los aceites de procesamiento de caucho tienen una cierta designación ASTM, y los aceites de proceso parafínico, nafténico o aromático son adecuados para su uso. Generalmente se emplean de 0 a 150 partes, más preferiblemente de 0 a 100 partes, y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de polímero total. Mayores cantidades de aceite pueden tender a mejorar el procesamiento del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Los coadyuvantes de procesamiento adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de zinc, (poli)alcoholes que incluyen glicoles, (poli)éteres de alcohol, que incluyen éteres de glicol, (poli)ésteres, que incluyen ésteres de (poli)glicol, y sal- metálica, especialmente los derivados de sal, de metal o zinc del Grupo 1 o 2.

10 Las composiciones termoplásticas de esta invención, incluidas las mezclas anteriores, pueden procesarse mediante técnicas de moldeo convencionales, tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, termoformado, moldeo por granizado, sobremoldeo, moldeo por inserción, moldeo por soplado y otras técnicas. Las películas, incluidas las películas multicapa, pueden producirse mediante procesos de colada o de unión, incluidos los procesos de película soplada.

### Aditivos

20 Típicamente, los polímeros y resinas usados en la invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168, ambos suministrados por Ciba Specialty Chemicals. Los polímeros se tratan típicamente con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procesos de fusión. Otros aditivos poliméricos incluyen absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, agentes deslizantes de relleno, retardantes de fuego, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo.

25 Las composiciones termoplásticas y las composiciones termoendurecibles, conteniendo cada una de ellas etileno/ $\alpha$ -olefina funcionalizada, pueden contener también rellenos orgánicos o inorgánicos u otros aditivos, tales como almidón, talco, carbonato de calcio, fibras de vidrio, fibras poliméricas (que incluyen nylon, rayón, algodón, poliéster y poliaramida), fibras metálicas, escamas o partículas, silicatos, fosfatos o carbonatos en capas expandibles, tales como arcillas, mica, sílice, alúmina, aluminosilicatos o aluminofosfatos, bigotes de carbono, fibras de carbono, nanopartículas que incluyen nanotubos, wollastonita, grafito, zeolitas, y cerámica, tales como carburo de silicio, nitruro de silicio o dióxido de titanio y otros titanatos. Se pueden emplear también agentes de acoplamiento a base de silano u otros agentes de acoplamiento para una mejor unión del relleno.

### Composiciones adhesivas

35 Las composiciones adhesivas (adhesivo de fusión en caliente (HMA) y adhesivos sensibles a la presión (PSA)), basadas en uno o más polímeros o mezclas funcionalizados, como se describió anteriormente, pueden prepararse mediante técnicas convencionales, tales como el mezclado por fusión de los componentes de la formulación en un dispositivo de mezclado, con o sin catalizadores de curado. Las composiciones adhesivas de la presente invención tienen viscosidades susceptibles de temperaturas de aplicación inferiores a 149 °C (300 °F). En una realización preferida, los adhesivos se formulan con interpolímeros de etileno con injerto de anhídrido maleico (injertado con MAH).

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

Las composiciones adhesivas se caracterizan además por tener bajas densidades susceptibles de procesos de reciclaje y repulpado. Los adhesivos exhiben también una excelente flexibilidad a temperatura fría. Esta combinación de propiedades hace que estos adhesivos sean muy adecuados para adhesivos de embalaje de baja temperatura de aplicación, así como para adhesivos de embalaje de uso general.

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

50 Además, o como alternativa, los polímeros o mezclas funcionalizados se pueden combinar con uno o más de los siguientes: (a) otros homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno, incluido el polietileno de baja densidad, así como versiones injertadas y maleadas, copolímeros de acetato de etileno vinilo, copolímeros de acrilato de n-butilo etileno, copolímeros de metilacrilato etileno; (b) homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de propileno; (c) copolímeros de bloques de caucho, incluidos los que tienen la configuración general tribloque A-B-A, multibloque A-B-A-B-A-B, dibloque A-B y copolímeros de bloques radiales; y (d) otros polímeros basados en olefinas. Los polímeros adecuados incluyen polímeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y polímeros VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.), polímeros LICOCENE™ (Clariant), polímeros EASTOFLEX™ (Eastman Chemical Co.), polímeros

REXTAC™ (Hunstman), polímeros VESTOPLAST™ (Degussa), y polipropileno de alto impacto. Otros polímeros adecuados incluyen poliolefinas de bajo peso molecular, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.917.100; 5.750.813 y 6.107.530. Los polímeros adicionales se pueden usar en cantidades de hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso, sin embargo, la cantidad de polímeros adicionales puede aumentar o disminuir, y dependerá de las propiedades y aplicaciones deseadas del adhesivo final.

En una realización, una composición adhesiva contiene al menos lo siguiente:

a) del 20 por ciento al 100 por cien, y preferiblemente del 20 por ciento al 65 por ciento, en peso del adhesivo, de al menos un interpolímero de etileno funcionalizado (preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina), que tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 50.000 cP (a 177 °C (350 °F)), una distribución de peso molecular superior a 1, e inferior o igual a 3,5, y una densidad de 0,855 a 0,895 g/cm<sup>3</sup>;

b) del 0 por ciento al 60 por ciento, y preferiblemente del 10 por ciento al 60 por ciento, en peso del adhesivo, de al menos una resina adhesiva; y

c) del 0 al 40 por ciento, o del 5 al 35 por ciento, en peso del adhesivo, de al menos una cera.

En otra realización, la composición adhesiva contiene al menos lo siguiente:

(a) del 25 al 100 por cien, en peso en el adhesivo, de al menos un interpolímero de etileno funcionalizado (preferiblemente un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina), que tiene una densidad de 0,86 a 0,88 g/cm<sup>3</sup>, y una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) de 3.500 a 30.000 cP;

(b) del 0 al 50 por ciento, o del 5 al 45 por ciento, en peso, del adhesivo, de al menos un adhesivo;

(c) del 0 al 35 por ciento, o del 5 al 30 por ciento, en peso, del adhesivo, de al menos una cera, que se selecciona preferiblemente de cera parafínica, cera microcristalina, cera sintética, cera de degradación o una cera preparada a partir de un catalizador de metaloceno o geometría restringida y que tiene una densidad de 0,885 a 0,97 g/cm<sup>3</sup>, y una viscosidad en estado fundido a 177 °C (350 °F) de 10 a 2.000 cP, o combinaciones de los mismos.

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

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

Las ceras útiles en esta invención incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de alta densidad y bajo peso molecular, ceras de polipropileno, ceras degradadas térmicamente, ceras de polietileno de subproductos, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas, tales como ceras de hidroxí estearamida y ceras de amida grasa. Es común en la técnica usar la terminología "ceras sintéticas de alto punto de fusión" para incluir ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de polietileno de subproductos y ceras Fischer-Tropsch. Las ceras adecuadas incluyen también las descritas en la patente de EE.UU. n.º 6.335.410; 6.054.544 y 6.723.810.

Las resinas adherentes ejemplares incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y mezclas de los mismos. Las resinas adherentes que tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de 70 °C a 150 °C, típicamente tendrán una viscosidad a 177 °C (350 °F), medida con un viscosímetro Brookfield, de no más de 3.000 centipoises. Ejemplos útiles incluyen Eastotac® H-100, H-115 y H-130, y H-142 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas de hidrocarburos de petróleo cicloalifáticos parcialmente hidrogenados, con puntos de reblandecimiento de 100 °C, 115 °C y 130 °C y 142 °C, respectivamente. Estas resinas están disponibles en grado E, grado R, grado L y grado W, lo que indica diferentes niveles de hidrogenación, siendo E el menos hidrogenado y W el más hidrogenado.

Otras resinas adherentes útiles incluyen Escorez® 5300, 5637 y 5400, resinas de hidrocarburos de petróleo

cicloalifáticos parcialmente hidrogenados, y Escorez® 5600, una resina de hidrocarburos de petróleo modificada aromáticamente parcialmente hidrogenada. Todas estas resinas están disponibles en ExxonMobil Chemical Co., en Houston, Texas. Otras resinas adherentes incluyen Wingtack® Extra, que es una resina de hidrocarburo de petróleo aromático alifático disponible en Goodyear Chemical Co., en Akron, Ohio; Herculite® 2100, una resina de hidrocarburo de petróleo cicloalifático parcialmente hidrogenado; y Zonatac® 105 y 501 Lite, que son resinas terpénicas estirenadas hechas de d-limoneno y disponibles en Arizona Chemical Co., en la ciudad de Panamá, Florida.

Se pueden añadir estabilizantes y antioxidantes para proteger el adhesivo de la degradación, causada por reacciones con el oxígeno, que son inducidas por cosas tales como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas. Bajar la temperatura de aplicación, como en la presente invención, ayuda también a reducir la degradación. Tales antioxidantes están disponibles comercialmente en Ciba-Geigy, ubicada en Hawthorn, N.Y., e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076, que son antioxidantes fenólicos impedidos. Estos son antioxidantes primarios, que actúan como captadores de radicales libres, y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como los antioxidantes de fosfito, como Irgafos® 168, disponible en Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios que generalmente no se usan solos, y se usan principalmente como descomponedores de peróxido. Otros antioxidantes disponibles incluyen Cyanox® LTDP, disponible en Cytec Industries en Stamford, Connecticut, y Ethanox® 1330, disponible en Albemarle Corp. en Baton Rouge, Louisiana. Muchos otros antioxidantes están disponibles para su uso por sí mismos o en combinación con otros antioxidantes. Cuando se emplea, el antioxidante está típicamente presente en una cantidad inferior al 1,0 por ciento en peso, preferiblemente inferior al 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación adhesiva.

El adhesivo puede comprender además un aceite. Los aceites se emplean típicamente para reducir la viscosidad del adhesivo sensible a la presión. Cuando se emplean, los aceites estarán presentes en una cantidad inferior al 50, preferiblemente inferior al 40 y más preferiblemente inferior al 35 por ciento en peso, basado en el peso de la formulación adhesiva. Las clases ejemplares de aceites incluyen aceite mineral blanco (como el aceite Kaydol® disponible en Witco), y el aceite nafténico Shellflex® 371 (disponible en Shell Oil Company) y Calsol 5550 (aceite nafténico de los lubricantes Calumet).

Los adhesivos pueden prepararse mediante procedimientos estándar de fusión por fusión. En particular, el polímero o mezcla injertada con anhídrido maleico, agente(s) adherente(s) y otros componentes se pueden mezclar por fusión hasta obtener una mezcla homogénea. Cualquier procedimiento de mezcla que produzca una mezcla homogénea, sin degradar los componentes adhesivos es satisfactorio, tal como un recipiente equipado con un agitador y un mecanismo de calentamiento opcional.

Además, los componentes de una formulación adhesiva se pueden añadir a un recubridor de extrusión para su aplicación al sustrato. Los adhesivos se pueden proporcionar en formas, tales como pastillas, almohadas, chiclets, drages o cualquier otra configuración deseada.

Los adhesivos son ideales para su uso en la industria del embalaje para el sellado de cajas y cartón y para la formación de bandejas. Estos paquetes pueden fabricarse a partir de materiales, tales como kraft virgen y reciclado, kraft de alta y baja densidad, aglomerado y varios tipos de kraft y aglomerado tratado y recubierto, y versiones corrugadas de estos materiales. Estos adhesivos pueden unir también materiales compuestos, tales como los tipos de paquetes utilizados para el embalaje de bebidas alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir aglomerado laminado con una lámina de aluminio, que se lamina además a materiales de película, tales como polietileno, Mylar™, polipropileno, cloruro de polivinilideno, acetato de etileno y vinilo y varios otros tipos de películas. Tales materiales de película pueden unirse también directamente al aglomerado o al papel kraft en ausencia de papel de aluminio. Un experto habitual en la materia reconocería que las formulaciones adhesivas de la invención pueden usarse con una variedad de sustratos usados en la industria del embalaje.

Los adhesivos se pueden usar también en una variedad de aplicaciones, incluyendo sellado de cajas y cartones, automotriz, artes gráficas, no tejidos, ensamblaje de paneles, cintas de alto rendimiento, aplicaciones de carpintería (por ejemplo, HMA para carpintería, adhesivos para muebles, adhesivos para suelos de madera, otros adhesivos para la construcción de estructuras de madera), adhesivos de fusión en caliente, revestimientos de cartón, tintas, productos de cuidado personal y cosméticos, selladores, concentrados de color y aditivos, adhesivos de cinta de alfombra, adhesivos para carpintería y adhesivos de envoltura de perfil.

#### 50 **Otras aplicaciones basadas en los polímeros y mezclas de injerto de anhídrido maleico**

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

Los polímeros incluyen las resinas naturales o sintéticas, tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque de estireno, cauchos, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de ácido carboxílico-etileno (EAA), copolímeros de acrilato de etileno, polibutileno, polibutadieno, nilones, policarbonatos, poliésteres, polipropileno, interpolímeros de etileno-propileno tales como cauchos de etileno-propileno, cauchos de monómero de etileno-propileno-dieno, polietileno clorado, vulcanatos termoplásticos, polímeros de acrilato de etilo de etileno (EEA), interpolímeros de

estireno etileno (ESI), epoxis, poliuretanos, así como polímeros de olefinas modificadas por injerto y combinaciones de dos o más de estos polímeros.

5 Las composiciones de mezcla se pueden usar en una variedad de aplicaciones que incluyen termoformado, moldeo por soplado, moldeo por inyección y sobremoldeo, calendario, procesos de formación de fibras, alambre y cable, recubrimientos de extrusión y dispersiones.

10 Los coadyuvantes de procesamiento, que se conocen también como plastificantes, se pueden incluir también en los componentes individuales de la mezcla o añadirse a la mezcla final. Estos incluyen los ftalatos, tales como el dioctil ftalato y el diisobutil ftalato, aceites naturales tales como la lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado de petróleo y resinas líquidas de colofonia o materias primas de petróleo. Las clases ejemplares de aceites útiles como coadyuvantes de procesamiento incluyen el aceite mineral blanco tal como el aceite Kaydol™ (disponible en una marca registrada de Witco) y el aceite nafténico Shellflex™ 371 (disponible en una marca registrada de Shell Oil Company). Otro aceite adecuado es el aceite Tuflo™ (disponible en y una marca registrada de Lyondell).

15 Los polímeros injertados con anhídrido maleico de la presente invención se pueden usar también para mejorar la adhesión del polímero en adhesivos de fusión en caliente, revestimiento por extrusión y sistemas de laminación, cuando se usan como un componente de mezcla.

20 Otra ventaja más de los polímeros injertados con anhídrido maleico de la presente invención es que sus bajas cristalinidades les permiten cargarse con altos niveles de rellenos (por ejemplo, talco, negro de humo, sílice, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, etc.) y/u otros aditivos tales como antioxidantes (p. ej., Irganox 1010, un fenólico impedido; Irgafos 168, un fosfito; etc.), aditivos adherentes (p. ej., poliisobutileno), aditivos antibloqueo, colorantes, pigmentos, ceras, agentes nucleantes, aceites diluyentes, retardantes de llama y agentes adherentes. La cantidad de relleno que se puede incorporar en el polímero injertado con anhídrido maleico está limitada solo por la estructura molecular de la composición que contiene cárgale relleno, y/o el grado en que el relleno no interfiere con las otras mejoras aportadas por el polímero. Se pueden lograr niveles de sólidos del 70 % en peso, el 80 % en peso o más, en base al peso combinado de la composición y el relleno. Esta alta capacidad de relleno es particularmente útil en aplicaciones de masterbatch, por ejemplo, mediante el uso de una cantidad relativamente pequeña de polímero para introducir uno o más rellenos y/o aditivos en una cantidad mucho mayor de una composición.

### Definiciones

30 Cualquier intervalo numérico mencionado en esta invención incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se establece que una propiedad compositiva, física o mecánica, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fusión, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y los subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeren expresamente en esta especificación. Para intervalos que contienen valores que son inferiores a uno, o que contienen números fraccionarios superiores a uno (p. ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según corresponda. Para intervalos que contienen números menores de diez (p. ej., 1 a 5), una unidad se considera típicamente 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado deben considerarse expresamente en esta solicitud. Se han mencionado intervalos numéricos, como se discute en esta invención, en referencia a la viscosidad en estado fundido, índice de fusión, peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso, distribución de peso molecular, varias temperaturas, tales como temperaturas de fusión y cristalización ( $T_m$ ,  $T_c$ ), porcentaje de cristalinidad, cantidad de agente funcionalizante, cantidad de iniciador, cantidad de catalizador de curado, "compuesto que contiene carbonilo": proporción de iniciador, porcentaje de comonomero, cantidad de compuesto que contiene carbonilo injertado, proporción de insaturación de vinilo terminal, densidad y otras propiedades.

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

50 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan en esta invención, significan una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede o no ser miscible (no separada por fases a nivel molecular). Tal mezcla puede o no estar separada por fases. Tal combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según lo determinado por espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros procedimientos conocidos en la técnica.

55 El término "polímero", como se usa en esta invención, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, generalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero como se define más adelante. Los términos "polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" y "polímero de propileno/ $\alpha$ -olefina" son indicativos de interpolímeros como se describe a continuación.

El término "interpolímero", como se usa en esta invención, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero, por lo tanto, incluye copolímeros, generalmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

- 5 El término "interpolímero de etileno", como se usa en esta invención, se refiere a un interpolímero a base de etileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados, basado en moles totales de monómeros polimerizables.

10 El término "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se usa en esta invención, se refiere a un interpolímero a base de etileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados, basados en moles totales de monómeros polimerizables, y una  $\alpha$ -olefina, y opcionalmente, monómero(s) adicional(es).

El término "interpolímero de propileno", como se usa en esta invención, se refiere a un interpolímero a base de propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizados, basado en moles totales de monómeros polimerizables.

- 15 El término "interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina", como se usa en esta invención, se refiere a un interpolímero a base de propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizados, basados en moles totales de monómeros polimerizables, y una  $\alpha$ -olefina, y opcionalmente, monómero(s) adicional(es)

El término "interpolímero de propileno/etileno", como se usa en esta invención, se refiere a un interpolímero a base de propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de monómeros de propileno polimerizados, basados en moles totales de monómeros polimerizables y etileno, y opcionalmente, monómero(s) adicional(es).

- 20 Los términos "poliolefina funcionalizada", "interpolímero funcionalizado", "interpolímero de etileno funcionalizado", "interpolímero de propileno funcionalizado" y términos similares, como se usan en esta invención, se refieren a uno o más agentes de funcionalización (por ejemplo, el compuesto insaturado, tal como anhídrido maleico, etc.) en (unido a) la cadena principal de la poliolefina. Tales restos pueden estar unidos dentro de la estructura polimérica (como grupos colgantes), o unidos en un terminal de la estructura polimérica, y uno o más restos funcionales pueden estar unidos entre sí en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, este término incluye también cantidades menores de restos funcionales que conectan dos o más cadenas poliméricas, por ejemplo, mediante una reacción, antes de cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado (por ejemplo, superior a un aumento en la viscosidad en estado fundido del 200 por cien), a 177 °C (350 °F), en relación con el polímero base).

- 30 Los términos "injertado con anhídrido maleico", "injertado con MAH" y términos similares, como se usan en esta invención, se refieren al enlace químico de restos que contienen grupos anhídrido, derivados de uno o más compuestos de anhídrido maleico, en (unidos a) la cadena principal de una estructura polimérica. Tales restos pueden estar unidos dentro de la estructura polimérica (como grupos colgantes), o estar unidos en un terminal de la estructura polimérica, y uno o más restos de anhídrido maleico pueden estar unidos juntos en una posición particular a lo largo de la cadena principal. Además, este término incluye también cantidades menores de restos de anhídrido maleico que conectan dos o más cadenas poliméricas, por ejemplo, mediante una reacción de reticulación, antes de cualquier grado significativo de reticulación del polímero injertado (por ejemplo, superior a un aumento en la viscosidad en estado fundido del 200 por cien, a 177 °C (350 °F), en relación con el polímero base).

- 40 El término "composición reactiva", usado en referencia a una reacción de funcionalización, tal como una reacción de injerto de anhídrido maleico, se refiere a todos los reactivos de reacción, y típicamente se refiere al "polímero base, agente de funcionalización e iniciador".

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (o interpolímero), en el que el comonómero de  $\alpha$ -olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y sustancialmente todas las moléculas del polímero tienen la misma proporción de etileno a comonómero.

- 45 Los interpolímeros de etileno homogéneamente ramificados que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen interpolímeros de etileno lineales e interpolímeros de etileno sustancialmente lineales.

- 50 Entre los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados se incluyen polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero, y que se distribuyen homogéneamente, tanto dentro de la misma cadena de polímero, como entre diferentes cadenas poliméricas. Es decir, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, tal como es el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad, fabricados utilizando procesos de polimerización de distribución de ramificación uniforme como se describe, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen polímeros TAFMER™ suministrados por Mitsui Chemical Company y polímeros EXACT™ suministrados por ExxonMobil Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales se describen en las patentes de EE.UU. n.º 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son aquellos en los que el comonomero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada, y en el que sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma proporción de etileno/comonomero dentro de ese interpolímero.

Además, los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son polímeros de etileno ramificados homogéneamente que tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramas de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la cadena principal del polímero, y tienen una longitud de carbono mayor que la longitud del carbono debido a la incorporación de un comonomero. "Sustancialmente lineal", típicamente, se refiere a un polímero que está sustituido, en promedio, con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

Algunos polímeros pueden ser sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, más preferiblemente de 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, y especialmente de 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

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

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno ramificados homogéneamente. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, descritos por Elston en la patente de EE.UU. 3.645.992 y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales heterogéneos "polimerizados por catalizador Ziegler-Natta" convencionales (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE) realizado, por ejemplo, utilizando la técnica descrita por Anderson y col. en la patente de EE.UU. 4.076.698); ni están en la misma clase que los polietilenos de alta presión, iniciados por radicales libres y altamente ramificados, tales como, por ejemplo, copolímeros de polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de ácido etileno-acrílico (EAA) y copolímeros de acetato de vinilo etileno (EVA).

Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados útiles tienen una excelente procesabilidad, a pesar de que tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Sorprendentemente, la proporción de flujo de fusión ( $I_{10}/I_2$ ), según ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variar ampliamente, y esencialmente independientemente de la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$  o MWD). Este comportamiento sorprendente es completamente contrario a los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en el documento U.S. 3.645.992, e interpolímeros de polietileno lineales polimerizados Ziegler-Natta convencionales heterogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson y col., en el documento U.S. 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ya sean homogéneos o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, de modo que, a medida que aumenta la distribución del peso molecular, el valor  $I_{10}/I_2$  aumenta también.

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

La "ramificación de cadena larga (LCB)" puede determinarse mediante técnicas convencionales conocidas en la industria, tales como la espectroscopía de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  RMN), utilizando, por ejemplo, el procedimiento de Randall (Rev. Micromole. Chem Phys., C29 (2 y 3), pág. 285-297). Otros dos procedimientos son la cromatografía de permeación en gel, junto con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS), y la cromatografía de permeación en gel, junto con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentadas en la bibliografía. Véanse, por ejemplo, Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17,1301 (1949) y Rudin, A., Procedimientos modernos de caracterización de polímeros, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112 y Wood-Adams, P.M.; Dealy, J. M.; deGroot, A. W; Redwine, D.O. Macromoléculas, 2000, 33, 7489-7499. Adicionalmente, una combinación de procedimientos reológicos y de solución ha demostrado ser útil también para detectar niveles bajos de ramificación de cadena larga, en los que se utiliza la viscosidad de corte cero y el peso molecular promedio en peso de la cromatografía de permeación en gel, en referencia a un estándar lineal, para detectar ramificación de cadena larga. Véase, por ejemplo, R. L. Sammler, T. P. Karjala, W. Huang, M. A. Mangnus, L. G. Hazlitt y M. S. Johnson, SPE ANTEC Proceedings, Chicago, pág. 1023 (2004).

A diferencia del "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, típicamente, el polímero se sustituye con un promedio de ramificación de cadena larga inferior a 0,01 por 1.000 carbonos totales.

## Mediciones

### Viscosidad en estado fundido

La viscosidad en estado fundido se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento, utilizando un viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories y cámaras de muestra de aluminio desechables. El husillo utilizado es un husillo de fusión en caliente SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se vierte en la cámara, que a su vez, se inserta en un Brookfield Thermosel y se bloquea en su sitio. La cámara de muestra tiene una muesca en la parte inferior que se ajusta a la parte inferior del Brookfield Thermosel para garantizar que no se permita que la cámara gire cuando el husillo se inserta y gira. La muestra se calienta a la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida esté aproximadamente a 2,54 cm (1 pulgada) (aproximadamente 8 gramos de resina) debajo de la parte superior de la cámara de muestra. El aparato del viscosímetro se baja y el husillo se sumerge en la cámara de muestra. Se continúa bajando hasta que los soportes del viscosímetro se alineen con el Thermosel. El viscosímetro se enciende y se configura para funcionar a una velocidad de corte que conduce a una lectura de par en el intervalo del 30 al 60 por ciento. Las lecturas se toman cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilicen, momento en el cual se registra una lectura final.

### 15 Cromatografía de permeación de gel

Los pesos moleculares promedio y las distribuciones de peso molecular para polímeros a base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste en un Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140 °C para polímeros a base de polietileno. Las columnas son tres columnas Polymer Laboratories de 10 micras, Mixto-B. El disolvente es 1,2,4 trichlorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 mililitros/minuto. La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho, adquiridos en Polymer Laboratories (Reino Unido). Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

donde  $M$  es el peso molecular,  $A$  tiene un valor de 0,4315 y  $B$  es igual a 1,0. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron utilizando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0. Los pesos moleculares para los polímeros basados en polipropileno se pueden determinar utilizando las proporciones de Mark-Houwink según ASTM D6474.9714-1, donde, para poliestireno  $a = 0,702$  y  $\log K = -3,9$ , y para polipropileno,  $a = 0,725$  y  $\log K = -3,721$ . Para muestras a base de polipropileno, los compartimentos de columna y carrusel se operan a 160 °C.

Por el término "MI" se entiende índice de fusión,  $I_2$ , en g/10 min, medido con ASTM D-1238-03, estado 190 °C/2,16 kg para muestra a base de polietileno (estado 230 °C/2,16 kg para muestra a base de polipropileno). Los índices de fusión también se determinan a partir de la viscosidad Brookfield como se describe en la patente de EE.UU. n.º 6.335.410; 6.054.544; 6.723.810.

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

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para medir la cristalinidad en muestras basadas en polietileno (PE) y muestras basadas en polipropileno (PP). Una muestra se presiona en una película delgada a una temperatura de 190 °C. Se pesan entre cinco y ocho miligramos de muestra de película y se colocan en una bandeja DSC. La tapa está engarzada en la bandeja para garantizar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestra se coloca en una celda DSC y, a continuación, se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, a una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. A continuación, la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min a -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta a continuación a una velocidad de 10 °C/min, hasta la fusión completa (segundo calor). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión ( $H_f$ ), determinado a partir de la segunda curva de calor, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (p. ej., para PE, % crist. =  $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ ; y para PP, % crist. =  $(H_f/165 \text{ J/g}) \times 100$ ).

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

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D-792-00. La densidad medida fue una "densidad rápida", lo que significa que la densidad se determinó después de 1 hora desde el momento del moldeo.

Los % de extractos de xileno se midieron según ASTM D-2765-01 Procedimiento A.

El punto de reblandecimiento se midió según ASTM D-3104, con un termosistema Mettler-Toledo FP900. Este sistema consta del procesador central FP90, utilizado como unidad de control y evaluación para la celda de medición, y el FP83, que es la celda de medición, utilizado para determinar el punto de reblandecimiento.

### **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H RMN) - Grupo final**

- 5 El análisis <sup>1</sup>H RMN se usó para determinar la estructura del grupo final. Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 0,100 g de polímero en 2,5 ml de disolvente en un tubo de RMN de 10 mm. El disolvente era una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando y agitando vorticialmente el tubo y sus contenidos a 110 °C. Los datos fueron recolectados usando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus 400MHz. Los parámetros de adquisición utilizados para el experimento Presat incluyen un ancho de pulso de 30 μs, 200 transitorios por archivo de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 segundos, un ancho espectral de 10.000 Hz, un tamaño de archivo de puntos de datos de 32K, un punto de ajuste de temperatura 110 °C, un tiempo de retraso D1 de 4,40 segundos, Satly 4,0 segundos, y un Satpwr de 16.

- 15 La proporción de los grupos de vinilo terminales a la suma de todas las insaturaciones, R<sub>v</sub>, se define a continuación. Como se mencionó anteriormente, R<sub>v</sub> puede determinarse usando una espectroscopía <sup>1</sup>H RMN, o si eso es indeterminado, por espectroscopía <sup>13</sup>C RMN, en condiciones en las que la intensidad de los picos correspondientes a los diferentes carbonos en la muestra es directamente proporcional al número total de núcleos contribuyentes en la muestra. El valor R<sub>v</sub> se define como:

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

- 20 donde [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilos/1.000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son la concentración de grupos vinilideno, cis y trans vinileno en el polímero aislado en cantidad/1.000 átomos de carbono, respectivamente. La cantidad de cada insaturación y la cantidad de carbono de la cadena principal (CH<sub>2</sub>) se pueden determinar a partir de la integración máxima de cada pico respectivo, como se conoce en la técnica. Cada integral se normaliza a la región 1,1,2,2 -tetracloroetano-d2.

### **Análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

#### **25 Contenido de anhídrido maleico.**

- La concentración de anhídrido maleico se determina por la proporción de las alturas máximas del anhídrido maleico en el número de onda 1791 cm.<sup>-1</sup> al pico de referencia del polímero, que, en el caso del polietileno, está en el número de onda 2019 cm.<sup>-1</sup>. El contenido de anhídrido maleico se calcula multiplicando esta proporción con la constante de calibración apropiada. La ecuación utilizada para las poliolefinas injertadas maleicas (con pico de referencia para el polietileno) tiene la siguiente forma, como se muestra en la Ecuación 1.

$$\text{MAH (\% en peso)} = A * \left\{ \frac{\text{FTIR ÁreaPico@ 1791 cm}^{-1}}{\text{FTIR ÁreaPico 2019 cm}^{-1}} + B * \frac{\text{FTIR ÁreaPico@ 1712 cm}^{-1}}{\text{FTIR ÁreaPico@ 2019 cm}^{-1}} \right\} \quad (\text{Ecuación 1})$$

- 35 La constante de calibración A se puede determinar utilizando estándares de RMN C13. La constante de calibración real puede diferir ligeramente dependiendo del instrumento y el polímero. El segundo componente en el número de onda 1712 cm.<sup>-1</sup> explica la presencia de ácido maleico, que es insignificante para el material recién injertado. Sin embargo, con el tiempo, el anhídrido maleico se convierte fácilmente en ácido maleico en presencia de humedad. Dependiendo del área de superficie, puede ocurrir una hidrólisis significativa en solo unos pocos días en condiciones ambientales. El ácido tiene un pico distinto en el número de onda 1712 cm.<sup>-1</sup>. La constante B en la ecuación 1 es una corrección para la diferencia en los coeficientes de extinción entre los grupos anhídrido y ácido.

- 40 El procedimiento de preparación de la muestra comienza haciendo un prensado, típicamente de 0,05 a 0,15 milímetros de espesor, en una prensa calentada, entre dos películas protectoras, a 150-180 °C durante 1 hora. Mylar y Teflon son películas protectoras adecuadas para proteger la muestra de las pletinas. No debe usarse nunca papel de aluminio (el anhídrido maleico reacciona con el aluminio). Las pletinas deben estar bajo presión (~10 toneladas) durante aproximadamente 5 minutos. Se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente, se coloca en un soporte de muestra apropiado y, a continuación, se analiza en el FTIR. Se debe ejecutar un análisis en segundo plano antes de cada análisis de muestra, o según sea necesario. La precisión de la prueba es buena con una variabilidad inherente inferior al ± 5 %. Las muestras deben almacenarse con desecante para evitar una hidrólisis excesiva. El contenido de humedad en el producto se ha medido tan alto como el 0,1 por ciento en peso. Sin embargo, la conversión de anhídrido en ácido es reversible con la temperatura, pero puede tardar hasta una semana para la conversión completa. La reversión se realiza mejor en un horno de vacío a 150 °C; se requiere un buen vacío (cerca de 76,2 cm (30 pulgadas) Hg). Si el vacío es menos que adecuado, la muestra tiende a oxidarse, dando como resultado un pico infrarrojo de aproximadamente 1740 cm.<sup>-1</sup>, lo que hará que los valores para el nivel de injerto sean demasiado bajos.

Los espectros FTIR típicos para un polietileno injertado con MAH se muestran en la figura 1. El anhídrido maleico y el

ácido están representados por picos de aproximadamente 1791 y 1712  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El espectro superior muestra el efecto del envejecimiento/hidrólisis sobre el polímero injertado con MA. La mayor parte del material se ha convertido en la forma ácida a 1712  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro inferior muestra el efecto de calentamiento al vacío de la muestra a 150 °C durante aproximadamente una hora. La mayor parte del ácido se convierte de nuevo en anhídrido, a 1791  $\text{cm}^{-1}$ . Las líneas de base recomendadas y las alturas máximas se resumen en los espectros inferiores.

**Experimental**

**Injerto de anhídrido maleico de poliolefinas de alto flujo de fusión mediante extrusión reactiva**

Tres copolímeros de etileno/octeno aleatorios, EO1\*, EO2\* y EO\* (200 MI), con las propiedades que se analizan a continuación, se injertaron con anhídrido maleico. La proporción de anhídrido maleico a peróxido en la mezcla madre líquida varió de 12:1 a 14:1. La resina y la mezcla madre de anhídrido/peróxido maleico se introdujeron en la extrusora a un cierto % en peso de la mezcla madre. Tanto los copolímeros EO1 como EO2 se estabilizaron con Irganox™ 1010, disponible en Ciba Specialty Chemicals.

EO1\* es un copolímero de etileno/octeno aleatorio con las siguientes propiedades: densidad de 0,87 g/cc, viscosidad en estado fundido de 8200 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión ( $I_2$ ) de 1000 g/10 min a 190 °C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad alrededor de 16.

EO2\* es un copolímero de etileno/octeno aleatorio con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad en estado fundido de 17.000 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión ( $I_2$ ) de 500 g/10 min a 190 °C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad alrededor de 18.

EO3\* (200 MI) es un copolímero de etileno/octeno aleatorio con una densidad de 0,870 g/cc, y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 200 g/10 min a 190 °C/2,16 kg.

**Procedimiento\***

Las briquetas de anhídrido maleico de Huntsman se molieron en pequeñas partículas y se añadieron, en las proporciones deseadas, con peróxido Trigonox 101, de Akzo-Nobel, a EO1, o polímeros EO2 de Dow Chemical. Los componentes se mezclaron en un mezclador de sólidos Henschel. La premezcla se añadió a la garganta de alimentación de un tornillo doble co-rotativo, extrusora continua Berstoff ZE 25E, con siete secciones de barril. La mezcla se extruyó continuamente a través de una placa de matriz en un filamento, se enfrió rápidamente en un recipiente de agua y se cortó en pastillas. La temperatura del agua de la pastilla se mantuvo helada, por debajo de 10 °C, para facilitar el corte del filamento del polímero extruido. Durante la extrusión, una porción del anhídrido maleico sin reaccionar se retiró de la extrusora a través de un respiradero de vacío, ajustado a -63,5 a -71,1 cm (-25 a -28 pulgadas) Hg (-635 mm Hg), ubicado en el barril 5 hacia el final de la extrusora. Se añadió nitrógeno en la tolva de alimentación de la extrusora para proporcionar una atmósfera inerte para el polímero y evitar la oxidación prematura. Las condiciones de la extrusora se enumeran en la Tabla 1.

\* No está dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada.

Tabla 1: Ejemplos de extrusoras\*\*\*

MUESTRA	# 3 500MI POX MAH***	# 4 500MI POX MAH***	# 2 1000MI POX MAH***	# 1 1000MI POX MAH***
Tornillo RPM	452	452	452	452
Presión de matriz (MPa) ((PSI))	1,65 (240)	2,55 (370)	2,00 (290)	2,62 (380)
Temp. de fusión (° C)	124	123	119	121
Carga AMP	5	5	5	5
Establecer temp. Zona 1 del barril (°C)	190	180	153	164
Establecer temp. Zonas 2-4 del barril (°C)	240	240	238-240	240
Establecer temp. Zona 5 del barril (°C), vent	100	138	151	152
Establecer temp. Zona 6 del barril (°C)	100	124	128	156

## ES 2 803 224 T3

MUESTRA	# 3 500MI POX MAH***	# 4 500MI POX MAH***	# 2 1000MI POX MAH***	# 1 1000MI POX MAH***
Establecer temp. de matriz (°C)	100	100	100	100
Alimentador principal (kg/h) ((lb/h))	4,08 (9)	4,08 (9)	4,08 (9)	4,08 (9)
Alimentador principal RPM	880	880	880	880
Alimentador de POX - Amt. POX * (ppm)	1200	1800	1800	1200
Alimentador MAH - Amt. MAH** (% en peso)	1,5	2,5	2,5	1,5
*POX = peróxido **MAH = anhídrido maleico ***No está dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada.				

5 El porcentaje en peso del peróxido y el anhídrido maleico añadido a la extrusora varía para equilibrar el nivel del injerto con la eficacia del injerto y la viscosidad del polímero. Típicamente, cuanto mayor es la concentración del peróxido utilizado para una concentración añadida dada de MAH, mayor es el nivel de injerto y la eficacia del injerto alcanzados, pero la viscosidad del polímero de injerto aumenta. Se requiere un nivel más alto de peróxido para alcanzar los niveles más altos de injerto de MAH. Una muestra de las pastillas terminadas, después de la extrusión, se formó en una película y, a continuación, se examinó mediante el procedimiento FTIR para determinar la cantidad de MAH presente en la resina. En la Tabla 2 se muestra un resumen de los resultados del injerto. La cantidad de MAH (% en peso) y peróxido (ppm) se basa en el peso total de la composición reactiva (polímero + MAH + peróxido).

10 Tabla 2: Resumen de los resultados del injerto\*

Muestra #	Resina base	MAH añadido a la extrusora, % en peso	Peróxido, añadido a la extrusora ppm	% en peso de MAH injertado
1*	EO1	1,5	1200	0,81
2*	EO1	2,5	1800	0,65
3*	EO2	1,5	1200	0,55
4*	EO2	2,5	1800	0,68
* No está dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada.				

Las propiedades físicas de los polímeros base y los polímeros injertados se muestran en la Tabla 3.

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

	EO1*	EO2*	MAH-g-EO1 (muestra n. ° 1, 0,81 % en peso de MAH injertado)*	MAH-g-EO1 (muestra n. ° 2, 0,65 % en peso de MAH injertado)*	MAH-g-EO2 (muestra # 3, 0,55 % en peso de MAH injertado)*	MAH-g-EO2 (muestra n. ° 4, 0,68 % en peso de MAH injertado)*
Densidad (g/cc)	0,8702	0,8738	0,8771	0,8786	0,8772	0,8827
Viscosidad @ 149 °C (300 °F) cP	15.617 (15.617 Pa·s)	31.443 (31.443 Pa·s)	32.213 (32.213 Pa·s)	42.832 (42.832 Pa·s)	50.989 (50.989 Pa·s)	58.488 (58.488 Pa·s)
Viscosidad @ 177 °C (350 °F) cP	7.858 (7.858 Pa·s)	15.747 (15.747 Pa·s)	12.797 (12.797 Pa·s)	16.377 (16.377 Pa·s)	22.195 (22.195 Pa·s)	24.545 (24.545 Pa·s)

## ES 2 803 224 T3

	EO1*	EO2*	MAH-g-EO1 (muestra n. ° 1, 0,81 % en peso de MAH injertado)*	MAH-g-EO1 (muestra n. ° 2, 0,65 % en peso de MAH injertado)*	MAH-g-EO2 (muestra # 3, 0,55 % en peso de MAH injertado)*	MAH-g-EO2 (muestra n. ° 4, 0,68 % en peso de MAH injertado)*
Viscosidad @ 190 °C (374 °F) cP	5.979 (5.979 Pa·s)	11.957 (11.957 Pa·s)	9.013 (9.013 Pa·s)	10.753 (10.753 Pa·s)	16.317 (16.317 Pa·s)	17.276 (17.276 Pa·s)
Índice de fusión * 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	1037	558	672	539	410	375
T <sub>m</sub> (°C)	69,4 (T <sub>m1</sub> ), 52,6 (T <sub>m2</sub> )	71,4 (T <sub>m1</sub> ), 57,2 (T <sub>m2</sub> )	67,4	68,0	73,6	72,9
T <sub>c</sub> (°C)	54,3 (T <sub>c1</sub> ), 35,0 (T <sub>c2</sub> )	53,1 (T <sub>c1</sub> ), 32,3 (T <sub>c2</sub> )	51,4 (T <sub>c1</sub> ), 34,8 (T <sub>c2</sub> )	51,7 (T <sub>c1</sub> ), 34,5 (T <sub>c2</sub> )	57,8	57,7
Punto de reblandecimiento (°C)	81,0	84,7	85,7	86,4	90,2	88,5
% Crist.	16	18	18	17	18	18
M <sub>w</sub> (g/mol)	19.600	22.900	19.100	19.500	23.500	24.600
M <sub>n</sub> (g/mol)	9.570	11.600	8.620	8.960	11.000	11.500
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,05	1,97	2,22	2,18	2,14	2,14
<p>T<sub>m</sub> = Temperatura de fusión; T<sub>m1</sub> es la temperatura de fusión primaria; T<sub>m2</sub> es la temperatura de fusión secundaria                      T<sub>c</sub> = Temperatura de cristalización; T<sub>c1</sub> es la temperatura de fusión primaria; T<sub>c2</sub> es la temperatura de fusión secundaria                      % Crist. = Porcentaje de cristalinidad                      * El índice de fusión se calculó a partir de la siguiente ecuación (véase la patente de EE.UU. 6.335.410): <math>I_f (190\text{ °C}/2,16\text{ kg}) = 3,6126 [10^{(\log(\eta) - 6,6928) / -1,1363}] - 9,3185</math>, donde <math>\eta</math> = viscosidad en estado fundido, en cP, a 177 °C (350 °F).                      * No está dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada.</p>						

### Resultados de la caracterización:

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

Tabla 4: Resultados de maleación adicionales\*\*

Índice de fusión del polímero base * 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	% MAH por FTIR	Viscosidad (cP) 350 °F	Índice de fusión de polímero injertado de MAH* 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	% de aumento en la viscosidad	% de disminución en el índice de fusión
1072	0,558	11308	750	49	30
1072	0,142	9258	897	22	16
501	0,501	30543	308	72	39
501	0,187	20596	439	16	12

## ES 2 803 224 T3

Índice de fusión del polímero base * 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	% MAH por FTIR	Viscosidad (cP) 350 °F	Índice de fusión de polímero injertado de MAH* 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	% de aumento en la viscosidad	% de disminución en el índice de fusión
221	0,410	86281	118	97	47
221	0,145	53688	184	23	17

Las viscosidades de los polímeros base a 177 °C (350 °F) fueron las siguientes:

1000MI EO1 = 7574 cP;

500MI EO2 = 17786 cP;

200MI EO3 = 43791 cP.

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

\*\* No está dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada.

### Análisis de grupo final

Los análisis del grupo final según lo determinado por <sup>1</sup>H RMN para el copolímero EO2 y el copolímero EO1 se muestran en la Tabla 5. EO2, como se discutió anteriormente, es un copolímero de etileno/octeno aleatorio con una densidad de 0,874 g/cc, una viscosidad en estado fundido de 15.747 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión aparente ( $I_2$ ) de 558 g/10 min a 190 °C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad alrededor de 18. EO1, como se discutió anteriormente, es un copolímero de etileno/octeno aleatorio con una densidad de 0,87 g/cc, una viscosidad en estado fundido de 8200 cP a 177 °C (350 °F), un índice de fusión aparente ( $I_2$ ) de 1037 g/10 min a 190 °C/2,16 kg, y un porcentaje de cristalinidad alrededor de 16. La muestra de EO2 se analizó dos veces.

10 Tabla 5: Resultados de <sup>1</sup>H RMN de los copolímeros EO1 y EO2\*

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

\* No está dentro del alcance de la invención actualmente reivindicada.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos un interpolímero de propileno funcionalizado, y en la que el al menos un interpolímero de propileno funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de propileno y al menos un compuesto insaturado, que contiene al menos un heteroátomo, y en la que el interpolímero de propileno tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 70.000 cP, como se mide mediante el uso de un viscosímetro Brookfield a 190 °C (374 °F), un peso molecular promedio en peso de 12.000 a 30.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1 a 5, según lo determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC).
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el interpolímero de propileno tiene una viscosidad en estado fundido inferior a 40.000 cP, como se mide mediante el uso de un viscosímetro Brookfield a 190 °C (374 °F).
3. Una composición según la reivindicación 1, en la que el interpolímero de propileno tiene una viscosidad en estado fundido de 500cP a 30.000cP, como se mide mediante el uso de un viscosímetro Brookfield a 190 °C (374 °F).
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el interpolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular de 1 a 4, según se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe en la descripción.
5. Una composición según la reivindicación 4, en la que el interpolímero de propileno tiene una distribución de peso molecular de 1,1 a 3,5, según se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe en la descripción.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina.
7. Una composición según la reivindicación 6, en la que la  $\alpha$ -olefina se selecciona del grupo que consiste en etileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, dienos no conjugados, polienos, butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (p. ej., 1,4-hexadieno), octadienos, decadienos (p. ej., 1,9-decadieno), estireno, estireno sustituido con halo, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetilenos, vinilbenzociclobuteno, nafténicos, cicloalquenos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclooctano) y sus mezclas.
8. Una composición según la reivindicación 7, en la que el interpolímero de propileno es un interpolímero de propileno/etileno.
9. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el interpolímero de propileno utilizado para formar el interpolímero de propileno funcionalizado tiene una densidad de 0,855 a 0,895 g/cc, medida de conformidad con ASTM D-792-00.
10. Una composición según la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto insaturado se selecciona del grupo que consiste en anhídrido maleico, maleato de dibutilo, maleato de dicitclohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido nádic, anhídrido metilnádic, anhídrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietilfumarato, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ésteres de los mismos, imidas de los mismos, sales de los mismos y aductos de Diels-Alder de los mismos.
11. Una composición según la reivindicación 1, en la que el al menos un compuesto insaturado es anhídrido maleico.
12. Una composición adhesiva que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 1.

FIG. 1

