

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 243**

51 Int. Cl.:

**C09J 191/06** (2006.01)

**C09J 153/02** (2006.01)

**C09J 123/08** (2006.01)

**C09J 193/04** (2006.01)

**C09J 167/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2012 PCT/US2012/059068**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO2013052875**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2012 E 12775899 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2764067**

54 Título: **Adhesivo termofusible para etiquetar botellas que contiene petrolato**

30 Prioridad:

**05.10.2011 US 201161543537 P**

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

**03.07.2017**

73 Titular/es:

**BOSTIK, INC. (100.0%)  
11320 Watertown Plank Road  
Wauwatosa, Wisconsin 53226, US**

72 Inventor/es:

**VITRANO, MICHAEL;  
STAFEIL, KEVIN y  
MAGGARD, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 621 243 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).

**Adhesivo termofusible para etiquetar botellas que contiene petrolato****DESCRIPCIÓN**

## 5 INFORMACIÓN GENERAL

10 **[0001]** Los adhesivos termofusibles se han utilizado durante años para etiquetar las dos botellas de vidrio y plástico. Las botellas de plástico que contienen bebidas carbonatadas son particularmente difíciles. Después del embotellado, las bebidas carbonatadas harán que las botellas de plástico se expandan. El sistema de etiquetas debe acomodar esta expansión. El adhesivo utilizado para adherir la etiqueta sobre la botella de plástico también necesita acomodar esta expansión.

15 **[0002]** Las etiquetas de papel son rígidas y no se expandirán. Típicamente, se usan adhesivos duros y vítreos para unir la etiqueta de papel a la botella. El adhesivo en las etiquetas de papel debe resistir la fluencia, impidiendo que la etiqueta se "decore" (delaminación parcial de la etiqueta que se solapa de la botella). Las etiquetas plásticas son flexibles y se expandirán. Típicamente, adhesivos más blandos, elásticos y pegajosos se usan en etiquetas de lámina de plástico, que también son generalmente más difíciles de adherir que las etiquetas de papel. El adhesivo utilizado para adherir las etiquetas de plástico debe ser de suficiente tacto para adherir la etiqueta a la botella, y lo suficientemente fuerte como para soportar la expansión de la etiqueta/botella. En este tipo de aplicación, el adhesivo necesita tener una resistencia interna mayor que la de la etiqueta. La fuerza interna aumentada de los adhesivos obliga a la etiqueta a estirarse y expandirse, manteniendo el enlace en la superposición de la etiqueta. En caso de que el adhesivo se estire o fluya, aparecerá un hueco entre el borde delantero y el borde posterior de la etiqueta de la botella en el solapamiento de la etiqueta.

25 **[0003]** Etiquetas de plástico se están volviendo más rígidas a fin de apoyar el aumento de gráficos y facilitar el proceso de impresión. Además, las botellas de plástico están experimentando una reducción general del calibre para lograr ahorros de costos y cumplir con las iniciativas "verdes" de los fabricantes. Las etiquetas claras también están entrando en el mercado. Estas etiquetas, debido a su composición de base, tienen una mayor resistencia a la tracción que las etiquetas de plástico anteriores. La mayor resistencia a la tracción de estas etiquetas resiste el estiramiento, haciendo que los adhesivos existentes se deslicen, dando lugar a un fallo de etiquetado (los bordes delantero y trasero de la etiqueta se separan). Además, algunas etiquetas de lámina de plástico son susceptibles a la migración de aceite desde el adhesivo hacia la etiqueta. Esta migración provoca arrugas estéticamente desagradables.

35 **[0004]** Formuladores adhesivos pretenden desarrollar adhesivos que se adhieren a estas etiquetas de mayor resistencia a la tracción, de plástico, y no presentan migración de aceite desde el adhesivo en la etiqueta. Esta invención detalla una nueva manera en la que un formulador de fusión en caliente puede impartir baja viscosidad, adhesión superior, mayor resistencia a la fluencia y no migración de aceite en adhesivos de etiquetado de botellas de fusión en caliente, sin comprometer otras propiedades.

40 **[0005]** La patente de EE.UU. nº 4.680.333 describe composiciones adhesivas de fusión en caliente preparadas a partir de copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno, un punto de reblandecimiento bajo resina altamente alifática y una sal metálica de un ácido graso.

45 **[0006]** La patente de EE.UU. nº 3.644.252 describe una composición adhesiva sensible a la presión de fusión en caliente que comprende un polímero primario, que consiste en un copolímero de estireno e isobutileno, y un polímero secundario.

## RESUMEN DE LA INVENCION

50 **[0007]** La invención detalla formulaciones de adhesivo de fusión en caliente, que constan de un adhesivo que contiene petrolato a base de un copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBC), una poliolefina, una resina de pegajosidad, y opcionalmente una cera. El adhesivo preferido es uno que tiene una viscosidad de menos de 2 Pas (2.000 cP) a 121°C (250°F), una temperatura de reticulación de mayor que 62°C, un módulo de menos de  $1,0 \times 10^6$  Nm<sup>-2</sup> ( $1,0 \times 10^7$  dinas/cm<sup>2</sup>), y contiene un copolímero de bloques estirénico que tiene un índice de fusión de más de 20 g/10 minutos. Estas formulaciones proporcionan baja viscosidad, características de adhesión superiores, mayor resistencia a la fluencia y menor migración de aceite, respecto a los adhesivos de etiquetado de botellas termofusibles formulados tradicionalmente.

60 **[0008]** Las aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, botellas y latas etiquetado, adhesivos de laminación, montaje general, no tejido, y filtración.

## CARACTERIZACIÓN INSTRUMENTAL

65 **[0009]** Perfiles de viscosidad indican que los adhesivos hechos con petrolato, en lugar del aceite mineral típico, exhiben una curva de viscosidad mucho más plana sobre la ventana de aplicación de adhesivo.

**[0010]** El análisis reológico muestra que cuando se sustituye en una relación de 1 para 1, adhesivos que contienen petrolato tienen un punto de cruce mayor que  $G' / G''$  que los adhesivos que incorporan aceite mineral. Esto corresponde a una resistencia de temperatura más alta.

5

#### EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO

**[0011]** La fórmula descrita en la presente invención representa un híbrido SBC/poliolefina/petrolato, que combina las características de adhesión de lámina de adhesivos sensibles a la presión típica con el aumento de la resistencia a la tracción y la fluencia resistencia de adhesivos no sensibles a la presión.

10

**[0012]** La evaluación de enlace de las formulaciones adhesivas novedosas descritas en esta invención muestran un rendimiento superior sobre adhesivos de etiquetado de botellas sensibles a la presión y no sensibles a la presión. El aumento de la resistencia a la fluencia no se produce a expensas de la adhesión a los sustratos de lámina de plástico.

15

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION.

**[0013]** Se ha descubierto que el uso de petrolato en fórmulas de etiquetado de botellas de fusión en caliente adhesivo mejorará la resistencia a la fluencia, sin sacrificar la adherencia en lo que respecta a los sustratos de lámina de plástico. Adicionalmente, los adhesivos que contienen petrolato no exhibirán migración de aceite en material de lámina sensible, reduciendo de ese modo arrugas estéticamente desagradables.

20

**[0014]** La presente invención se compone de un bloque de copolímero de estireno-butadieno (SBC), petrolato, poliolefina, resina de pegajosidad, y opcionalmente una cera, un plastificante, un estabilizante, o otros aditivos auxiliares. Aunque los ejemplos ilustran un adhesivo termofusible constituido por un polímero SBC y EVA, se ha encontrado que otros polímeros de poliolefina también podrían usarse en lugar de EVA, incluyendo pero sin limitarse a, copolímeros de propileno/etileno, copolímeros de etileno/alfaolefina, copolímeros de bloques de olefina, copolímeros de etileno-acrilato de n-butilo y polietileno catalizado con metaloceno.

25

30

**[0015]** Históricamente, plastificantes líquidos, aceite típicamente mineral, se han utilizado en los adhesivos sensibles a la presión para mejorar la adhesión y reducir la viscosidad. La adición de estos plastificantes líquidos da lugar típicamente a propiedades mutuamente excluyentes en términos de resistencia a la fluencia y adhesión mejorada a la lámina. La sustitución del petrolato por aceite mineral mejora la resistencia a la fluencia, elimina la migración de aceite y, cuando se formula adecuadamente, no disminuye la adhesión de la lámina.

35

**[0016]** El copolímero de bloques estirénicos puede ser cualquiera de los grados típicos usados para preparar adhesivos de fusión en caliente convencionales, tales como estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno/butadieno-estireno (SIBS) o los derivados hidrogenados tales como estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

40

**[0017]** En términos generales, puesto que la viscosidad de estos adhesivos de etiquetado de botella tiende a ser muy baja, es deseable utilizar polímeros que tienen contenidos de estireno más altos (> 25% y hasta 51% en peso) y pesos moleculares relativamente bajos ( $M_w < 200.000$  Daltons). Particularmente preferidos son los polímeros tales como el Vector 4411, que es un polímero SIS lineal de bajo peso molecular con un contenido de estireno de 44 por ciento y virtualmente ningún dibloco. El índice de fusión de este polímero de acuerdo con ASTM 1238 usando 200°C y un peso de 5 kg es de 40 gramos/10 minutos lo que demuestra su peso molecular relativamente bajo. Otro polímero preferido es el Vector 4461 o 6241 que son polímeros SBS lineales que contienen 43% de estireno y virtualmente ningún dibloco. El índice de fusión de estos polímeros usando ASTM 1238 y una temperatura de 200°C y un peso de 5 kg es 23, lo que muestra que el polímero es de peso molecular relativamente bajo. Todos estos polímeros están disponibles en Dexco Polymers (ahora TRSC). Otros proveedores de polímeros SBC son Kraton Performance Polymers Inc. y EniChem Elastomers Americas Inc.

45

50

**[0018]** El copolímero de bloques estirénicos se mezcla con otro polímero olefínico tal como un copolímero de acetato de vinilo de etileno. Estos polímeros son bien conocidos y ampliamente utilizados como polímeros de base para adhesivos de fusión en caliente. Tienen niveles de acetato de vinilo tan bajos como 9% a tan altos como 40% o más en peso. También varían en índice de fusión (190°C/2,16 kg) de un número fraccionario de 500 a tan alto como 2500 gramos/10 min. Hay grados que son tan bajos en peso molecular que se caracterizan por su viscosidad de fusión en lugar de índice de fusión. Los grados de índice de fusión más altos son particularmente deseables en la presente invención, ya que ayudan a disminuir la viscosidad de los adhesivos terminados. Particularmente preferidos son los grados tales como Escorene AD2528, que tiene 27,6% de acetato de vinilo y una Viscosidad de Fusión (ASTM 3236) de 2,8 Pas (2800 cP) a 190°C (374°F). Estos polímeros están disponibles de DuPont Chemical, Celanese Corporation y ExxonMobil Chemical Co.

55

60

**[0019]** La presente invención también utiliza 2% a 30%, preferiblemente 2% a 20%, petrolato como un componente clave de la formulación. Los petrolatos son mezclas homogéneas de hidrocarburos no polares aceitosos y ceráceos

65

de cadena larga. Se consideran materiales semi-sólidos con consistencia de petrolato. Según el Índice Merck, (13<sup>a</sup> edición), petrolato es "mezcla purificada de hidrocarburos semisólidos, principalmente de la serie del metano de la fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ . En realidad, petrolato es un sistema coloidal de hidrocarburos sólidos de cadena no lineal e hidrocarburos líquidos de alto punto de ebullición, en los que la mayoría de los hidrocarburos líquidos se mantienen dentro de las micelas".

**[0020]** Los petrolatos tienen puntos de fusión de acuerdo con ASTM D-127 de entre 49°C (120°F) y 66°C (150°F). Pueden caracterizarse además por su consistencia según ASTM D-937 y viscosidad a 99°C (210°F) de acuerdo con ASTM D-445. Grados particularmente preferidos de petrolato son vendidos por Sonneborn Refined Products bajo el nombre comercial Protopet®. Un ejemplo es Yellow Protopet 2A® Petrolatum. Este grado tiene un punto de fusión (ASTM D-127) de 54/60°C (130/140°F), una consistencia (ASTM D-937) de 18/21 mm (180/210 decimilímetros) a 25°C (77°F) y una viscosidad (ASTM D-445) a 99°C (210°F) de 0,12cm<sup>2</sup>/s (67 SUS (12 cSt)).

**[0021]** En estas formulaciones el uso de petrolato proporciona varias ventajas sobre la adición de aceite mineral o ceras (parafina, microcristalinas o sintéticos). Incluyen una adherencia superficial disminuida sin pegajosidad en caliente afectada negativamente como sería el caso con el uso de aceite mineral. Además, su uso elimina la migración de aceite del adhesivo a la lámina, lo que puede provocar arrugas o fallas en el enlace. El petrolato aumenta el rendimiento de alta temperatura sin afectar la adhesión como lo haría una cera. El petrolato también da a la formulación una baja viscosidad que es necesaria para las bajas temperaturas de aplicación que se utilizan generalmente en este tipo de aplicación.

**[0022]** Otro atributo proporcionado por el petrolato es el flujo frío mejorado sobre el uso de aceite mineral. El producto H4124A en la Tabla 1 a continuación tiene un grado significativo de flujo frío a temperatura ambiente. El flujo frío es una propiedad de un material que fluye o fluencia muy lenta a temperaturas ambiente o ligeramente elevadas (por ejemplo, 38°C (100°F)). Este es un inconveniente significativo para una formulación adhesiva puesto que puede dar lugar a una resistencia de unión disminuida con el tiempo cuando el producto terminado se almacena en un almacén, por ejemplo. También hace problemático el empaquetado del propio adhesivo porque el adhesivo puede salir de su propio envase a lo largo del tiempo y limita severamente el tipo de embalaje que se puede utilizar. Mientras que H4124A funciona bien como un adhesivo de etiqueta de botella, tiene graves inconvenientes que limitan su uso, ya que tiene cierto grado de flujo frío. El Ejemplo 1 de la Tabla 1 siguiente es un producto similar pero no tiene el grado de flujo en frío que H4124A a través del uso de petrolato en lugar de aceite mineral en la fórmula.

**[0023]** Cualquier tipo de copolímero de bloque estirénico se puede utilizar en una fórmula adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención, y puede incorporarse en la composición en cantidades de 1% a 30% en peso, preferiblemente de 1% a 25% en peso, y más preferiblemente de 1% a 10% en peso. Entre los copolímeros de bloque estirénicos útiles son aquellos que tienen la estructura A-B, A-B-A, A-(B-A)<sub>n</sub>-B, o (A-B)<sub>n</sub>-Y en la que A comprende un bloque aromático de polivinilo que tiene una Tg superior a 80°C, B comprende un medio-bloque gomoso que tiene una Tg inferior a -10°C, y comprende un compuesto multivalente y n es un número entero de al menos 3. Ejemplos de estos últimos copolímeros de bloque usados convencionalmente en las composiciones adhesivas termofusibles son copolímeros de bloque estirénicos (SBc) e incluyen estireno butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-isopreno (SI), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-etileno-butileno-estireno SEBS), estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno propileno-estireno (SEPS), estireno-etileno propileno (SEP) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS o SIBS hidrogenado). El contenido total de estireno de los polímeros puede ser tanto como 51% en peso del polímero. En un copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno), el peso molecular preferido ( $M_w$ ) es de 50,000 a 120,000, y el contenido de estireno preferido es de 20 a 45% en peso. En un copolímero SIS (estireno-isopreno-estireno), el peso molecular preferido ( $M_w$ ) es de 100.000 a 200.000 y el contenido de estireno preferido es 14-35% en peso. La hidrogenación de los bloques centrales de butadieno produce bloques medianos de caucho que se convierten típicamente en bloques centrales de etileno-butileno. Dichos copolímeros de bloques están disponibles, por ejemplo, en Kraton Polymers, Polimeri Europa, Total Petrochemicals, Dexco y Kuraray. Copolímeros de multi-bloque o en bloque cónico (el tipo A-(B-A)<sub>n</sub>-B) están disponibles en Firestone. Las estructuras de copolímeros de bloques pueden contener cualquier monómero acrílico o fase acrílica en general, presentando un metacrilato de metilo de alta Tg, o teniendo un comportamiento elastomérico como acrilato de butilo. También, la fracción polimérica del adhesivo termofusible puede contener una o más fases, puede contener más de una estructura o puede contener otros polímeros como copolímeros de eteno, propeno u otro monómero olefínico, o copolimerización similar de monómeros acrílicos. Estos polímeros adicionales pueden ser homopolímeros, o copolímeros y pueden ser modificados potencialmente por cualquier modificación durante o después de la polimerización como injerto o escisión en cadena. También pueden emplearse mezclas de diversos polímeros siempre que la composición retenga las características de viscosidad deseadas y de aplicación a baja temperatura de la presente invención.

**[0024]** Las resinas de pegajosidad o agentes de pegajosidad que se utilizan en los adhesivos de fusión en caliente de la presente invención son las que extienden las propiedades adhesivas y mejoran la adhesión específica. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "resina de pegajosidad" o "agente de pegajosidad" incluye:

(a) Resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos de petróleo que tienen puntos de reblandecimiento de anillo y bola de 10°C a 160°C, según se determina por el método ASTM E28-58T, resultando estas últimas

resinas de la polimerización de monómeros que consisten principalmente en olefinas y diolefinas alifáticas y/o cicloalifáticas; también se incluyen las resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos hidrogenados; ejemplos de tales resinas comercialmente disponibles basadas en una fracción de olefina C5 de este tipo son resina de pegajosidad Piccotac 95 y Escorez 1310LC vendida por ExxonMobil Chemical Company;

(b) Resinas de hidrocarburos aromáticos de petróleo y sus derivados hidrogenados;

(c) Resinas hidrocarbonadas alifáticas/aromáticas derivadas del petróleo y sus derivados hidrogenados;

(d) Resinas cicloalifáticas modificadas aromáticas y sus derivados hidrogenados;

(e) Resinas de politerpeno que tienen un punto de fusión de 10°C a 140°C, las últimas resinas de politerpeno en general resultantes de la polimerización de hidrocarburos de terpeno, tales como el mono-terpeno conocido como pineno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts a temperaturas moderadamente bajas; También se incluyen las resinas de politerpeno hidrogenadas;

(f) Copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, por ejemplo estireno/terpeno,  $\alpha$ -metilo estireno/terpeno y vinilo tolueno/terpeno;

(g) Colofonia natural y modificada tal como, por ejemplo, colofonia de arma, colofonia de madera, colofonia de lejías celulósicas, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada;

(h) Esteres de glicerol y pentaeritritol de colofonia natural y modificada, tales como, por ejemplo, el éster de glicerol de colofonia de madera pálida, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia de madera pálida, éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, éster de pentaeritritol de colofonia de lejías celulósicas y éster de colofonia de pentaeritritol modificado fenólico;

(i) Resinas terpénicas modificadas con fenol tales como, por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación en un medio ácido de un terpeno y un fenol;

**[0025]** Las mezclas de dos o más de las resinas adherentes descritas anteriormente pueden resultar necesarias para algunas formulaciones. Aunque puede utilizarse un intervalo de 5% a 65% en peso de resina de pegajosidad, la cantidad preferida es de 20% a 50% en peso. Las resinas de plastificación que son útiles para la presente invención pueden incluir, posiblemente, resinas de pegajosidad polares, sin embargo, la elección de resinas de pegajosidad polares disponibles es limitada debido al hecho de que muchas de las resinas polares parecen sólo parcialmente compatibles con polímeros de poliolefina.

**[0026]** Como se señaló anteriormente, las resinas de pegajosidad que son útiles dentro del alcance de la presente invención comprenden de 5% a 65% en peso. Preferiblemente, las resinas de pegajosidad se pueden seleccionar de cualquiera de los tipos no polares, que están comercialmente disponibles. Las resinas preferidas son resinas de hidrocarburos alifáticos de petróleo, estando ejemplos de los cuales basados en olefinas C5, tales como Hercotac 1148 disponible de Hercules Corp. Los productos más preferidos son productos no polares que son dicitropentadieno hidrogenado (DCPD) o derivados modificados aromáticamente con puntos de ablandamiento por encima de 70°C. Ejemplos de tales resinas son Escorez 5400 y Escorez 5600 vendidas por ExxonMobil Chemical Company, y Sylvatac RE85 disponible de Arizona Chemical Co.

**[0027]** Un plastificante puede estar presente en la composición de la presente invención en cantidades de 0% a 10% en peso, preferiblemente de 0% a 5%, a fin de proporcionar control de la viscosidad deseada y para impartir flexibilidad. Un plastificante adecuado se puede seleccionar más del grupo que incluye los aceites plastificantes usuales, tales como aceite mineral, pero también oligómeros olefinicos y polímeros de bajo peso molecular, así como aceites vegetales y animales y derivados de tales aceites. Los aceites derivados del petróleo que se pueden emplear son materiales de alto punto de ebullición que contienen sólo una proporción menor de hidrocarburos aromáticos. A este respecto, los hidrocarburos aromáticos deben ser preferiblemente menores que 30% y más particularmente menos de 15% del aceite, como se mide por la fracción de átomos de carbono aromáticos. Más preferiblemente, el aceite puede ser esencialmente no aromático. Los oligómeros pueden ser polipropilenos, polibutenos, poliisoprenos hidrogenados o polibutadienos hidrogenados, que tienen un peso molecular medio entre 350 y 10.000. Los aceites vegetales y animales adecuados incluyen ésteres de glicerol de los ácidos grasos usuales y productos de polimerización de los mismos. Otros plastificantes útiles se pueden encontrar en las familias de dibenzoato convencional, fosfato, ésteres de ftalato, así como ésteres de mono- o poliglicoles. Ejemplos de tales plastificantes incluyen, pero no se limitan a dibenzoato de dipropilenglicol, tetrabenzoato de pentaeritritol, fosfato de 2-etilhexilo difenilo, 400-di-2-etilhexoato de polietilenglicol; ftalato de bencilo de butilo, ftalato de dibutilo y dioctilftalato. Los plastificantes que encuentran utilidad en la presente invención pueden ser cualquier número de plastificantes diferentes, pero los inventores han descubierto que el aceite mineral y los polibutenos líquidos que tienen un peso molecular medio inferior a 5.000 son particularmente ventajosos. Como se apreciará, se han usado típicamente plastificantes para reducir la viscosidad de la composición adhesiva global sin disminuir sustancialmente la resistencia adhesiva y/o la temperatura de servicio del adhesivo, así como extender el tiempo abierto y mejorar la flexibilidad del adhesivo.

**[0028]** Las ceras se pueden utilizar para reducir la viscosidad de fusión de la composición de adhesivo de fusión en caliente. Aunque pueden utilizarse en la composición de la presente invención cantidades que varían de 0% a 25% en peso, las cantidades preferidas están entre 0% y 10% en peso. Estas ceras también pueden influir en el tiempo de preparación y en el punto de reblandecimiento del adhesivo. Entre las ceras útiles se encuentran:

1. peso molecular bajo, es decir, peso molecular promedio en número (Mn) igual a 500 - 6.000, cera de polietileno que tiene un valor de dureza, según se determina por el método ASTM D-1321, de 0,1 a 120, que tiene un punto de reblandecimiento ASTM de 65°C a 140°C;

2. ceras de petróleo tales como cera de parafina que tiene un punto de fusión de 50°C a 80°C y cera microcristalina que tiene un punto de fusión de 55°C a 100°C, siendo estos últimos puntos de fusión determinados por el método ASTM D127-60;

3. ceras sintéticas fabricadas por polimerización de monóxido de carbono e hidrógeno, tales como la cera Fischer-Tropsch; y

4. ceras de poliolefina. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "cera de poliolefina" se refiere a aquellas entidades poliméricas o de cadena larga compuestas de unidades de monómero olefínico. Este tipo de material está comercialmente disponible bajo la denominación comercial "Epoleno". Los materiales que se prefieren para uso en la composición de la presente invención tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola desde 100°C hasta 170°C. Como se debe entender, cada uno de estos diluyentes de cera es sólido a temperatura ambiente.

**[0029]** Otras sustancias que incluyen animales, grasas y aceites de pescado y vegetales tales como sebo hidrogenado, manteca de cerdo, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino, aceite de menhadin, y el aceite de hígado de bacalao hidrogenados, y que son sólidos a temperatura ambiente en virtud de su hidrogenación, también se ha encontrado que son útiles con respecto al funcionamiento como un equivalente de diluyente de cera. Estos materiales hidrogenados se denominan a menudo en la industria adhesiva como "ceras animales o vegetales".

**[0030]** La presente invención puede incluir un estabilizador en una cantidad de 0% a 3% en peso. Preferiblemente se incorpora de 0,1% a 1% de un estabilizante en la composición. Los estabilizadores que son útiles en las composiciones adhesivas termofusibles de la presente invención se incorporan para ayudar a proteger los polímeros mencionados anteriormente, y por lo tanto el sistema adhesivo total, de los efectos de la degradación térmica y oxidativa que normalmente ocurren durante la fabricación y aplicación del adhesivo, así como en la exposición ordinaria del producto final al entorno ambiente. Entre los estabilizantes aplicables se incluyen fenoles impedidos de alto peso molecular y fenoles multifuncionales, tales como fenoles que contienen azufre y fósforo. Los fenoles impedidos son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden caracterizarse como compuestos fenólicos que también contienen radicales estéricamente voluminosos en estrecha proximidad al grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, los grupos de butilo terciarios generalmente se sustituyen en el anillo de benceno en al menos una de las ortoposiciones con respecto al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos, estéricamente voluminosos, en la proximidad del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y correspondientemente, su reactividad; este impedimento estérico proporciona así al compuesto fenólico sus propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen:

1,3,5-trimetilo-2,4,6-tris (3,5-di-terc-butilo-4-hidroxibencilo) benceno;  
 pentaeritritol tetraquis-3 (3,5 - di - terc - butilo - 4 - hidroxifenil) propionato;  
 N - octadecil - 3 (3,5 - di - terc - butilo - 4 - hidroxifenil) propionato;  
 4,4' - metilénbis (4 - metilo - 6 - terc - butilfenol);  
 2,6 - di - terc - butilfenol;  
 6-(4 - hidroxifenoxi)- 2,4 - bis (n - octiltio)- 1,3,5 - triazina;  
 2,3,6 - tris (4 - hidroxí - 3,5 - di - terc - butilo - fenoxi)- 1,3,5 - triazina;  
 Di - n - octadecil - 3,5 - di - terc - butilo - 4 - hidroxibencilfosfonato;  
 2-(n-octiltio) etil-3,5-di-terc-butilo-4-hidroxibenzoato; y  
 hexa - 3 (3,5 - di - tet - butilo - 4 - hidroxí - fenil) propionato de sorbitol.

**[0031]** Especialmente preferido como estabilizante es tetraquis-3 (3,5-di-terc-butilo-4-hidroxifenol) propionato de pentaeritritol.

**[0032]** El rendimiento de estos estabilizadores puede mejorarse adicionalmente utilizando, junto con ellos; (1) sinergistas

Tales como, por ejemplo, ésteres y fosfitos de tiodipropionato; Y (2) agentes quelantes y desactivadores metálicos como, por ejemplo, ácido etilendiamenotetraacético, sales de los mismos y disalicilalpropilendiimina.

**[0033]** Se debe entender que otros aditivos auxiliares opcionales en cantidades de 0% a 3% se pueden incorporar en la composición adhesiva de la presente invención con el fin de modificar propiedades físicas particulares. Estos pueden incluir, por ejemplo, materiales tales como colorantes inertes, por ejemplo dióxido de titanio, cargas, agentes fluorescentes, tensioactivos, otros tipos de polímeros. Las cargas típicas incluyen talco, carbonato cálcico, sílice arcillosa, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, alúmina, alúmina hidratada, microesferas de vidrio, microesferas cerámicas, microesferas termoplásticas, barita y harina de madera. Los tensioactivos son particularmente importantes en tejidos no tejidos higiénicos desechables porque pueden reducir drásticamente la tensión superficial, por ejemplo, del adhesivo aplicado a un núcleo de pañal, permitiendo de este modo un transporte

más rápido y la subsiguiente absorción de orina por el núcleo.

**[0034]** La composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención puede formularse utilizando cualquiera de las técnicas de mezcla conocidas en la técnica. Un ejemplo representativo del procedimiento de mezclado de la técnica anterior implica la colocación de todos los componentes, excepto los polímeros, en una caldera mezcladora con camisa equipada con un rotor, y después elevando la temperatura de la mezcla a un intervalo de 149°C (300°F) a 204°C (400°F) para fundir el contenido. Debe entenderse que la temperatura precisa a utilizar en esta etapa dependería de los puntos de fusión de los ingredientes particulares. Los polímeros se introducen posteriormente en la caldera bajo agitación y se permite que la mezcla continúe hasta que se forme una mezcla consistente y uniforme. El contenido del hervidor se protege con gas inerte tal como dióxido de carbono o nitrógeno durante todo el proceso de mezclado.

CIZALLAMIENTO ESTÁTICO A 38°C (100°F)

**[0035]** Pruebas de cizallamiento estático miden la capacidad del adhesivo para resistir una fuerza constante. Esta prueba imita la fuerza a la que se expone un adhesivo cuando una botella de plástico experimenta expansión debido a la presión creciente del líquido carbonatado a medida que aumenta la temperatura.

**[0036]** Cinco láminas comerciales diferentes usadas comúnmente en etiquetado de botellas se probaron en conjunto con tres formulaciones adhesivas. El ejemplo 1 es el adhesivo que contiene petrolato descrito en esta solicitud de patente. H4124A es un adhesivo termofusible sensible a la presión que se usa actualmente en aplicaciones de etiquetado de botellas de plástico. Está disponible en Bostik, Inc. El adhesivo sensible a la presión es un estándar comercial, típicamente visto en aplicaciones de etiquetado de botellas de plástico. **[0037]** Las muestras se colocaron en un incubador de laboratorio ajustado a 38°C (100°F) y 50% de humedad relativa y se mantuvo durante 15 min. Las muestras se fijaron en su lugar con una distancia de 3 pulgadas por encima del centro del enlace. Un peso de 500 gramos se unió tres pulgadas por debajo del centro de la unión. Los temporizadores se restablecieron a cero y se contaron hasta que el enlace falló completamente. Cuando se presentó un fallo, se observó un fallo cohesivo. Los datos representan 5 ensayos de cada sustrato de lámina. A continuación se presentan los resultados de la prueba de esfuerzo estático:

Tabla 1

Sustrato	Adhesivo	Tiempo medio (min)	Tiempo máximo (min)
Exxon Mobil 612/28 LLG	Ejemplo 1	316,7	332,3
AET B503/WTL II	Ejemplo 1	335,6	343,2
48 CTL/WTML (metalizado)	Ejemplo 1	339,7	345,2
75CTL/75CTL	Ejemplo 1	308,9	315,7
48CTL/WTL II	Ejemplo 1	335,1	367,6
Exxon Mobil 612/28 LLG	H4124A	54,3	58,4
AET B503/WTL II	H4124A	52,6	57,6
48 CTL/WTML (metalizado)	H4124A	50,2	53,1
75CTL/75CTL	H4124A	54,5	58,1
48CTL/WTL II	H4124A	51,9	55,5
Exxon Mobil 612/28 LLG	Competitivo	108,3	113,2
AET B503/WTL II	Competitivo	136,9	142,7
48 CTL/WTML (metalizado)	Competitivo	107,1	115,7
75CTL/75CTL	Competitivo	116,0	124,9
48CTL/WTL II	Competitivo	110,5	114,1

**[0038]** Los datos anteriores indican que el adhesivo que contiene petrolato claramente supera los adhesivos sensibles a la presión típica en términos de resistencia a la fluencia.

5 CIZALLA DINÁMICA

**[0039]** El cizallamiento dinámico representa la capacidad del adhesivo de adherirse a un sustrato.

10 **[0040]** Se ensayaron cinco láminas comerciales diferentes junto con tres formulaciones adhesivas, y los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación. El Ejemplo 1 de la Tabla 2 es el adhesivo que contiene petrolato descrito en esta solicitud de patente. H4124A es un adhesivo termofusible sensible a la presión que se usa actualmente en aplicaciones de etiquetado de botellas de plástico. Está disponible en Bostik, Inc. El adhesivo sensible a la presión es un estándar comercial, típicamente visto en aplicaciones de etiquetado de botellas de plástico.

15 **[0041]** Las muestras se colocaron en un laboratorio ambiente controlado, equipado con un medidor de tracción Instron y se mantuvo durante 15 min. El laboratorio de ambiente controlado se ajusta a 22°C (72°F) y 50% de humedad relativa. Las muestras se sujetaron en el probador de tracción Instron con una distancia de 3 pulgadas por encima y por debajo del centro del enlace. Cada muestra se evaluó con una velocidad de cruce de una pulgada por minuto usando una célula de carga de 23 kg (50 libras). Los datos representan 5 ensayos de cada sustrato de  
20 lámina. A continuación se presentan los resultados de las pruebas de cizallamiento dinámico:

Tabla 2

25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Sustrato	Adhesivo	Carga media (N (1bf))	Carga máxima (N (1bf))	Modo de fallo
Exxon Mobil 612/28 LLG	Ejemplo 1	58.565 (13.166)	62.524 (14.056)	Sustrato
AET B503/WTL II	Ejemplo 1	65.634 (14.755)	67.399 (15.152)	Sustrato
48CTL/WTML (metalizado)	Ejemplo 1	61.208 (13.760)	63.912 (14.368)	Sustrato
75CTL/75CTL	Ejemplo 1	58.463 13.143	63.258 (14.221)	Cohesivo
48CTL/WTL II	Ejemplo 1	62.008 (13.940)	65.318 (14.684)	Sustrato
Exxon Mobil 612/28 LLG	H4124A	45.274 (10.178)	46.119 (10.368)	Cohesivo
AET B503/WTL II	H4124A	48.085	52.715	Cohesivo
		(10.810)	11.851	
48CTL/WTML (metalizado)	H4124A	47.445 (10.666)	55.500 (12.477)	Cohesivo
75CTL/75CTL	H4124A	53.517 (12.031)	56.261 (12.648)	Cohesivo
48CTL/WTL II	H4124A	44.714 (10.052)	46.431 (10.438)	Cohesivo
Exxon Mobil 612/28 LLG	Competitivo	60.901 (13.691)	62.297 (14.005)	Sustrato
AET B503/WTL II	Competitivo	65.687 (14.767)	69.606 15.648	Sustrato
48CTL/WTML (metalizado)	Competitivo	60.322 (13.561)	70.264 (15.796)	Sustrato
75CTL/75CTL	Competitivo	65.856 (14.805)	67.773 (15.236)	Cohesivo
48CTL/WTL II	Competitivo	63.374 (14.247)	66.737 (15.003)	Sustrato

**[0042]** Estos datos indican que el adhesivo que contiene petrolato tiene al menos adhesión equivalente, y en algunos casos, mejorada a sustratos de lámina. Cuando se considera junto con los resultados de cizallamiento estático, el adhesivo que contiene petrolato ofrece una adhesión equivalente con una mejor resistencia a la fluencia.

5 DESCRIPCIÓN DE FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

**[0043]** Los intervalos de porcentaje en peso de los componentes de la composición adhesiva de esta invención se detallan a continuación:

10 **[0044]** Un adhesivo de fusión en caliente que comprende 1) 2% a 30% de un petrolato, 2) 1% a 30% de un copolímero de bloque estirénico, 3) 1% a 30% de un polímero de poliolefina, 4) 20% a 50% de un agente de pegajosidad o mezcla de agentes de pegajosidad, 5) 0% a 25% de una cera, 6) 0% y 3% de un antioxidante o estabilizador, y 7) 0% a 3% de aditivos (pigmentos, materiales de carga).

15 **[0045]** Los siguientes ejemplos específicos se dan para ilustrar adicionalmente la invención, y se hace referencia a los datos en la Tabla 3.

Tabla 3  
Ejemplos adhesivos de etiqueta de botella

5	Materia prima	Ejemplo 1	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3	Comparativo 4
	Yellow Protopet 2A	17	17	17		
10	Sylvatac RE85 Vector 4411 A (SIS, 44% de estireno, 40 MI)	50,8 8,5	50,8	50,8 8,5	50,8 8,5	50,8 8,5
15	Kraton 1165 (SIS, 30% de estireno, 8 MI)		8,5			
20	Vector 4461 (SBS, 43% de estireno, 23 MI) Escorene UL 8705 (28% VA, 800 MI)			14,4		
	Escorene AD2528 (28% VA, 2500 MI)	14,4	14,4		14,4	14,4
25	Epolene E-14E	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
	150 MP cera de parafina				17	
30	Nyplast 222B Irganox 1010	0,8	0,8	0,8	0,8	17 0,8
	Total	100	100	100	100	100
	Propiedades físicas					
35	Temperatura de transición vítrea (reología)	28°C				20,4°C
40	Módulos a 25°C (G')	8,9 x 10 <sup>6</sup>			6,8 x 10 <sup>7</sup>	4,8 x 10 <sup>6</sup>
	Temperatura de cruce	70°C			69°C	60°C
	Propiedades Físicas					
45	Punto de reblandecimiento	83°C (182°F)				
	Viscosidad a 300°F	0,5Pas (500cP)				
50	Viscosidad a 275°F	0,875Pas (875cP)				
	Viscosidad a 250°F	1,45Pas (1450cP)	2,4Pas (2400cP)	3Pas (3.000cP)	1,43Pas (1430cP)	2,175Pas (2175cP)
55	Viscosidad a 225°F	2,7Pas (2700 cP)				

[0046] Como se ha demostrado por los datos en la Tabla 3, el Ejemplo 1 cumple con todos los criterios requeridos por la presente invención para funcionar como un adhesivo de la etiqueta y es la realización preferida. El ejemplo 1 tiene una viscosidad baja (menos de 2Pas (2000CP) a 121°C (250°F)), una temperatura de reticulación mayor que 62°C, un módulo de menos de 1,0x10<sup>6</sup>Nm<sup>-2</sup> (1,0x10<sup>7</sup> dinas/cm<sup>2</sup>), y contiene un copolímero de bloques con un índice de fusión (IF) de más de 20 g/10 minutos.

[0047] El comparativo 1 tiene la misma formulación que en el Ejemplo 1 excepto que contiene un copolímero de bloque de SIS que tiene un índice de fusión de menos de 20 g/10 minutos. Kraton 1165 tiene un índice de fusión de 8g/10 minutos lo que resulta en una composición que tiene su viscosidad demasiado alta (2,4Pas (2400cP)).

65

- [0048]** El comparativo 2 tiene la misma formulación que en el Ejemplo 1 excepto que contiene Escorene UL 8705, que es un acetato de vinilo que tiene un índice de fusión de 800 g/10 minutos. Debido a índices de fusión más altos se correlaciona con mayor viscosidad, el comparativo 2 tiene una viscosidad demasiado alta (3Pas (3000CP)).
- 5 **[0049]** El comparativo 3 tiene la misma formulación que en el Ejemplo 1 excepto que contiene cera de parafina en lugar de petrolato. Esto resulta en la composición que tiene un módulo demasiado alto ( $6,8 \times 10^6 \text{Nm}^{-2}$  ( $6,8 \times 10^7$  dinas/cm<sup>2</sup>)). Como resultado, el comparativo 3 se establece demasiado rápido y tiene características de adhesión pobres.
- 10 **[0050]** El comparativo 4 tiene la misma formulación que en el Ejemplo 1 excepto que contiene aceite mineral en lugar de petrolato. Esto resulta en la composición que tiene una temperatura de cruce demasiado baja (60°C) y una viscosidad demasiado alta (2,175Pas (2175cP)). Como resultado, el comparativo 4 es demasiado blando y se establece demasiado lentamente.
- 15 **MATERIAS PRIMAS**
- [0051]** Yellow Protopet 2A es una petrolato disponible de Sonneborn Refined Products con un punto de fusión (ASTM D- 127) del 54/60°C (130/140°F).
- 20 **[0052]** Sylvatac RE85 es un éster de glicerol de colofonia de aceite de resina con un punto de ablandamiento de anillo y bola (ASTM E-28) de 85°C. Está disponible de Arizona Chemical Co.
- [0053]** Vector 4411A es un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno lineal con un contenido de estireno de 44 por ciento. Tiene esencialmente ningún dibloque y un índice de fluidez de fusión (IF) (ASTM 1238; 200°C/5 kg.) de 4 g/min (40dg/min). Está disponible de Dexco Polímeros LLP.
- 25 **[0054]** Escorene AD 2528 es un copolímero de acetato de vinilo de etileno con 28 por ciento de acetato de vinilo y un índice de fluidez (IF) (ASTM 1238; 200°C/5 kg) de 2500 disponible de ExxonMobil Chemical Co.
- 30 **[0055]** Epolene E-14E es un bajo peso molecular, de baja densidad, polietileno oxidado. Tiene un punto de ablandamiento de anillo y bola (ASTM E-28) de 104°C y una viscosidad Brookfield a 125°C de 0,375Pas (375cP).
- [0056]** Irganox 1010 es un antioxidante fenólico impedido disponible de BASF.
- 35 **[0057]** Nyplast 222B es un plastificante de aceite mineral, obtenido de Nanas EE.UU., Inc. Houston, TX.
- [0058]** Vector 4461 es un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno con un contenido de estireno de 43 por ciento. Tiene esencialmente ningún dibloque y un índice de fluidez (IF) (ASTM 1238; 200°C/5 kg.) de 2,3 g/min (23dg/min). Está disponible de Dexco Polymers LLP.
- 40 **[0059]** Escorene AD UL 8705 es un copolímero de acetato de vinilo de etileno con 28 por ciento de acetato de vinilo y un índice de fluidez (IF) (ASTM 1238; 200°C/5 kg) de 800 disponible de ExxonMobil Chemical Co.
- 45 **[0060]** Kraton 1165 es un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno con un contenido de estireno de 30 por ciento. Tiene esencialmente ningún dibloque y un índice de fluidez (IF) (ASTM 1238; 200°C/5 kg.) de 0,8 g/min (8DG/min).

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de adhesivo de fusión en caliente, que comprende:
  - 5           2% a 30% de un petrolato;
  - 1% a 30% de un copolímero de bloque estirénico;
  - 1% a 30% de un polímero de poliolefina;
  - 20% a 50% de un agente de pegajosidad o mezcla de agentes de pegajosidad;
  - 10          0% a 25% de una cera;
  - 0% a 3% de un antioxidante o estabilizador; y
  - 0% a 3% de aditivos auxiliares.
  
2. La composición de la reivindicación 1 en la que dicho copolímero de bloque estirénico se selecciona del grupo que consiste en estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), y estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS).
  
3. La composición de la reivindicación 1 en el que dicho polímero de poliolefina se selecciona del grupo que consiste en acetato de vinilo de etileno (EVA), copolímeros de propileno/etileno, copolímeros de etileno/alfa-olefina, copolímeros de bloque de olefina, copolímeros de acrilato de etileno n-butilo, y polietileno catalizado con metaloceno.
  
4. La composición de la reivindicación 1 en la que dicha cera se selecciona del grupo que consiste en cera de parafina, cera microcristalina, y cera sintética