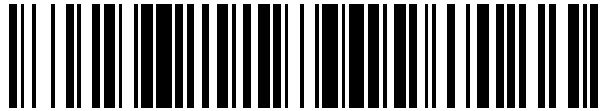


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 940**

21 Número de solicitud: 201430210

51 Int. Cl.:

C09J 123/08 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.02.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.04.2014

71 Solicitantes:

**FOREST CHEMICAL GROUP S.A. (100.0%)
Polígono Pla de la Vallonga, Calle 8 nave 1 A
03113 Alicante ES**

72 Inventor/es:

VEGA HORTELANO, Sergio

74 Agente/Representante:

MARTÍN ÁLVAREZ, Juan Enrique

54 Título: **Adhesivo de fusión en caliente**

57 Resumen:

Adhesivo de fusión en caliente. Se describe un adhesivo de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento de 105-110°C que contiene: un copolímero de EVA, una resina de hidrocarburo, una cera microcristalina, una cera de Fisher-Tropsh caracterizado por el copolímero de EVA tiene un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez mayor a 400. El adhesivo descrito tiene una viscosidad de 1100-1200 cP a 145°C. Se describe el uso de los adhesivos para el pegado de papel, cartón y papel parafinado.

ES 2 457 940 A1

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de fusión en caliente.

Campo técnico de la invención

5 La presente invención describe un adhesivo de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento entre 105-110° C que comprende un copolímero de EVA con un contenido en acetato de vinilo del 28% e índice de fluidez mayor a 400. Asimismo, la invención describe su aplicación en el pegado de cartón, papel y papel parafinado.

10 Antecedentes de la invención

Los adhesivos de fusión en caliente se utilizan ampliamente para diversas aplicaciones comerciales tales como montaje y envasado de productos, incluyendo operaciones de sellado de estuches y de cierre de cajas de cartón. Tales adhesivos de fusión en caliente se aplican a un sustrato mientras se encuentran en su estado fundido y se enfrían para
15 endurecer la capa de adhesivo.

La mayoría de los adhesivos de fusión en caliente disponibles comercialmente requieren temperaturas de 177°C o superiores para garantizar el fundido completo de todos los componentes y también para conseguir una viscosidad de aplicación satisfactoria. La necesidad de temperaturas tan elevadas no está libre de problemas. Las temperaturas altas
20 aumentan los riesgos para el operario con respecto tanto a quemaduras como a inhalación de componentes volátiles residuales. Además, el uso de temperaturas altas requiere más energía, situando demandas superiores en la instalación de fabricación. Aunque formulaciones de adhesivo que pueden aplicarse a temperaturas inferiores a 151°C pueden repararse usando componentes de bajo peso molecular o un alto contenido en cera, la
25 viscosidad de la aplicación puede verse afectada y hay una pérdida de propiedades del adhesivo, por ejemplo, tenacidad, resistencia al calor y, a menudo, adhesión específica a un sustrato. Aunque pueden añadirse componentes más blandos o más amorfos con el fin de mejorar la adhesión, estos componentes reducen la resistencia al calor eficaz.

Otro problema de los adhesivos de fusión en caliente es el consumo energético asociado a
30 su uso. Cuanto mayor sea su punto de reblandecimiento mayor será el consumo durante su aplicación en el pegado y, por otra parte, cuanto mayor sea su calor específico mayor será el consumo energético para mantener la temperatura de aplicación.

Los adhesivos de fusión en caliente están formulados a partir de un diferentes copolímeros, resinas de hidrocarburo, ceras y agentes conservantes y antioxidantes. El estado de la técnica utiliza adhesivos que contienen polímeros de etileno acetato de vinilo, etileno metilacrilato, etileno ácido acrílico, polietileno, polipropileno, etileno acrilato 2-etilhexilo o
5 etileno n-butyl acrilato, etc. Además, las propiedades de los adhesivos dependen de la concentración de los monómeros, es decir, porcentaje de acetato vinilo, metilacrilato, ácido acrílico, 2-etilhexilo, etileno o n-butylacrilato.

Asimismo, un copolímero de EVA con un 28% en acetato de vinilo puede presentar diferentes valores de índice de fluidez (MFI), por ejemplo, 400,600, 800, 900 ó 1000.

10 Los adhesivos basados en etileno vinil acetato son los preferidos debido a que este polímero es el más barato. Sin embargo, los adhesivos que comprenden EVE tienen puntos reblandecimiento de aproximadamente 177°C y, por consiguiente, se deben aplicar a una temperatura mayor a 177°C.

ES 2298661 describe un adhesivos de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento
15 de 110°C mediante el uso de colofonias. EP727470 describe adhesivos de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento menor a 125° C mediante el uso de etileno acetato de vinilo (EnBA). Pero tanto el EnBA como las colofonias tienen un precio elevado, lo que encarece el producto final.

El documento más cercano a la invención EP1099742 describe adhesivos de fusión en
20 caliente que comprenden un 5-60% de etileno acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo mayor al 30% con punto de reblandecimiento de 130°C. Este documento, concretamente en la fórmula del ejemplo 16, divulga que la adhesión no es aceptable cuando el contenido en acetato de vinilo es menor al 30%. El experto en la materia deduce, pues, que para el pegado de sustratos polares (cartón, papel) es necesario utilizar
25 adhesivos de EVA con un contenido en acetato de vinilo mayor al 40%.

Es una necesidad encontrar adhesivos de fusión en caliente baratos, con un punto de reblandecimiento de 100-110°C, con una viscosidad 1000-1200 cP, con buena adhesividad y sin producirse pardeamiento.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la presente invención resuelve los problemas anteriores mediante una selección en las concentraciones y en los rangos de los componentes utilizados en los adhesivos de fusión en caliente. Mediante la selección en la concentración de EVA, en el contenido de acetato de vinilo y en el índice de fluidez, se obtiene un adhesivo de fusión caliente con una viscosidad de 1100 cP a una temperatura de 140°C, con una temperatura de reblandecimiento de 105-110°C y con óptimas propiedades adhesivas, sin utilizar colofonias, ni otros copolímeros que encarecerían el producto.

Otra ventaja de la invención es reducir la cantidad de adhesivo utilizada durante el proceso de pegado entre un 30-60%.

Finalmente, otra ventaja de la presente invención es obtener un adhesivo de fusión en caliente con un calor específico promedio menor de 2000 J/kg.K, lo que redundará en un menor gasto energético durante el proceso de pegado frente a los adhesivos descritos en el estado de la técnica, que tienen un calor específico promedio de aproximadamente 2300 J/kg.K.

En otros aspectos, la invención se refiere a los sustratos pegados con los adhesivos descritos en la invención.

Descripción detallada de la invención

Todos los documentos citados en la memoria se incorporan en su totalidad como referencias.

Los adhesivos están formulados a partir de un copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA) con un contenido en acetato de vinilo del 28%, una resina de hidrocarburos C5/C9, cera microcristalina y una cera Fisher-Tropsh.

Los adhesivos de la invención, adicionalmente, pueden tener un antioxidante o estabilizante convencional. Estos componentes se añaden para proteger el adhesivo de la degradación producida por su reacción con el oxígeno inducida por el calor o luz.

Los copolímeros de EVA con un contenido en acetato de vinilo del 28% deben tener un índice de fusión (MFI) mayor a 400 y, preferentemente mayor a 900.

Las resinas de hidrocarburo utilizadas tienen aproximadamente un índice de reblandecimiento de 100°C; la cera microcristalina tiene un punto de gota de 70-76°C y la cera Fisher-Tropsh tiene una penetración de aguja de 1 milímetro.

5

La temperatura de reblandecimiento obtenida en los adhesivos de la invención está comprendida entre 105-110°C. Al reducirse la temperatura de reblandecimiento en los adhesivos, se pueden aplicar a una temperatura más baja con el consiguiente ahorro energético. Además, los adhesivos descritos muestran una viscosidad adecuada para su aplicación.

10

Los adhesivos descritos por la invención se aplican entre 120-160°C, preferentemente entre 140-145°C. Los tiempos de contacto entre los sustratos son de aproximadamente 2 segundos sin perder adhesión. Los ensayos realizados sobre diferentes sustratos muestran una buena adhesión.

15

Sorprendentemente, la formulación adhesiva con contenido en EVA (28% acetato de vinilo, Índice de fluidez mayor a 900) entre el 32-40% permite reducir la cantidad de adhesivo aplicada durante el pegado de cartonajes en más de un 30% frente a las formulaciones que contienen más del 40% de EVA (28% acetato de vinilo, índice de fluidez de 400). Es decir, el cordón de adhesivo formado al aplicar el adhesivo es más estrecho.

20

El consumo energético se reduce un 30% usando los adhesivos descritos en la invención cuando son aplicados a 140 °C respecto a los adhesivos descritos en el estado de la técnica aplicados de 170°C. El ahorro energético se debe a la reducción de la temperatura de trabajo, cuya diferencia es de 30 °C y, por otra parte, se debe a que el adhesivo de la invención tiene un *calor específico* promedio a 140 °C menor que los adhesivos descritos en el estado de la técnica cuyo valor promedio es de ~2300 J/kg·K en el rango de temperaturas hasta 170 °C.

30

Los adhesivos descritos en la presente invención se fabrican mediante los procedimientos descritos en el estado de la técnica. Los componentes se introducen una mezcladora a una temperatura de 120°C y la mezcla se reacción se agita durante 25-30 minutos.

35 Ejemplo 1. Formulaciones utilizadas en la invención

ES 2 457 940 A1

Fórmula 1

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-1000 MFI	37
Velrez 5/9 Q6-100	Resina hidrocarburo	C5/C9 100°C	46
QT-590	Cera microcristalina	70-76°C punto de gota	6
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm/penetración aguja	10
Kingnox 10	Antioxidante		1

Fórmula 2

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-1000 MFI	32
Velrez 5/9 Q6-100	Resina hidrocarburo	C5/C9 100°C	52
QT-590	Cera microcristalina	70-76°C punto de gota	5
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm/penetración aguja	10
Kingnox 10	Antioxidante		1

5

Fórmula 3

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-1000 MFI	40
Velrez 5/9 Q6-100	Resina hidrocarburo	C5/C9 100°C	40.5
QT-590	Cera microcristalina	70-76°C punto de gota	5
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm/penetración aguja	14
Kingnox 10	Antioxidante		0.5

10

15

Fórmula de referencia

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-400 MFI	40
Velrez 5/9 Q6-100	Resina hidrocarburo	C5/C9 100°C	40
QT-590	Cera microcristalina	70-76°C punto de gota	5
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm/penetración aguja	14
Kingnox 10	Antioxidante		1

Ejemplo 2. Viscosidad a diferentes temperaturas

Muestra: Fórmula 2

T (°C)	Husillo	Velocidad (rpm)	Viscosidad (cP)
130	S27	50	2330
135	S27	100	1760
140	S27	100	1470
145	S27	100	1190
150	S27	100	1070
155	S27	100	885

5

Ejemplo 3. Ensayos de adhesión a 145°C

Muestra: Fórmula 1:

Fórmula	Adhesión	Rotura
Cartón – Papel	Muy buena	Rotura
Cartón - Cartón	Muy buena	Rotura
Cartón- Papel parafinado	Muy buena	Rotura
Cartón- Cartón parafinado	Buena	Rotura

10 Ejemplo 4. "Set time" a 145°C

El ensayo muestra los tiempos de contacto entre los sustratos

Muestra	Tiempo (s)
Fórmula 1	2
Fórmula 2	2
Fórmula 3	2
Valoración global	Buena

Ejemplo 5. Temperatura de reblandecimiento

Muestra	Temperatura (°C)
Fórmula 1	107
Fórmula 2	105
Fórmula 3	108

5

Ejemplo 6. Estabilidad térmica

Después de almacenar las muestras 180°C en una estufa de aire forzado durante 24 horas

Muestra	Observaciones
Fórmula 1	Sin pardeamiento
Fórmula 2	Sin pardeamiento

10

Ejemplo 7. Cantidad de adhesivo en el pegado

Se aplicaron los adhesivos según las fórmulas 1-3 y la fórmula de referencia sobre cajas de
15 40*30*14 centímetros. La cantidad de adhesivo utilizada durante el proceso de pegado fue:

Muestra	Referencia	Fórmula 1	Fórmula 2	Fórmula 3
Tª tanque (°C)	175	160	150	160
Tª boquilla (°C)	170	160	160	150
Presión bomba (bar)	2	2	2	2
Cantidad adhesivo (g)	7.04	5.75	4.63	4.71

Se observa que cuando se utilizan las formulaciones de la invención se obtiene un ahorro de
adhesivo entre el 18% y el 35% dependiendo de las condiciones de trabajo frente a la
formulación de referencia.

20

Ejemplo 8. Ahorro energético

Se calcularon los gastos energéticos de los adhesivos descritos en la fórmula 1 y una formulación de referencia con punto de fusión de 170°C. La formulación de referencia tenía la siguiente composición:

5	28% VA-400 MFI	35%
	Resina hidrocarburo C5/C9	44.5%
	Cera Fisher-Tropsch	20%
	Antioxidante	0.5%

10 Se utilizó un equipo equipo Micron10 a la capacidad máxima de fusión. Los pasos realizados fueron:

1. Conexión del equipo a la temperatura de trabajo 140°C ó 170°C,
2. Mantenimiento de la temperatura de trabajo de 5 horas para evaluar las pérdidas de energía en vacío,
- 15 3. Llenado del equipo con los adhesivos y rellenado,
4. Determinar la velocidad máxima de bombeo,
5. Medición del adhesivo bombeado mediante pesadas,
6. Determinación de la capacidad máxima de fusión del equipo,
- 20 7. Cálculo del gasto energético del equipo para mantener dicha capacidad máxima de fusión.

Para la fórmula 1, la capacidad máxima de fusión fue de 13,8 kg/h, el consumo energético de 1167 W·h y aproximadamente 85 W·h/kg como capacidad máxima de fusión. Asimismo el calor específico promedio obtenido fue aproximadamente de 2000 J/kg·K.

Para la fórmula de referencia, la capacidad máxima de fusión fue de 14 kg/h, el consumo energético de 1660 W·h y aproximadamente 118,5 W·h/kg como capacidad máxima de fusión. Asimismo el calor específico promedio obtenido fue aproximadamente de 2300 J/kg·K.

Los resultados anteriores mostraron un ahorro energético del 30% cuando los adhesivos descritos en la invención se aplican a 140°C.

Reivindicaciones

- 5 1. Adhesivo de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento de 105-110° C que comprende: un copolímero de EVA, una resina de hidrocarburo, una cera microcristalina, una cera de Fisher-Tropsch caracterizado por el copolímero de EVA tiene un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez mayor a 400.
- 10 2. Adhesivos según la reivindicación 1 en donde el copolímero de EVA tiene un índice de fluidez mayor de 900.
3. Adhesivos según las reivindicaciones 1-2 que comprende:
- 15 – 37 % de un copolímero de EVA con un contenido en acetato de vinilo del 28% con un índice de fluidez de 1000,
– 46 % de una resina de hidrocarburo C5/C9 con punto de fusión de 100°C,
– 10%, de un cera microcristalina con un punto de gota de 70-76 °C,
– 6 % de una cera Fisher-Tropsch,
- 20 – 1 % de agentes antioxidantes.
4. Adhesivos según las reivindicaciones 1-3 con una viscosidad de 1100-1200 cP a 145°C.
- 25 5. Adhesivos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque tienen un calor específico promedio aproximadamente de 2000 J/kg·K a 140°C.
6. Proceso para unir dos sustratos de cartón, papel o papel parafinado que comprende:
- 30 – la fusión y aplicación de los adhesivos según las reivindicaciones 1-5 a una temperatura de 120-160 °C sobre una superficie y
– presionado durante 2 segundos.
7. Proceso según la reivindicación 6 caracterizado porque la temperatura de aplicación son 140-145°C.
- 35

8. Cartón, papel o papel parafinado obtenibles según las reivindicaciones 6-7.

5 9. Uso de los copolímeros de EVA con un contenido en acetato de vinilo del 28% para la fabricación de adhesivos con un temperatura de reblandecimiento de 105-110°C.

10

15



- ②① N.º solicitud: 201430210
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.02.2014
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C09J123/08** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 8076407 B2 (HENKEL AG & CO. KGAA) 13.12.2011, ejemplo 6; columna 2, líneas 24-42; columna 6, líneas 7-22.	1,4-9
X	WO 9935205 A1 (FULLER H B LICENSING FINANC) 15.07.1999, tabla 1, ejemplo A; reivindicación 1; página 19, apartado 6.	1,2
A	WO 0000564 A1 (FULLER H B LICENSING FINANC) 06.01.2000, ejemplos 1-4; tabla 1; reivindicaciones 1 - 25.	1-9
A	WO 0200045 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST) 03.01.2002, ejemplo 1; reivindicaciones 1-8,24.	1-9
A	JP H073231 A (KANEBO NSC KK) 06.01.1995, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 14.04.2014] DW 199511, N° de acceso 1995-078241.	1-9
A	CN 102925080 A (WUXI MANLI AGGLUTINATE MATERIALS CO LTD) 13.02.2013, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 14.04.2014] DW 201377, N° de acceso 2013-H83313.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.04.2014

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.04.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 3	SI
	Reivindicaciones 1,2,4-9	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 3	SI
	Reivindicaciones 1,2,4-9	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 8076407 B2 (HENKEL AG & CO. KGAA)	13.12.2011
D02	WO 9935205 A1 (FULLER H B LICENSING FINANC)	15.07.1999

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un adhesivo de fusión en caliente que comprende un copolímero de EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28%, una resina de hidrocarburo, una cera microcristalina y una cera de Fisher-Tropsh.

El documento D01 divulga un adhesivo de fusión en caliente formado por un 20% de un copolímero EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez de 400, un 20% de un copolímero EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez de 25, un 40% de resinas, un 15% de una cera parafínica, un 5% de una cera Fisher-Trops y un 1,5% de un antioxidante. Composiciones semejantes pueden ser formuladas utilizando ceras microcristalinas o resinas de hidrocarburo C5. Dichos adhesivos se utilizan en la fabricación de productos de cartón o papel, aplicándose el adhesivo a una temperatura de 140-200°C (Ejemplo 6, ejemplo 12; columna 2, líneas 24-42; columna 6, líneas 7-22).

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1 y 4-9 carece de novedad a la vista de lo divulgado en dicho documento D01.

El documento D02 divulga un adhesivo de fusión en caliente formado por un 25,5% de un copolímero EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez de 400, un 26,5% de una resina de hidrocarburo, un 9% de una cera sintética, un 20,0% de una cera microcristalina y un 37,5% de alúmina. Composiciones semejantes pueden ser formuladas utilizando copolímeros de EVA de índice de fluidez de 800 y 2500 en concentraciones de 10-60% respecto al total de la composición, obteniéndose adhesivos con una viscosidades de 700-10,000 cP a 180°C (Tabla 1, ejemplo A; reivindicación 1; página 19, apartado 6).

El objeto de las reivindicaciones 1 y 2 se encuentra recogido en el documento D02, careciendo por tanto de novedad.

En relación a la reivindicación 3 de la solicitud, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que divulguen o dirijan al experto en la materia hacia una composición de un adhesivo en la que el copolímero de EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28% utilizado en la composición sea el de índice de fluidez 1000 y en la que la resina y ceras estén presentes en la composición en los porcentajes recogidos en dicha reivindicación, lo que confiere al adhesivo una baja viscosidad junto a una baja temperatura de aplicación.

Por lo tanto, la invención definida en la reivindicación 3 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).