

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 965**

51 Int. Cl.:

C07C 69/78 (2006.01)
C07C 29/56 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)
C09J 123/02 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2008 E 08856230 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2222460**

54 Título: **Nuevas composiciones que comprenden isómeros estructurales de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol y composiciones poliméricas que contienen los mismos**

30 Prioridad:

03.12.2007 US 949378

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

16.09.2014

73 Titular/es:

**EASTMAN SPECIALTIES HOLDINGS
CORPORATION (100.0%)
200 South Wilcox Drive Kingsport
TN 37660 Sullivan County, US**

72 Inventor/es:

**ARENDR, WILLIAM D.;
JOSHI, MAKARAND V.;
BERRY-WALKER, YVONNE AILEEN;
LAKOMIAK, PAUL STEVEN y
JEGANATHAN, MIRNAHINI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 494 965 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

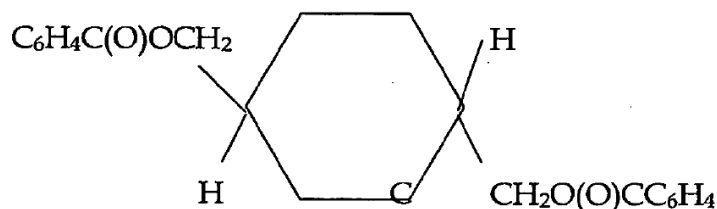
Nuevas composiciones que comprenden isómeros estructurales de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol y composiciones poliméricas que contienen los mismos.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

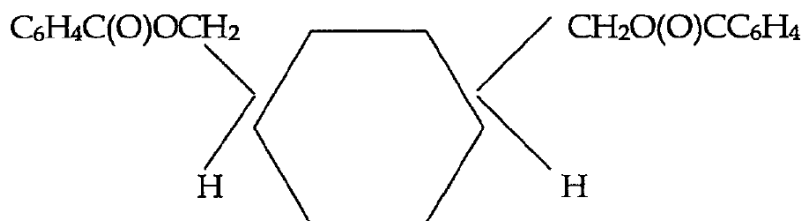
- 5 Esta invención se refiere a mezclas que contienen dos isómeros estructurales de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en porcentajes controlados. Más particularmente, esta invención se refiere a un método para preparar estas mezclas isómeras y al uso de estas mezclas para impartir propiedades deseables a una variedad de composiciones poliméricas, incluyendo, pero no limitadas a, adhesivos termofusibles.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- 10 El dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol, en lo sucesivo denominado en la presente CHDM, existe en dos formas isómeras. Una de estas es una forma trans que se puede representar mediante la fórmula



La segunda es una forma cis que se puede representar mediante la fórmula



- 15 Se ha encontrado que el anillo de ciclohexano en ambos isómeros es la forma de "silla" para evitar interacciones estéricas entre los voluminosos grupos metilbenzoato.

- 20 Un procedimiento comercial para preparar 1,4-ciclohexanodimetanol, la materia prima para preparar el dibenzoato, implica la hidrogenación de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o un éster de este ácido hasta el correspondiente dialcohol. La distribución isómera en la mezcla resultante de isómeros cis y trans está determinada por las materias primas y el catalizador de hidrogenación. La Patente de EE. UU. N° 6,919,489, que fue expedida a favor de Orth y cols., usa un catalizador de níquel Raney impurificado con renio para obtener CHDM con una relación de cis a trans de 0,7 o menos a partir del éster dimetilico del correspondiente ácido dicarboxílico que tiene una relación de cis a trans de 1,2 a 2,1.

- 25 Otras patentes que divulgan la capacidad para controlar la relación de cis a trans de CHDM ajustando las condiciones o la relación molar de hidrógeno a un éster dialquílico de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico incluyen las Patentes de EE. UU. 5.395.986 y 5.395.987.

- 30 Se presentan en la bibliografía métodos para separar los estereoisómeros cis y trans de CHDM. Malachowski y cols. (Ber. 1938, 71, 159) consiguen esto reduciendo hexahidrotereftalato de dietilo con sodio y alcohol. A partir del hexahidroéster bien cis o bien trans se obtuvo una mezcla estereoisómera del alcohol correspondiente. Los ésteres cis y trans de la mezcla se separaron mediante la conversión en los benzoatos correspondientes seguido por cristalización fraccionada e hidrólisis.

La presente invención se basa en el descubrimiento de un método para separar una versión disponible comercialmente de dibenzoato de CHDM que contiene aproximadamente 70 por ciento en peso del isómero trans y aproximadamente 30 por ciento en peso del isómero cis en fracciones que contienen hasta 100 por cien en peso de

cualquier isómero. No se han presentado en la bibliografía mezclas que contengan de 1 a 66 por ciento en peso o de 72 a 99 por ciento en peso del isómero trans y por lo tanto se consideran composiciones nuevas.

Los presentes inventores han descubierto que las propiedades impartidas a composiciones poliméricas, particularmente adhesivos termofusibles, por las presentes mezclas de ésteres de benzoato variarán considerablemente dependiendo de las concentraciones relativas de isómeros trans y cis en la mezcla.

La Patente de EE. UU. N° 5.026.756 de William D. Arendt divulga que el rasgo distintivo del compuesto denominado en la patente el dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol (en lo sucesivo en la presente memoria CHDMDB) con relación a otros ésteres de ácido benzoico es la existencia de un punto de congelación bien definido. Cuando se calientan por encima de sus puntos de fusión y a continuación se dejan enfriar por debajo de esta temperatura, la mayoría de los otros dibenzoatos típicamente permanecerán líquidos a temperaturas sustancialmente por debajo de sus puntos de fusión, un fenómeno denominado "sobreenfriamiento".

La capacidad para solidificarse reproduciblemente hace a los isómeros de CHDMDB especialmente adecuados para el uso en adhesivos termofusibles. La susodicha patente de Arendt contiene la curva producida cuando una muestra de CHDMDB se calienta en un calorímetro de barrido diferencial. La curva se describe como bimodal, con puntos de fusión a "aproximadamente 80 y 123°C". El punto de fusión más alto está más precisamente definido.

El CHDMDB descrito en la susodicha patente de Arendt se prepara a partir de un producto disponible comercialmente que contiene aproximadamente 68 por ciento en peso del isómero trans y aproximadamente 32 por ciento en peso del isómero cis de CHDM.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que cuando una mezcla de isómeros de CHDMDB mencionada en la susodicha patente de Arendt se calienta por encima de su punto de fusión y a continuación se enfría gradualmente, se produce una solidificación parcial en forma de un material cristalino a una temperatura de aproximadamente 100°C. El análisis de este material cristalino mediante cromatografía de gases revela que es una mezcla que típicamente contiene más de 90 por ciento en peso del isómero trans. El resto del material fundido se solidifica por debajo de aproximadamente 70°C en un material no cristalino que contiene pesos aproximadamente iguales de los isómeros trans y cis.

Se ha encontrado ahora que las presentes mezclas ricas en trans y cis imparten diferentes propiedades a las composiciones poliméricas en general y a los adhesivos termofusibles en particular. Usando una de las presentes mezclas de CHDMDB que contienen más de aproximadamente 72 por ciento en peso del isómero trans como un modificador, se reducen sustancialmente tanto el tiempo de trabajo ("open time") como el tiempo requerido para que el adhesivo alcance sus propiedades definitivas con relación a los valores obtenidos usando la distribución de isómeros del producto descrito en la patente de Arendt. La segunda de estas ventajas permite un incremento sustancial en la velocidad máxima de una línea de producción en la que se usan adhesivos termofusibles para unir dos capas de papel, cartón, tela u otro material. También se ha encontrado que los adhesivos que contienen una mezcla con más de aproximadamente 72 por ciento en peso del isómero trans se pueden diseñar para ser significativamente más fuertes que los adhesivos basados en modificadores de la técnica anterior.

El tiempo de trabajo es el intervalo de tiempo durante el cual el adhesivo aplicado al primer sustrato sigue suficientemente adhesivo para efectuar una unión entre este sustrato y un segundo aplicado a él. El tiempo de fijación ("set time") es el tiempo requerido para la unión una vez que los dos sustratos que se van a pegar se presionan conjuntamente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona nuevas composiciones sólidas de ésteres de benzoato que contienen los isómeros tanto cis como trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en las que el isómero trans constituye de 1 a 66 o de 72 a 99 por ciento en peso de las composiciones. Una composición preferida contiene de 90 a 94 por ciento en peso del isómero trans, y lo más preferiblemente más de 95 por ciento en peso del isómero trans. En otro aspecto la composición incluye de 48 a 52 por ciento en peso del isómero trans.

Esta invención también proporciona un método para separar una forma disponible comercialmente de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDMDB) usando el refinado en estado fundido de una composición sólida cristalina que contiene de 72 a aproximadamente 99 por ciento en peso del isómero trans del dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol y un sólido parcialmente cristalino que contiene de 1 hasta aproximadamente 66 por ciento en peso de este isómero trans.

Un tercer aspecto de la presente invención proporciona una amplia variedad de composiciones poliméricas que contienen cualquiera de las mezclas de isómeros de esta invención como un plastificante u otro tipo de modificador. Dependiendo del tipo o los tipos de polímero o polímeros y otros ingredientes presentes, las composiciones de éster

de esta invención imparten una variedad de propiedades deseables a las composiciones poliméricas.

5 Los adhesivos termofusibles constituyen una clase preferida de composiciones poliméricas de esta invención. Estas composiciones comprenden típicamente 1) un polímero seleccionado típicamente del grupo que consiste en polímeros olefínicos, incluyendo pero no limitados a copolímeros de etileno/acetato de vinilo y copolímeros de estireno/olefina, 2) al menos una resina hidrocarbonada y 3) una de las presentes mezclas de isómeros de CHDMDB como un modificador.

10 Las composiciones de éster de benzoato de esta invención que contienen más de aproximadamente 72 por ciento en peso del isómero trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol típicamente disminuyen los tiempos de fijación y pueden incrementar la fuerza de unión de los adhesivos termofusibles, entre otras ventajas. Las composiciones de éster de esta invención que contienen menos de aproximadamente 66 por ciento en peso de este isómero trans pueden incrementar el tiempo de trabajo de estos adhesivos además de proporcionar otras ventajas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un rastro de DSC de CHDMDB disponible comercialmente, Benzoflex 352.

La Figura 2 es un rastro de DSC de CHDMDB rico en trans, XP-7007.

15 La Figura 3 es un rastro de DSC de CHDMDB rico en cis, XP-7008.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las nuevas mezclas de ésteres de benzoato de esta invención se preparan mediante refinado en estado fundido usando la siguiente serie de etapas de procedimiento:

20 1. Una mezcla disponible comercialmente que contiene de aproximadamente 68 a aproximadamente 70 por ciento en peso del isómero trans y de aproximadamente 30 a aproximadamente 32 por ciento en peso del cis de CHDMDB se calienta hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla para formar un material fundido que a continuación se deja enfriar gradualmente hasta aproximadamente 100° C, punto en el cual se produce la cristalización de una porción del material. El punto de fusión estará en el intervalo de aproximadamente 120 a aproximadamente 128. Las concentraciones relativas de los isómeros trans y cis en el material cristalizado estarán
25 determinadas por la velocidad de enfriamiento hasta la temperatura de cristalización y el intervalo de tiempo durante el cual la mezcla de materiales fundido y cristalino se mantiene a esta temperatura. Por ejemplo, el enfriamiento durante 1 hora daba como resultado la formación de 84-86% de isómero trans y el enfriamiento durante 16 horas daba como resultado la formación del 94-96% de isómero trans.

30 2. El material cristalino que contiene hasta 97 por ciento en peso del isómero trans del dibenzoato de CHDM se aísla de la mezcla.

3. El material líquido restante se deja enfriar hasta temperatura ambiente para obtener un sólido que contiene pesos sustancialmente iguales de los isómeros trans y cis.

35 El CHDMDB usado como una materia prima para obtener las mezclas isómeras de esta invención se puede preparar haciendo reaccionar ácido benzoico o un derivado adecuado del mismo con una de las formas disponibles comercialmente de 1,4-ciclohexanodimetanol. Un producto tal contiene aproximadamente 70 por ciento en peso del isómero trans y aproximadamente 30 por ciento en peso del isómero cis. El éster de benzoato resultante está disponible comercialmente como Benzoflex® 352.

40 Las mezclas de isómeros de CHDMDB que contienen de 72 a 99 por ciento en peso del isómero trans son particularmente adecuadas para el uso como modificadores en adhesivos termofusibles basándose en las ventajas de procesamiento de un tiempo de fijación más rápido con un tiempo de trabajo suficientemente prolongado con relación al Benzoflex® 352. Los datos de los ejemplos adjuntos demuestran que estas mezclas de isómeros también incrementan la velocidad de cristalización del componente resinoso del adhesivo en hasta dos veces con relación al Benzoflex® 352 además de proporcionar uniones más fuertes. En la práctica, esto reduce el tiempo requerido para desarrollar la fuerza de unión máxima.

45 Para aplicaciones que requieran tiempos de trabajo más prolongados que los que se pueden conseguir usando la fracción rica en isómero trans, las mezclas de CHDMDB que contienen más de aproximadamente 34 por ciento en peso del isómero cis proporcionarán este tiempo de trabajo más prolongado.

Los tipos de polímeros típicamente usados en adhesivos termofusibles incluyen pero no se limitan a copolímeros de

etileno/acetato de vinilo, poliolefinas, copolímeros de bloques basados en estireno, acrilatos y olefinas, olefinas basadas en catalizadores de metaloceno, polialfaolefinas amorfas, un caucho acrílico incluyendo tribloques acrílicos, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, poliuretanos de los tipos reactivo y no reactivo, poliésteres, sulfopoliésteres y poliamidas.

- 5 Los tipos de resinas adherentes usados en adhesivos termofusibles incluyen pero no se limitan a resinas alifáticas, resinas aromáticas, resinas monómeras puras, resinas aromáticas y alifáticas mixtas, colofonias, ésteres de colofonia, terpeno y otras resinas monómeras mixtas.

10 Cuando se usan las presentes mezclas de isómeros de CHDMDB en un adhesivo termofusible, el intervalo de concentración para estas mezclas es de 2 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 15 a 35 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación adhesiva. La concentración óptima está determinada por un número de parámetros, incluyendo pero no limitados a los tiempos de trabajo y fijación deseados, la viscosidad de la masa fundida, la adhesión y la fuerza.

15 Aplicaciones de los adhesivos termofusibles incluyen pero no se limitan a la producción de telas no tejidas, materiales de embalaje, montaje de productos, adhesivos de encuadernación y adhesión de etiquetas. Artículos compuestos pueden incluir dos capas unidas de materiales seleccionados del grupo que consiste en telas tejidas y no tejidas, películas y láminas sólidas formadas por polímeros naturales y sintéticos, materiales de embalaje, barras de cola, materiales de construcción, encuadernaciones y etiquetas. Una tela no tejida puede incluir un pañal o un artículo de higiene femenina. La unión se consigue usando una composición adhesiva fundida que incluye un polímero orgánico, una resina y un modificador seleccionado del grupo que consiste en una primera mezcla que
20 contiene más de 72 por ciento en peso del isómero trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol, preferiblemente 90-94 por ciento en peso del isómero trans, o una segunda mezcla que contiene menos de 66 por ciento en peso del isómero trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

25 Las composiciones de CHDMDB de esta invención ofrecen ventajas en el procesamiento y/o el producto con relación a otros tipos de plastificantes y modificadores en una variedad de composiciones poliméricas, incluyendo pero no limitadas a revestimientos en polvo, revestimientos al agua, revestimientos termofusibles, revestimientos a base de disolvente, revestimientos curables por radiación UV y tintas de inyección tales como tintas de inyección termofusibles, un barniz tal como un barniz de sobreimpresión, tipos en solución y al agua.

30 En este aspecto, las composiciones de benzoato pueden incluir un polímero orgánico y un modificador para dicho polímero. El modificador puede incluir mezclas de los isómeros trans y cis de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol, en las que el isómero trans constituye de 72 a 99 por ciento en peso de la composición; o mezclas de los isómeros en las que el isómero trans constituye de 1 a 66 por ciento en peso de la composición. La composición puede ser un plastisol. La composición se puede usar en plásticos técnicos para la fabricación de artículos mediante extrusión o moldeo por inyección. Además, la composición puede incluir un vehículo orgánico o acuoso.

35 Las presentes composiciones de benzoato actúan como un adyuvante de procesamiento para una variedad de plásticos, y como una carga de refuerzo y como un adyuvante de procesamiento en plásticos técnicos tales como policarbonatos, combinaciones de poli(óxido de fenileno)/estireno y polímeros similares. Según se usa en la presente memoria, los "adyuvantes de procesamiento" son materiales que se pueden añadir en cantidades pequeñas (1-5%) con lo que resulta una mejora sustancial en el procesamiento sin desvirtuar otras propiedades.
40 Extraído de Encyclopedia of PVC Volumen II, Página 602 Marcel Dekker, Inc, NY.

Los siguientes ejemplos describen la preparación y evaluación de las presentes mezclas de isómeros de CHDMDB y no se debe interpretar que limiten el alcance de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y porcentajes son en peso. Las propiedades de las mezclas de isómeros y las composiciones que contienen estas mezclas se midieron bajo condiciones ambientales.

45 **Ejemplo 1**

Este ejemplo describe la preparación de una mezcla de isómeros de CHDMDB de la presente invención.

100 partes en peso de una mezcla de isómeros de CHDMDB que contenía aproximadamente 70 por ciento en peso de trans-CHDMDB y aproximadamente 30 por ciento del isómero cis, disponible como Benzoflex® 352 (en lo sucesivo denominada "referencia" en la presente memoria), se pusieron en un horno calentado hasta una
50 temperatura de 140°C. A continuación, la temperatura del horno se disminuyó hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 16 horas. La porción líquida de la composición se decantó, dejando un material cristalino sólido. El análisis del material cristalino mediante cromatografía de gases revelaba un contenido de isómero trans de 96 por ciento. Este material se denominará posteriormente en la presente memoria XP-7007

La susodicha porción líquida se solidificó a temperatura ambiente y se encontró que contenía partes en peso aproximadamente iguales de los isómeros cis y trans. Este material se denominará posteriormente en la presente memoria XP-7008.

- 5 Todos los materiales se analizaron usando un calorímetro de barrido diferencial TA modelo 2910 DSC. Las curvas resultantes se representan en los dibujos adjuntos: la Figura 1 para la referencia, la Figura 2 para XP-7007 y la Figura 3 para XP-7008. El pico para el material XP 7008 cristalino se presenta a 80,2°C, considerablemente superior que los picos para la mezcla de ésteres comercial a 56,77°C y el pico considerablemente más amplio para XP-7008, que es indicativo de un contenido superior del isómero cis.

Ejemplo 2

- 10 Este ejemplo compara el efecto sobre las velocidades de cristalización de resinas de los tres isómeros de CHDMDB del ejemplo 1. Las cinco resinas evaluadas se usan convencionalmente en adhesivos termofusibles y se pueden describir como sigue:

Regelrez® 1094 (Resina A) - Una resina alifática monómera pura disponible de Eastman Chemical

Wingtack® 95 (Resina B) - Una resina alifática C₅ disponible de Goodyear Chemical

- 15 Nevex® 100 (Resina C) - Una resina aromática disponible de Neville Chemical

Eastotac® H-100R (Resina D) - Una resina alifática hidrogenada disponible de Eastman Chemical

Escorez® 5300 (Resina E) - Una resina cicloalifática disponible de Exxon Mobil Chemical Company

Todas las muestras contenían 5 gramos de la resina y 5 gramos de la mezcla de isómeros.

- 20 Las velocidades de cristalización se determinaron usando el siguiente procedimiento: Las muestras se calentaron en un horno a 177°C durante 15 minutos, se agitaron y se calentaron durante 15 minutos adicionales a la misma temperatura. A continuación, las muestras se retiraron del horno y se dejaron cristalizar. Los intervalos de tiempo para la cristalización inicial y completa se registran en la Tabla 1.

Las mezclas de isómeros se identifican como sigue:

- 25 1= referencia = una mezcla disponible comercialmente identificada como Benzoflex® 352 que contiene una relación en peso de isómeros trans:cis de 70:30

2 = XP 7007 una mezcla con una relación en peso de isómeros trans:cis de 92:8

3 = XP 7008 una mezcla con una relación en peso de isómeros trans:cis de 1:1

TABLA 1

Resina	Mezcla de Isómeros	Tiempo de Cristalización (minutos) Inicial/final
A	1	2,25/11,5
A	2	1,0/8,5
A	3	4/31
B	1	1,9/15
B	2	1,0/9
B	3	6,2/28
C	1	9/55
C	2	4/35
D	1	3/23
D	2	2/12
E	1	4/25
E	2	2/14

- 5 Los datos de la Tabla 1 muestran la velocidad de cristalización acelerada alcanzada usando la mezcla de isómeros 2 que contiene la concentración más alta del isómero trans. La velocidad de cristalización se retarda con relación a la referencia usando el isómero con el contenido de isómero cis más alto, lo que puede ser deseable para algunas aplicaciones comerciales.

Ejemplo 3

Este ejemplo compara las propiedades impartidas a diversas formulaciones por la mezcla de isómeros de benzoato de esta invención con las impartidas por una mezcla de isómeros conocida.

10 Preparación de Formulaciones Adhesivas

Todas las formulaciones adhesivas se prepararon fundiendo los ingredientes distintos al polímero a 177°C mientras se mezclaban a baja velocidad (400 RPM). A continuación se añadió lentamente el polímero y se mezcló hasta homogeneidad, lo que requería un tiempo de mezclado máximo de 30 minutos. Si se requería desgasificación, la formulación adhesiva se ponía en una lata y se calentaba durante una hora en un horno.

15 Composición de Formulaciones Adhesivas

Formulación 1. Un adhesivo de construcción de copolímero de bloques para telas no tejidas

50 partes de Regelrez® 1094 - Una resina alifática monómera pura disponible de Eastman Chemical

0,5 partes de Inorgox®1010 - un antioxidante disponible de Ciba Geigy Corporation

35 partes del CHDMDDB isómero que se va a evaluar, identificado como se describe en el Ejemplo 1

- 20 25 partes de Kraton® G-1652, un copolímero de estireno/etileno/butadieno/estireno disponible de Kraton Polymers

ES 2 494 965 T3

Formulación 2. Un adhesivo de Paletización

10 partes de un copolímero de etileno/acetato de vinilo disponible como Elvax® 150 de Dupont

50 partes de una resina aromática disponible de Neville Chemical como Nexex® 100

50 partes de la mezcla de isómeros de CHDMDB que se va a evaluar

5 1 parte de Irganox® 1076.

Formulación 3. Una formulación de barra de cola típica

25 partes de un copolímero de etileno/acetato de vinilo de índice de fusión 400 que contiene 28 por ciento en moles de acetato de vinilo, disponible como Elvax® 210 de Dupont

10 21 partes de copolímero de etileno/acetato de vinilo de índice de fusión 4 que contiene 28 por ciento en moles de acetato de vinilo, disponible como Elvax® 260 de Dupont

35 partes de Sylvatac® 100NS, un éster de colofonia disponible de Arizona Chemical

20 partes de la mezcla de isómeros de CHDMDB que se va a evaluar

0,1 partes de un antioxidante disponible como Irganox® 101 de Ciba Geigy Corporation

Formulación 4. Una etiqueta típica y una cola de embalaje genérica

15 25 partes de Elvax® 210

25 partes de Sylvatac® 100 NS

25 partes del isómero de CHDMDB

0,1 partes de un antioxidante disponible como Irganox® 1010 de Ciba Geigy

3 partes de aceite mineral disponible como Tufflo 6056 de Citco

20 Formulación 5. Un adhesivo para aplicaciones no tejidas basado en poliolefinas de metaloceno

37 partes de poliolefina catalizada con metaloceno disponible como Licocene®PP2602 de Clariant

3 partes de poliolefina catalizada con metaloceno disponible como Licocene® PE4201

20 partes del isómero de CHDMDB

40 partes de resina cicloalifática disponible como Escorez® 5300 de Exxon Mobil

25 0,1 partes de Irganox® 1010

Procedimientos de Prueba

30 Los tiempos de trabajo medios, basados en un mínimo de 3 medidas, se determinaron usando tiras de 5,1 cm (2 pulgadas) de papel Kraft. La formulación que se va a evaluar se calentó hasta 177°C en un horno. Se aplicó a la tira de papel una película de 0,25 milímetros (10 milésimas de pulgada) de grosor del adhesivo fundido usando una barra de arrastre Bird de 7,6 cm (3 pulgadas) de largo y se puso en marcha un cronómetro. Una segunda tira de papel Kraft se aplicó sobre el adhesivo al intervalo de tiempo deseado usando un golpeo de vaivén con un bloque de madera de 50 gramos y se retiró inmediatamente. Este procedimiento se repitió a intervalos de tiempo más prolongados hasta que no se observaban uniones con desgarro de fibras. El intervalo de tiempo en el que esto se producía se registró y aparece en la Tabla 2.

35 Los tiempos de fijación medios, basados en un mínimo de tres medidas, se determinaron aplicando la formulación fundida que se evaluaba a una tira de 8,9 cm (3½ pulgadas) de ancho de papel Kraft usando una barra de arrastre Bird de 7,6 cm (3 pulgadas) de ancho. La formulación se había calentado hasta una temperatura de 177°C en un

horno. Se aplicó a la tira de papel una película de 0,25 milímetros (10 milésimas de pulgada) de grosor del adhesivo usando una barra de arrastre y se aplicó una segunda tira de papel seguido por presión manual. La capa superior de papel se separó tirando a una velocidad constante. El intervalo de tiempo en que se observaba en primer lugar desgarro de la fibra de papel se anotó y se registró como el tiempo de fijación. Los valores del tiempo de fijación aparecen en la Tabla 3.

Se determinó la adhesión a una variedad de sustratos aplicando la formulación fundida a una lámina de papel litográfico de 48,9 kg (110 libras) y se dejó que el revestimiento se solidificara. El papel revestido se cortó en cuadrados de 5 cm por 5 cm (2 por 2 pulgadas) y la cara revestida se aplicó a vidrio, PVC [poli(cloruro de vinilo)] pigmentado en blanco (W) o transparente (C), acero, aluminio y roble. El papel revestido se calentó con un secador de aire caliente para activar el adhesivo, después de lo cual el material compuesto resultante se dejó enfriar. El papel enfriado se separó del sustrato tirando y se evaluó el porcentaje de fibras de papel desgarradas.

La temperatura a la que la adhesión fallaba debido a fuerzas de cizallamiento (SAFT; temperatura de fallo de la adhesión por cizallamiento, por sus siglas en inglés) se determinó aplicando una capa de 0,15 milímetros (6 milésimas de pulgada) de grosor del adhesivo fundido que se iba a evaluar sobre un trozo de película Mylar®. Cuando el adhesivo se enfriaba se aplicaba una tira de 2,5 cm x 15,2 cm (1 pulgada x 6 pulgadas) de la película a una lámina de acero inoxidable para formar una junta solapada de 2,5 cm x 2,5 cm (1 pulgada x 1 pulgada). A continuación, el área de solapamiento se calentó con una pistola de aire caliente para fundir el adhesivo, formando la unión. El extremo libre de la tira de película se enganchó a una pesa de un kilogramo usando un clip. A continuación, el material compuesto resultante se enganchó a un soporte con suficiente espacio para permitir que la pesa cayera. A continuación, el dispositivo se puso en un horno calentado hasta 50° C. La temperatura del horno se incrementaba en 5°C cada media hora. Se apuntó la temperatura a la que caía la pesa.

La temperatura del fallo de adhesión se determinó para la formulación adhesiva 2 (el adhesivo de paletización) mediante la aplicación de una cuenta de 4,7 milímetros (3/16 de pulgada) de esta formulación a un trozo de 5,1 cm por 40,6 cm (2" x 16") de cartón corrugado. El adhesivo se usó para formar un estratificado unido con un trozo de 5,1 cm x 5,1 cm (2" x 2") de cartón estratificado. A intervalos de un minuto se determinó la fuerza de la unión. Se registró el tiempo requerido para el fallo completo de la unión.

Los valores de viscosidad de la masa fundida se obtuvieron a 177°C usando un viscosímetro de Brookfield modelo DV II RVT equipado con un aparato Thermosel® y se seleccionó un husillo número 18 que giraba a una velocidad de 5 RPM para determinar la viscosidad aparente.

Los resultados de las evaluaciones se registran en las siguientes tablas. Las muestras de CHDMDB se identifican como "Referencia" para el material comercial, XP-007 para la mezcla que contiene 96 por ciento del isómero trans y XP 008 para el material que contiene pesos sustancialmente iguales de los isómeros trans y cis.

Viscosidad de la Masa Fundida (mPa.s) a 177° C

Tabla 2

Formulación	Referencia	XP 7007	XP 7008
1	4.819	3.084	3.402
2	467	204	198
3	9.177	9.382	12.680
4	358	140	435
5	1.011	1.100	7.008

Tabla 3

Tiempo de Trabajo Medio			
Formulación	Referencia	XP 7007	XP 7008
1	107 s	23 s	222 s
2	3,8 m	1,2 m	9,6 m
3	4,5 m	2 m	12,6 m
4	<10 s	<5 s	<10 s
5	60 s	60 s	96 s
s=segundos			
m=minutos			

Tabla 4

Tiempo de Fijación Medio (Segundos)			
Formulación	Referencia	XP 7007	XP 7008
1	4	2	5
3	16	15	21
4	3	<3	4
5	23	25	23

Tabla 5

Adhesión				
Formulación	Sustrato	Referencia	XP 7007	XP 7008
1	A	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras
3	B	100% de desgarro de fibras	100 % de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras
	C	100% de desgarro de fibras	50% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras
	D	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras
	F	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras
	G	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras	100% de desgarro de fibras
	H	100% de desgarro de fibras	90 % de desgarro de fibras	60% de desgarro de fibras
4	B	Gran desplazamiento de fibras, sin transferencia	Pequeño grado de desplazamiento de fibras; Sin desgarro	50% de desgarramiento de fibras
Sustratos: A=materia para pañales; B=vidrio; C=PVC blanco; D=PVC transparente; E=acero; F=aluminio; G=roble				

Tabla 6

Temperatura de Fallo de Adhesión Debido a Fuerzas de Cizallamiento (SAFT) (°C)			
Formulación	Referencia	XP 7007	XP 7008
1	60°	75°	60°
3	60°	60°	55°

5

Tabla 7

Intervalo de Tiempo hasta el Fallo de la Adhesión del Adhesivo de Paletización			
Formulación 2	Referencia	XP 7007	XP 7008
2	4 minutos	< 1 minuto	8 minutos

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende isómeros trans y cis de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en la que el isómero trans constituye de 72 a 99 por ciento en peso de dicha composición.
- 5 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el isómero trans es de 90 a 94 por ciento en peso de dicha composición, y la composición tiene un punto de fusión de 120 a 128°C.
3. Una composición que comprende isómeros trans y cis de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol, en la que el isómero trans es de 1 a 66 por ciento en peso de dicha composición.
4. Una composición según la reivindicación 3, en la que el isómero trans es de 48 a 52 por ciento en peso de dicha composición y el punto de fusión de dicha composición es de 80 a 84°C.
- 10 5. Un método para preparar una composición sólida que comprende isómeros cis y trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol y que contiene más de 72 por ciento en peso de dicho isómero trans, comprendiendo dicho método
 - 1) calentar hasta por encima de su punto de fusión una composición que comprende 68-70 por ciento en peso del isómero trans y de 30 a 32 por ciento en peso de dicho isómero cis durante un intervalo de tiempo suficiente para formar un material fundido;
 - 15 2) dejar que dicho material fundido se enfríe hasta 100°C, y mantener esta temperatura durante un período de tiempo eficaz para cristalizar y aislar una composición solidificada que contiene dicho isómero trans, y
 - 3) dejar que la porción restante de dicha composición fundida se solidifique.
6. Un método según la reivindicación 5, en el que la concentración de dicho isómero trans se incrementa incrementando el período de tiempo para la cristalización.
- 20 7. Una composición adhesiva termofusible que comprende
 - a) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno/acetato de vinilo, poliolefinas, copolímeros de bloques basados en estireno, acrilatos y olefinas, olefinas basadas en catalizadores de metaloceno, polialfaolefinas amorfas, un caucho acrílico incluyendo tribloques acrílicos, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, poliuretanos de los tipos reactivo y no reactivo, poliésteres, sulfopoliésteres y poliamidas;
 - 25 b) una resina adherente seleccionada del grupo que consiste en resinas alifáticas, resinas aromáticas, resinas monómeras puras, resinas cicloalifáticas, colofonia, ésteres de resina, terpeno y resinas monómeras mixtas,
 - 30 c) un antioxidante y
 - d) una composición modificadora seleccionada del grupo que consiste en
 - (1) mezclas de isómeros trans y cis de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en las que el isómero trans constituye de 72 a 99 por ciento en peso de dicha composición, y
 - (2) mezclas de isómeros trans y cis de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en las que el isómero trans constituye de 1 a 66 por ciento en peso de dicha composición sólida.
- 35 8. Un método para acelerar un tiempo de fijación y la velocidad de cristalización de una composición adhesiva termofusible que comprende un polímero termoplástico, una resina y un modificador, comprendiendo dicho método seleccionar como dicho modificador una combinación de isómeros estructurales de dibenzoato de 1,4-dimetilciclohexilo que contiene al menos 72 por ciento en peso de isómero trans.
- 40 9. Un método según la reivindicación 8, en el que dicho polímero termoplástico se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de etileno/acetato de vinilo, poliolefinas, polímeros olefínicos catalizados por metaloceno, poliolefinas amorfas, copolímeros de bloques basados en acrilatos de estireno y olefinas, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, poliuretanos de los tipos reactivo y no reactivo, poliésteres, sulfopoliésteres, copolímeros acrílicos de bloques y tipo tribloque, elastómeros acrílicos y poliamidas, y la resina adherente se selecciona del grupo que consiste en resinas, alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, resinas monómeras puras, resinas funcionales
- 45

y resinas terpénicas, y dicha combinación contiene de 90 a 94 por ciento en peso de dicho isómero trans o dicha combinación contiene 48-52 por ciento en peso de dicho isómero trans.

5 10. Un artículo compuesto que comprende dos capas unidas de materiales seleccionados del grupo que consiste en telas tejidas y no tejidas y películas y láminas sólidas formadas por polímeros naturales y sintéticos, en el que la unión se ha conseguido usando una composición adhesiva fundida que comprende un polímero orgánico, una resina y un modificador seleccionado del grupo que consiste en una primera mezcla que contiene más de 72 por ciento en peso del isómero trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

11. Una composición que comprende un polímero orgánico y un modificador para dicho polímero, en la que dicho modificador se selecciona del grupo que consiste en

10 (1) mezclas que comprenden los isómeros trans y cis de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en las que el isómero trans constituye de 72 a 99 por ciento en peso de dicha composición; y

(2) mezclas que comprenden dichos isómeros en las que el isómero trans constituye de 1 a 66 por ciento en peso de dicha composición de revestimiento.

15 12. Una composición según la reivindicación 11, en donde dicha composición se selecciona del grupo que consiste en un plastisol, revestimientos, tintas, barnices, y adhesivos activados a temperatura ambiente; o

en donde dicho polímero se selecciona del grupo que consiste en plásticos técnicos para la fabricación de artículos mediante extrusión o moldeo por inyección; o

en donde dicha composición comprende además un vehículo orgánico o acuoso; o en donde dicho modificador es un adyuvante de procesamiento para dicho polímero.

20 13. Una composición según la reivindicación 12, en la que dicho revestimiento es un revestimiento en polvo y dicha tinta es una tinta de inyección termofusible y dicho barniz es un barniz de sobreimpresión.

25 14. Un artículo compuesto que comprende dos capas unidas de materiales seleccionados del grupo que consiste en telas tejidas y no tejidas, y películas y láminas sólidas formadas por polímeros naturales y sintéticos, en el que la unión se ha conseguido usando una composición adhesiva fundida que comprende un polímero orgánico, una resina y un modificador seleccionado del grupo que consiste en una primera mezcla que contiene menos de 66 por ciento en peso del isómero trans de dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

15. Un artículo compuesto según la reivindicación 10 o 14, en donde dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en telas no tejidas, materiales de embalaje, barras de cola, materiales de construcción, encuadernaciones y etiquetas; preferiblemente en donde dicha tela no tejida es un pañal o un artículo de higiene femenina.

Figura 1

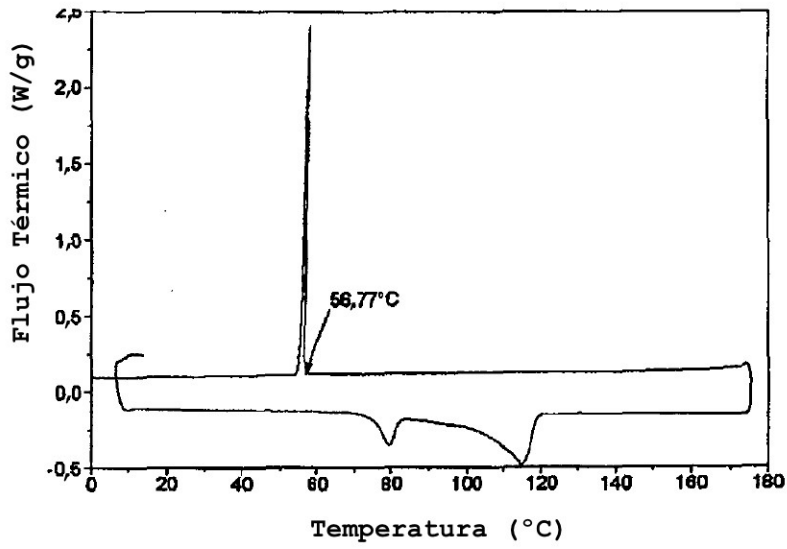


Figura 2

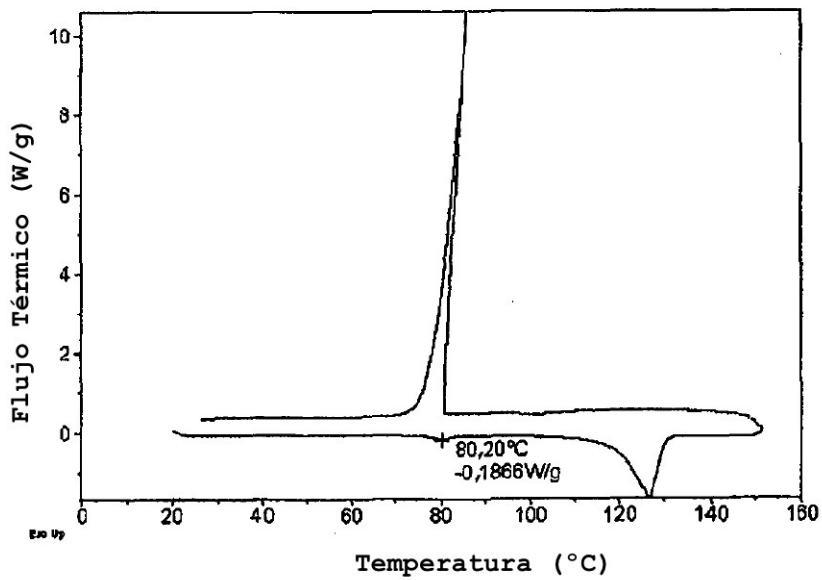


Figura 3

