(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 644 851**

(51) Int. Cl.:

B65D 21/02	(2006.01)
B32B 37/12	(2006.01)
B32B 37/18	(2006.01)
C09J 11/08	(2006.01)
C09J 153/02	(2006.01)
C09J 123/08	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2015** **PCT/US2015/010821**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015** **WO15106105**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015** **E 15701452 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 3092177**

(54) Título: **Composición adhesiva termofusible y espumada para unir conjuntos embalados de envases**

(30) Prioridad:

10.01.2014 US 201461925763 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2017

(73) Titular/es:

H.B. FULLER COMPANY (100.0%)
1200 Willow Lake Boulevard P.O. Box 64683
St. Paul, Minnesota 55164-0683

(72) Inventor/es:

BECKER, CHRISTIAN

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 644 851 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva termofusible y espumada para unir conjuntos embalados de envases

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un conjunto embalado de envases que comprende una pluralidad de envases, en donde los envases están unidos entre sí con una composición adhesiva termofusible y espumada. Además, la presente invención se refiere también al uso de una composición adhesiva termofusible y espumada para unir fardos de envases en conjuntos embalados.

Antecedentes de la invención

[0002] Las composiciones adhesivas termofusibles son bien conocidas en la técnica. Típicamente, dichos adhesivos termofusibles son sólidos a temperatura ambiente y se aplican a un sustrato cuando se funden, y, a continuación, se sitúan en contacto con un segundo sustrato. El adhesivo se enfría y se endurece para formar una unión entre los sustratos. Los adhesivos termofusibles están compuestos típicamente por al menos dos componentes: (a) un polímero; y (b) un agente de pegajosidad. Opcionalmente, pueden utilizarse además diversas cantidades de cera y plastificante. El polímero aporta a la formulación sus características de resistencia y adhesivas. Típicamente, se usa un polímero termoplástico. El polímero termoplástico se puede seleccionar de entre homopolímero, copolímeros (por ejemplo, interpolímeros, o copolímeros en bloque). El agente de pegajosidad permite que el polímero termoplástico sea más adhesivo mejorando la humectación durante la aplicación. Se añaden agentes de pegajosidad para aportar pegajosidad al adhesivo y también para reducir la viscosidad. En la mayoría de las formulaciones de adhesivos, la pegajosidad se requiere para permitir una correcta unión de los artículos antes de la solidificación del adhesivo termofusible. Una de las funciones del componente de cera es reducir la viscosidad del adhesivo termofusible. Una baja viscosidad ayuda a bajar las temperaturas de aplicación, a proporcionar un tratamiento más limpio y también una buena impregnación de los sustratos. Además, una baja viscosidad permite la licuefacción del adhesivo termofusible. Adicionalmente, debido a la presencia del componente de cera, el adhesivo termofusible cristaliza rápidamente, lo cual ayuda a que el material se endurezca o cure velozmente. Así, el componente de cera también controla el tiempo abierto y la velocidad de curado del sistema. El plastificante ayuda también a reducir la viscosidad y se puede usar adicionalmente para comunicar propiedades de pegajosidad permanentes al adhesivo termofusible.

[0003] En la técnica se conoce el uso de adhesivos termofusibles para unir envases en conjuntos embalados. Por ejemplo, los documentos WO 2013/004340 y WO 2013/004337 describen métodos para producir conjuntos embalados de envases, uniendo los envases entre sí con el uso de un adhesivo, tal como un adhesivo termofusible. Mediante la unión directa de envases, tales como botellas, usando un adhesivo, puede evitarse el derroche resultante de una envoltura retráctil con películas de LDPE en los conjuntos embalados de botellas. Esto también hace que se ahorren cantidades considerables de energía ya que, por ejemplo, la envoltura retráctil conlleva el desplazamiento de conjuntos embalados de seis unidades a través de un túnel de calentamiento el cual utiliza cantidades elevadas de energía. Además, son posibles una menor superficie ocupada de la línea de embalaje y mayores velocidades para la misma. Se mejora también el aspecto visual de los conjuntos embalados de seis unidades, ya que se evitan pliegues no deseables de la envoltura retráctil. Esto es altamente deseable, puesto que las empresas de llenado de bebidas son especialmente severas en relación con este tema. En general, puede evitarse todo embalaje secundario de conjuntos de envases, tales como cajas o fundas de cartón, aros o fundas de plástico, etcétera.

[0004] No obstante, cuando se usa un adhesivo, tal como un adhesivo termofusible, para unir directamente envases entre sí, es necesario proporcionar, por un lado, una unión fiable entre los envases. Por otro lado, se requiere también garantizar una fácil separación de los envases, de manera que un envase individual se pueda separar del conjunto embalado. En general, puede proporcionarse una unión fiable utilizando una fuerza adhesiva mayor, es decir, una unión más fuerte. Por contraposición, la separación fácil puede garantizarse aplicando una fuerza adhesiva menor. Así, la provisión simultánea de una unión fiable y una fácil separación representa objetivos en conflicto. Por lo tanto, sigue existiendo en la técnica una necesidad de envases unidos de manera fiable entre sí en conjuntos embalados, pero que al mismo tiempo sean fácilmente separables unos de los otros.

Sumario de la invención

[0005] Es un objetivo de la presente invención proporcionar un conjunto embalado de envases que comprende una pluralidad de envases unidos de manera fiable entre sí usando un adhesivo, pero que al mismo tiempo son fácilmente separables unos con respecto a otros. Es además un objetivo de la presente invención garantizar una unión fiable entre los envases y una separación sencilla incluso cuando el adhesivo se aplica a los envases en condiciones frías y/o de humedad. Es un objetivo adicional de la invención reducir o evitar el escurrimiento de un adhesivo después de su aplicación a un envase antes de la unión. Todavía otro objetivo de la invención es proporcionar un adhesivo con un llenado mejorado de los intersticios. El llenado mejorado de los intersticios posibilita que el adhesivo presente una unión mejorada a superficies desiguales. Estas propiedades son particularmente importantes para el uso de composiciones

adhesivas termofusibles en la producción de conjuntos embalados de envases, tales como botellas, en donde varias botellas se encolan entre sí con un adhesivo termofusible para formar un fardo, por ejemplo, un conjunto embalado de seis unidades.

[0006] Los presentes inventores han observado sorprendentemente que los anteriores objetivos se pueden alcanzar cuando una composición adhesiva termofusible aplicada en forma de una espuma se utiliza para unir los envases. Así, la presente invención se refiere a un conjunto embalado de envases que comprende una pluralidad de envases, en donde los envases se unen entre sí con una composición adhesiva termofusible y espumada. En una realización preferida, los envases son botellas o latas. Los materiales adecuados de los envases incluyen, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET), poliolefinas, vidrio y metal. Los envases pueden ser de cualquier tamaño, incluyendo, aunque sin carácter limitativo, 500 mililitros (ml), 591 ml, 1,0 litro, 1,5 litro, etcétera. En una realización más preferida, los envases incluyen botellas de PET, que tienen preferentemente un tamaño de aproximadamente 1,5 litro.

[0007] En principio, cualquier composición adhesiva termofusible es espumable y es adecuada, por lo tanto, de acuerdo con la invención. En realizaciones preferidas, la composición adhesiva termofusible comprende: a) por lo menos un polímero; y b) por lo menos una resina de pegajosidad. Opcionalmente, también pueden incluirse, según se desee, cantidades diversas de cera y plastificante.

[0008] De acuerdo con la invención pueden utilizarse composiciones adhesivas termofusibles con un amplio intervalo de viscosidad. Una persona versada en la materia podrá ajustar la temperatura de aplicación, según se requiera, en función de la viscosidad de una composición adhesiva termofusible seleccionada. Por lo tanto, en una realización preferida, la composición adhesiva termofusible tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 13.000 mPa·s.

[0009] Tal como ha indicado anteriormente, la composición adhesiva termofusible comprende típicamente por lo menos un polímero, especialmente un polímero termoplástico. En una realización preferida, el por lo menos un polímero comprende por lo menos un copolímero en bloque. Más preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque se incluye en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25% en peso, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible, incluso más preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 20% en peso.

[0010] En otra realización preferida de la invención, la composición adhesiva termofusible aplicada en forma de una espuma comprende:

a) de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) menos del 10 por ciento en peso de por lo menos una cera;

en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos el 85 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0011] Además, se prefiere, según la invención, seleccionar el por lo menos un copolímero en bloque de entre por lo menos uno de un copolímero en bloque, estirénico dibloque, o un copolímero en bloque, estirénico tribloque, más preferentemente estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS).

[0012] La presente invención se refiere también al uso de una composición adhesiva termofusible y espumada para unir fardos de envases en conjuntos embalados. La composición adhesiva termofusible se espuma preferentemente al aplicarse con aire o un gas inerte, más preferentemente con nitrógeno. Además, la composición adhesiva termofusible se espuma al aplicarse, para lograr una reducción de la densidad de preferentemente el 25 al 50 por ciento, más preferentemente del 30 al 40 por ciento, en comparación con la composición adhesiva termofusible aplicada sin espumación. Adicionalmente, la composición adhesiva termofusible, en realizaciones preferidas, se espuma al aplicarse, para lograr una densidad de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,8 gramos (g)/mililitro (ml), más preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,7 g/ml. Los equipos para espumación y aplicación de composiciones adhesivas termofusibles son conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente.

[0013] En una realización preferida, la composición adhesiva termofusible y espumada se aplica directamente en los envases, tales como botellas o latas. Preferentemente, para la unión se aplican de 50 mg a 300 mg de composición adhesiva termofusible y espumada a una superficie de un envase. Además, en algunas realizaciones, la composición adhesiva termofusible se puede aplicar a envases húmedos. De manera adicional o alternativa, la composición adhesiva

termofusible en forma de espuma se puede aplicar a envases fríos, por ejemplo, con una temperatura de 10 ºC o inferior, preferentemente con una temperatura de 6 ºC o inferior.

[0014] Tal como se ha indicado anteriormente, en principio puede utilizarse cualquier adhesivo termofusible de acuerdo con la invención proporcionando una espuma del mismo. En realizaciones preferidas, la composición adhesiva termofusible usada para proporcionar la espuma es tal como se define en realizaciones preferidas que se describen en la presente.

[0015] Otras realizaciones preferidas de la presente invención se definen mediante la combinación de las realizaciones antes descritas con las características de las reivindicaciones dependientes que se proporcionan en la presente, y que se exponen posteriormente de forma detallada.

[0016] El uso de un adhesivo termofusible y espumado para unir envases en conjuntos embalados, por un lado proporciona una unión fiable entre los envases. Además, la espumación del adhesivo termofusible evita el escurrimiento de la masa fundida en caliente sobre el envase después de su aplicación. Por otro lado, sorprendentemente el uso de una composición adhesiva termofusible y espumada proporciona simultáneamente una fácil separación de los envases, tales como botellas, por ejemplo, cuando estas últimas son sacadas por el consumidor a la hora de tomas las bebidas.

Descripción detallada de la invención

[0017] En general, los adhesivos termofusibles son composiciones termoplásticas que se aplican en una forma fundida o con capacidad de fluir. Para muchas aplicaciones, los adhesivos termofusibles se utilizan para unir dos o más sustratos mientras el adhesivo está suficientemente fundido. En otros casos, el adhesivo se puede aplicar a un único sustrato y se enfría. Posteriormente, el adhesivo se une a un segundo sustrato o superficie con reactivación con calor. A efectos de la invención, “adhesivo termofusible” se refiere a todas estas composiciones adhesivas.

[0018] En el contexto de la presente invención se usan las siguientes abreviaturas y definiciones.

[0019] El artículo indefinido “un” o “una” significa una o más de las clases designadas por el término que sucede a dicho artículo. Por ejemplo, “una forma en partículas” abarca una o más formas en partículas.

[0020] El término “aproximadamente”, en el contexto de la presente solicitud, significa un valor dentro del 15% (± 15%) del valor expresado inmediatamente después del término “aproximadamente”, de manera que cualquier valor numérico dentro de este intervalo incluye el valor igual al límite superior (es decir, + 15%) y el valor igual al límite inferior (es decir, - 15%) de este intervalo. Por ejemplo, la expresión “aproximadamente 100” abarca cualquier valor numérico que esté entre 85 y 115, incluyendo 85 y 115 (con la excepción de “aproximadamente el 100%”, que tiene siempre un límite superior de 100%). Otra de las excepciones es la expresión “aproximadamente 0” o “aproximadamente el 0%”, que tiene siempre un límite inferior de 0 ó 0%. En un aspecto preferido, “aproximadamente” significa +10%, incluso más preferentemente +5%, incluso más preferentemente +1% o inferior al ±1%.

[0021] La cantidad de un componente específico, el cual se incluye en la composición adhesiva termofusible, se puede definir como el peso por porcentaje en peso según define la siguiente relación: % en peso = (g de componente específico) / (g de composición que comprende componentes específicos). Por ejemplo, cuando se usan 2,5 g de cera en 100 g de un adhesivo termofusible, esto da como resultado una relación del 2,5% en peso (2,5/100) de cera.

[0022] A efectos de la presente invención, la expresión “masa fundida en caliente”, “composición termofusible” o “composición adhesiva termofusible” se refiere a un producto exento de disolventes que es sustancialmente sólido a temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura entre aproximadamente 20 ºC y aproximadamente 25 ºC. Cuando se calienta, la masa fundida en caliente se hace pegajosa y preferentemente líquida (se funde) y puede aplicarse, por ejemplo, a un sustrato para proporcionar una superficie adhesiva.

[0023] La expresión “espumada” o “espuma” se refiere, de acuerdo con la invención, a materiales que incluyen burbujas de gas, tal como aire o un gas inerte, tal como nitrógeno, en una composición adhesiva termofusible líquida o solidificada. Las burbujas de gas pueden incluir celdas de gas abiertas o celdas de gas cerradas. Los adhesivos termofusibles y espumados se pueden generar mecánicamente, es decir, usando equipos disponibles comercialmente, mediante el contacto de un flujo de adhesivo termofusible licuado con un flujo de gas bajo presión. En una de las realizaciones, el gas, tal como aire o un gas inerte, tal como nitrógeno, se materializa en el adhesivo mediante dos bombas de engranajes que funcionan con velocidades mutuamente diferentes. Alternativamente, pueden generarse adhesivos termofusibles espumados químicamente, es decir, mediante el uso de agentes de soplado químicos o alternativamente agua.

[0024] Según la invención, se usan composiciones adhesivas termofusibles y espumadas para unir envases, basados en, por ejemplo, PET, poliolefinas, vidrio o metal, a partir de lo cual se realizan típicamente botellas o latas, en conjuntos embalados. Los envases pueden ser de cualquier tamaño, incluyendo, aunque sin carácter limitativo, 500 ml, 591 ml,

1,0 litro, 1,5 litro, etcétera. En una realización preferida, los envases son botellas de PET, por ejemplo, con un tamaño de 1,5 litro.

[0025] Las composiciones adhesivas termofusibles y espumadas son particularmente adecuadas para unir fardos de envases, tales como botellas o latas, en conjuntos embalados, preferentemente conjuntos embalados de seis unidades. Se describen métodos para producir dichos conjuntos embalados o fardos con el uso de adhesivos, por ejemplo, en las solicitudes de patente internacionales WO 2013/004337 A1, WO 2013/004339 A1, WO 2013/004340 A1, y WO 2013/004341 A1, incorporadas todas ellas a la presente a título de referencia. La composición adhesiva termofusible y espumada se puede aplicar directamente en los envases o botellas, en láminas de refuerzo entre dos grupos de envases, o en los dos lugares, y permite separar los envases de grupos de una manera no destructiva, por ejemplo, cuando el consumidor saca botellas o latas a la hora de tomar una bebida.

[0026] Por ejemplo, el uso de una composición adhesiva termofusible y espumada para encolar dos botellas entre sí en un procedimiento típico conlleva que el adhesivo fundido con una temperatura de aproximadamente 160 ºC a aproximadamente 200 ºC se dispare rápidamente con un aplicador permitiendo la aplicación de la masa fundida en caliente, en forma de una espuma, sobre por lo menos una botella, por ejemplo, sobre lados opuestos de dos botellas erguidas (un disparo ocupa aproximadamente de 50 a 100 milisegundos (ms)), por ejemplo, en la parte inferior por debajo de la etiqueta y otro en la parte superior en un punto en el que las dos botellas se tocan entre sí; después de aproximadamente 2 segundos, las botellas se combinan y se presionan conjuntamente durante aproximadamente unos pocos segundos, tal como 5 segundos. Un dispositivo aplicador adecuado incluye, por ejemplo, una unidad de fusión en caliente Compact Air de BIT Nederland BV.

[0027] El patrón de aplicación en particular se puede variar según se desee. Por ejemplo, se puede prever la omisión de uno o más puntos de adhesivo para liberar mejor las botellas del conjunto embalado, o más puntos de adhesivo para botellas grandes y pesadas.

[0028] Además, la composición adhesiva se puede variar para ajustar propiedades, tales como fuerza de separación y resistencia de unión.

[0029] Típicamente, la cantidad de adhesivo usada por disparo varía desde aproximadamente 20 a aproximadamente 300 mg/disparo, habitualmente de aproximadamente 60 mg a aproximadamente 300 mg/disparo, tal como se aproximadamente 60 mg a aproximadamente 150 mg/disparo. Puesto que un proceso de este tipo es dinámico, los tiempos y las cantidades pueden variar en función del tamaño y del material de los envases, tales como botellas o latas, y en función de la facilidad de separación requerida de las botellas al ser usadas por el cliente. En una de las realizaciones, el adhesivo termofusible y espumado se aplica a los envases para proporcionar una fuerza de separación de aproximadamente 200 N o inferior, tal como de aproximadamente 75 N a aproximadamente 200 N, por ejemplo, de aproximadamente 95 N a aproximadamente 190 N.

[0030] Se pueden construir de manera similar conjuntos embalados de seis unidades u otros tamaños deseados de conjunto embalado, por ejemplo, encolando entre sí pares de botellas unidas, o uniendo botellas a láminas de refuerzo entre dos grupos de botellas o envases, según se describe en las solicitudes de patente internacionales antes mencionadas.

[0031] Los adhesivos termofusibles y espumados presentan una buena resistencia a bajas temperaturas (con vistas a su refrigeración) y a altas temperaturas (de cara a su transporte), y son capaces de permanecer unidos cuando se exponen a agua condensada en la superficie de la botella. Además, las composiciones adhesivas espumadas son suficientemente flexibles para permitir la dilatación de la botella durante el calentamiento cuando se llenan con agua carbonatada o refrescos y se encolan entre sí a una baja temperatura, tal como 3 ºC, y se produce una dilatación de las botellas cuando las mismas se calientan hasta la temperatura ambiente. Por ejemplo, la dilatación de las botellas de PET llenadas a baja temperatura puede dar como resultado una extensión en el intervalo de 1 a 5 mm, y el adhesivo termofusible y espumado de la invención permite este tipo de fuerza y mantiene la unión firme.

[0032] De acuerdo con la presente invención, la composición adhesiva termofusible a utilizar para la espumación no está limitada de manera específica. Por el contrario, en principio se puede espumar cualquier adhesivo termofusible y el mismo, por lo tanto, puede proporcionar las ventajas que se obtienen, según la invención, mediante la espumación. En una de las realizaciones, el adhesivo termofusible es un adhesivo Liquamelt™ disponible HB Fuller Company (Saint Paul, Minnesota). En otra de las realizaciones, el adhesivo termofusible es un adhesivo sensible a la presión. Con adhesivo sensible a la presión, se pretende significar que, cuando se enfría a temperatura ambiente, el adhesivo termofusible es pegajoso al tacto. Típicamente, dichas composiciones adhesivas termofusibles convencionales comprenden (a) por lo menos un polímero; y (b) por lo menos un agente de pegajosidad.

[0033] Las composiciones adhesivas termofusibles adecuadas pueden comprender el por lo menos un polímero en una cantidad del 15 al 85 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva termofusible. Más preferentemente, el por lo menos un polímero está comprendido en la composición adhesiva termofusible en una

cantidad del 20 al 65 por ciento en peso. El por lo menos un polímero no está limitado específicamente con respecto al polímero que se utilice. Por el contrario, en principio cualquier polímero que pueda usarse en composiciones termofusibles es adecuado de acuerdo con la presente invención. Esto hace referencia a polímeros termoplásticos seleccionados, por ejemplo, de homo- y co-polímeros de etileno y propileno y mezclas de los mismos. Son ejemplos son copolímeros de etileno con acetato de vinilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, buteno, octano, ácido acrílico y ácido metacrílico. Son también útiles las poli-α-olefinas amorfas, tales como propileno atáctico, y copolímeros de propileno con etileno, buteno, hexeno y octeno. Otros polímeros útiles incluyen polímeros con una polidispersidad (Mw/Mn) inferior a aproximadamente 5, en un aspecto preferido inferior a aproximadamente 3 (por ejemplo, aquellos fabricados con catalizadores de un único centro activo (por ejemplo, catalizador metalocénico)). Dichos polímeros incluyen homopolímeros y copolímeros basados o bien en etileno o bien en propileno. Además, se pueden utilizar interpolímeros de etileno/α-olefina o copolímeros en bloque según se describe de forma más detallada posteriormente en relación con una realización preferida ilustrativa. Además, también pueden usarse versiones funcionalizadas de cualquiera de los polímeros enumerados, tales como, por ejemplo, aquellos funcionalizados con anhídrido maleico.

[0034] En una de las realizaciones, el por lo menos un polímero comprende por lo menos un copolímero en bloque, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso, tal como en una cantidad de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 15% en peso, basándose en el peso total de la composición adhesiva termofusible. El por lo menos un copolímero en bloque se puede seleccionar, por ejemplo, de por lo menos uno de un copolímero en bloque, estirénico dibloque, o un copolímero en bloque, estirénico tribloque, o una combinación de los dos (en ocasiones, un copolímero en bloque, estirénico tribloque, incluye un porcentaje de dibloque), tal como estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS). Posteriormente se describen ejemplos específicos de copolímeros en bloque adecuados en relación con una realización preferida ilustrativa.

[0035] La composición adhesiva termofusible puede comprender además por lo menos un agente de pegajosidad, por ejemplo, en una cantidad del 5 al 60% en peso, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible, más preferentemente del 20 al 60% en peso. El tipo de agente de pegajosidad que se utiliza no está limitado de forma específica. Por el contrario, de acuerdo con la presente invención puede usarse cualquier agente de pegajosidad que, en principio, pueda utilizarse en composiciones adhesivas termofusibles. Los agentes de pegajosidad útiles incluyen, por ejemplo, colofonias naturales y modificadas, tales como colofonia de miera, colofonia de madera, colofonia *tall oil*, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada; ésteres de colofonia, tales como ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas incluyendo, por ejemplo, ésteres de glicerol de colofonia de madera, clara, ésteres de glicerol de colofonia hidrogenada, ésteres de glicerol de colofonia polimerizada, ésteres de pentaeritritol de colofonia hidrogenada y ésteres de pentaeritritol fenólico-modificados de colofonia; terpeno modificado fenólico, resina de alfa metil estireno y sus derivados hidrogenados incluyendo, por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación en un medio ácido, de un terpeno bicíclico y un fenol; resinas de hidrocarburos alifáticos de petróleo con un punto de reblandecimiento anillo y bola de aproximadamente 70 ºC a 135 ºC; siendo estas últimas resinas el resultado de la polimerización de monómeros consistentes principalmente en olefinas y diolefinas; incluyendo resinas hidrogenadas de hidrocarburos alifáticos del petróleo; resinas de hidrocarburos aromáticos del petróleo, y resinas mixtas de hidrocarburos parafínicos aromáticos y alifáticos y sus derivados hidrogenados; resinas de hidrocarburos alicíclicos modificados aromáticos del petróleo y sus derivados hidrogenados; resinas de hidrocarburos alicíclicos del petróleo y sus derivados hidrogenados; ácido poliláctico de bajo peso molecular; y combinaciones de los mismos.

[0036] La composición adhesiva termofusible puede comprender además por lo menos una cera, por ejemplo, en una cantidad del 1 al 40% en peso, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible. Por ejemplo, la por lo menos una cera se puede incluir en una cantidad del 1 al 25% en peso, o incluso en una cantidad del 1 al 10% en peso. Las ceras útiles incluyen, por ejemplo, ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras Fischer-Tropsch, ceras Fischer-Tropsch oxidadas, polietileno y subproductos de polietileno en donde M_w es inferior a 3.000, ceras de propileno y sus versiones funcionalizadas. Ceras funcionalizadas adicionales incluyen ceras tales como ceras de hidroxi-estearamida y de amidas grasas. Son también adecuados los interpolímeros de alfa-olefina/etileno de peso molecular ultra-bajo, preparados usando un catalizador de geometría restringida (por ejemplo, metaloceno), a los que se puede hacer referencia como ceras homogéneas.

[0037] Las composiciones adhesivas termofusibles útiles pueden estar libres de plastificante. Alternativamente, las composiciones adhesivas termofusibles útiles también pueden incluir opcionalmente un plastificante. Si se desea, el plastificante se puede incluir en cantidades, por ejemplo, de hasta el 60 por ciento en peso, o alternativamente hasta el 35 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible. Ejemplos de plastificantes adecuados incluyen, por ejemplo, aceites, tales como aceites de procesos parafínicos.

[0038] La composición adhesiva termofusible adecuada según la presente invención puede incluir otros aditivos usados comúnmente en adhesivos termofusibles. Por ejemplo, pueden adicionarse componentes para modificar la pegajosidad, el color, el olor, etcétera, de un adhesivo termofusible. En las formulaciones también pueden incluirse aditivos tales como antioxidantes, por ejemplo, fenólicos impedidos (por ejemplo, Irganox® 1010, Irganox® 1076, todo de BASF, o Vulkanox BHT, Lanxess), fosfitos (por ejemplo, Irgafos® 168, BASF), Evernox® 10, Irganox® PS800 de BASF, o

cualesquiera mezclas de los mismos, aditivos antibloqueo, pigmentos y sustancias de carga. En general se prefiere que los aditivos sean relativamente inertes y que tengan efectos insignificantes sobre las propiedades a las que contribuyen el por lo menos un polímero, el agente de pegajosidad y la cera.

[0039] Los aditivos pueden usarse en general en cantidades pequeñas, típicamente inferiores al 10% en peso, preferentemente inferiores o hasta el 5% en peso, o incluso hasta el 3% en peso. Típicamente hay presencia de uno o más antioxidantes en una cantidad inferior al 2% en peso, preferentemente inferior al 1% en peso. Se prefieren combinaciones de por lo menos 2 antioxidantes diferentes, prefiriéndose particularmente tres antioxidantes diferentes combinados, para comunicar estabilidad en el color. Los antioxidantes son ingredientes específicamente preferidos para garantizar la estabilidad térmica de los adhesivos a temperaturas elevadas de aplicación de por lo menos aproximadamente 190 ºC, para evitar cambios de color, tales como un amarilleo, cuya evitación se desea típicamente por motivos estéticos.

[0040] La composición adhesiva termofusible útil según la presente invención puede tener, en algunas realizaciones, una viscosidad Brookfield, a 190 ºC, de, por ejemplo, 200 a 3.000 mPas.

[0041] Aunque la presente invención se puede poner en práctica espumando cualquier adhesivo termofusible, a continuación se describe detalladamente un adhesivo termofusible más específico utilizado para la espumación de acuerdo con la invención. No obstante, debe indicarse que la presente invención no se limita a las composiciones adhesivas termofusibles preferidas que se describen a continuación.

Descripción detallada de una composición adhesiva termofusible preferida

[0042] En una realización preferida e ilustrativa, una composición adhesiva termofusible adecuada, utilizada en forma de una espuma, según la presente invención, comprende:

a) de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 60 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) menos de un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera;

en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

Interpolímeros

[0043] La composición adhesiva termofusible según la realización preferida ilustrativa comprende por lo menos un interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina el cual es un interpolímero de etileno y por lo menos una alfa-olefina C_3-C_{10}. El término “interpolímero” se usa en la presente para indicar un copolímero, o un terpolímero, o un polímero de orden superior. Es decir, se polimeriza al menos otro comonómero con etileno para realizar el interpolímero.

[0044] Los interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina difieren de las poliolefinas amorfas también descritas como polialfaolefinas amorfas (APAO), con respecto a la homogeneidad, la distribución del peso molecular (M_w/M_n), así como el contenido de comonómeros (alfa-olefina). Las poliolefinas amorfas son homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de alfaolefinas C_2-C_8 que se polimerizan típicamente por medio de procesos que utilizan catalizadores Ziegler-Natta, dando como resultado una distribución relativamente amplia del peso molecular, típicamente mayor de 4. Por contraposición, los interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina en la composición adhesiva según la realización preferida ilustrativa, se caracterizan por tener una distribución estrecha del peso molecular. El etileno/alfa-olefinas homogéneos tienen una M_w/M_n inferior a 4, preferentemente inferior a 3, más preferentemente de 1,5 a 2,5, incluso más preferentemente de 1,8 a 2,2, y, con la mayor preferencia, aproximadamente 2,0. El etileno/alfa-olefinas homogéneos útiles en la realización preferida ilustrativa se pueden producir mediante el uso de catálisis con geometría restringida (por ejemplo, catálisis metalocénica), o alternativamente mediante cualquier otro catalizador que dé como resultado la distribución de peso molecular deseada. Además, mientras que las poliolefinas amorfas producidas a partir de catálisis Ziegler-Natta típicamente tienen un contenido de alfa-olefina mayor del 50% en peso, los interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina útiles en la realización preferida ilustrativa son predominantemente etileno, presentando un contenido de etileno mayor que el contenido de comonómeros.

[0045] Cabe indicar también que los interpolímeros sustancialmente lineales útiles en la realización preferida ilustrativa difieren del polietileno de baja densidad preparado en un proceso de alta presión. En uno de los aspectos, mientras que el polietileno de baja densidad es un homopolímero de etileno que tiene una densidad de aproximadamente 0,900 a

aproximadamente 0,935 g/cm^3, los interpolímeros homogéneos lineales y sustancialmente lineales útiles en la realización preferida ilustrativa requieren, típicamente, la presencia de un comonómero para reducir la densidad.

[0046] El interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina utilizable en la realización preferida ilustrativa es un interpolímero de etileno/alfa-olefina homogéneo lineal o sustancialmente lineal. Con el término "homogéneo" se pretende significar que todo comonómero está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero dada, y sustancialmente todas las moléculas del interpolímero presentan la misma relación de etileno/comonómero dentro de ese interpolímero. El pico de fusión de los polímeros homogéneos lineales y sustancialmente lineales de etileno, según se obtiene usando calorimetría diferencial de barrido, se ensanchará a medida que se reduce la densidad y/o a medida que se reduce el peso molecular promedio en número. No obstante, a diferencia de los polímeros heterogéneos, cuando un polímero homogéneo, preparado en un proceso de polimerización en solución, tiene un pico de fusión mayor de 115 ºC (tal como el caso de los polímeros que tienen una densidad mayor de aproximadamente 0,940 g/cm^3), el mismo no presenta adicionalmente un pico de fusión distinto de menor temperatura.

[0047] Los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales son interpolímeros homogéneos que presentan típicamente una ramificación de cadenas largas. Las ramas de cadena larga de interpolímeros de etileno sustancialmente lineales presentan típicamente la misma distribución de comonómeros que el esqueleto del interpolímero, y pueden tener una longitud que puede ser de hasta aproximadamente igual a la del esqueleto del interpolímero. Cuando se utiliza un interpolímero sustancialmente lineal de etileno/alfa-olefina en la práctica de la realización preferida ilustrativa, dicho interpolímero se caracterizará por tener un esqueleto de interpolímero sustituido con de 0,01 a 3 ramas de cadena larga por cada 1.000 carbonos. En la técnica se conocen métodos para determinar la cantidad de ramificación de cadenas largas presente, de forma tanto cualitativa como cuantitativa.

[0048] El interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina es un interpolímero de etileno con por lo menos un comonómero seleccionado del grupo consistente en alfa-olefinas C_3-C_{10}. Las alfa-olefinas C_3-C_{10} ejemplificativas incluyen propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las alfa-olefinas preferidas incluyen 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno, más preferentemente 1-hexeno y 1-octeno, particularmente 1-octeno.

[0049] El peso molecular del interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina se seleccionará basándose en los atributos deseados del rendimiento de la formulación adhesiva. Típicamente, el interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina tendrá un peso molecular promedio en número de por lo menos 800 gramos/mol, preferentemente por lo menos 1.300 y no superior a 100.000 g/mol. Se considera que los interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina de peso molecular ultra-bajo tienen un peso molecular promedio en número inferior a aproximadamente 12.000 g/mol, típicamente de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 12.000 g/mol.

[0050] En la composición de la realización preferida ilustrativa, se prefiere en particular usar por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y 1-octeno, preferentemente con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 9.000 a aproximadamente 12.000 g/mol.

[0051] Las composiciones adhesivas termofusibles de la realización preferida ilustrativa pueden incluir interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina que tienen típicamente un índice de fusión o índice de fluidez superior a aproximadamente 0,1 g/10 min, más típicamente superior a aproximadamente 5 g/10 min, preferentemente superior a aproximadamente 30 g/10 min, más preferentemente superior a aproximadamente 50 g/10 min, incluso más preferentemente superior a aproximadamente 100 g/10 min, incluso más preferentemente superior a aproximadamente 200 g/10 min, y preferentemente el índice de fusión va de aproximadamente 300 g/10 min a aproximadamente 1.500 g/10 min y, con la mayor preferencia, el índice de fusión va de aproximadamente 500 g/10 min a aproximadamente 1.000 g/10 min. Además, en algunos casos, el índice de fusión puede llegar a un valor de hasta 4.000 g/10 min. Los índices de Fusión (fluidez) según se describe en la presente se determinan mediante el procedimiento de ASTM-D-1238, 190 ºC, 2,16 kg de carga, si no se menciona explícitamente lo contrario.

[0052] El índice de fusión está relacionado inversamente con la viscosidad en fusión. La viscosidad, a 190 ºC, de los adhesivos termofusibles de la realización preferida ilustrativa va de aproximadamente 7.000 mPa·s (cP) a aproximadamente 12.000 mPa·s (cP), preferentemente de aproximadamente 8.000 mPa·s (cP) a aproximadamente 11.000 mPa·s (cP), y, más preferentemente, de aproximadamente 8.500 mPa·s (cP) a aproximadamente 10.000 mPa·s (cP). Las viscosidades según se describen en la presente se determinan con un viscosímetro Brookfield convencional, husillo 27, a la temperatura dada, si no se menciona explícitamente lo contrario. La viscosidad, a 350 ºF (177 ºC), de los adhesivos termofusibles de la realización preferida ilustrativa va de aproximadamente 10.000 mPa·s (cP) a aproximadamente 20.000 mPa·s (cP), preferentemente de aproximadamente 12.000 mPa·s (cP) a aproximadamente 16.000 mPa·s (cP), y, más preferentemente, de aproximadamente 13.000 mPa·s (cP) a aproximadamente 14.000 mPa·s (cP).

[0053] La densidad del interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina se seleccionará basándose en los atributos deseados de rendimiento de la formulación adhesiva. No obstante, típicamente, el interpolímero homogéneo de

etileno/alfa-olefina tendrá una densidad de por lo menos aproximadamente 0, 850 g/cm^3, preferentemente por lo menos aproximadamente 0,860 g/cm^3, y más preferentemente por lo menos aproximadamente 0,870 g/cm^3. Para la mayoría de las composiciones preferidas en relación con aplicaciones pretendidas del adhesivo, el interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina tendrá una densidad no superior a aproximadamente 0,965 g/cm^3, preferentemente no superior a aproximadamente 0,900 g/cm^3, más preferentemente no superior a aproximadamente 0,890 g/cm^3, e incluso más preferentemente no superior a aproximadamente 0,885 g/cm^3, y, con la mayor preferencia, no superior a aproximadamente 0,880 g/cm^3. De manera específicamente preferida, el por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y 1-octeno tiene una densidad de aproximadamente 0,860 a aproximadamente 0,890 g/cm^3.

[0054] La composición adhesiva termofusible de la realización preferida ilustrativa incluye típicamente cantidades bastante altas del por lo menos un interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina. El interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina estará presente en la composición adhesiva de la realización preferida ilustrativa, en una cantidad de aproximadamente el 35% en peso y hasta aproximadamente el 60% en peso, y preferentemente de aproximadamente el 40% en peso a aproximadamente el 50% en peso, con la mayor preferencia de aproximadamente el 42 a aproximadamente el 48% en peso.

[0055] La composición adhesiva comprende o bien un único interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina o bien una mezcla de dos o más interpolímeros. En los casos en los que se utiliza un único interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina, el interpolímero tendrá preferentemente una densidad que va de aproximadamente 0,860 g/cm^3 a 0,890 g/cm^3 y un índice de fusión de aproximadamente 500 g/10 min a aproximadamente 1.000 g/10 min. En el caso de mezclas de interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina, la densidad de la mezcla de interpolímeros poseerá preferentemente la densidad y el índice de fusión pretendidos. No obstante, los interpolímeros individuales comprendidos en la mezcla pueden tener una densidad y/o un índice de fusión fuera del intervalo especificado.

[0056] Cuando se utilizan dos o más interpolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina, el primer y el segundo interpolímeros diferirán entre sí con respecto al tipo de comonómero y/o el peso molecular o índice de fusión, y/o la densidad, y/o la distribución del peso molecular. Por consiguiente, el primer y el segundo interpolímeros pueden diferir en el peso molecular promedio en número en por lo menos 5.000, preferentemente por lo menos 10.000, y más preferentemente por lo menos 20.000. De manera adicional o alternativa, el primer y el segundo interpolímeros pueden diferir en cuanto a la densidad en por lo menos 0,005 g/cm^3, preferentemente en por lo menos 0,01 g/cm^3.

[0057] En realizaciones preferidas, el por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y alfa-olefina, comprende un interpolímero sustancialmente lineal de etileno y 1-octeno en el que se injerta un anhídrido de ácido dicarboxílico, preferentemente un interpolímero de etileno 1-octeno injertado con anhídrido maleico.

[0058] Cuando se utilizan dos o más interpolímeros de etileno/alfa-olefina, la composición adhesiva termofusible incluye una mezcla de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y alfa-olefina, y un interpolímero sustancialmente lineal de etileno, y 1-octano en el que se injerta un anhídrido de ácido dicarboxílico, preferentemente un interpolímero de etileno/1-octeno injertado con anhídrido maleico. Los polímeros se pueden usar en una relación de pesos de 3:1 a 1:3, preferentemente 2:1 a 1:2, y, con la mayor preferencia, de 1:1. Se prefiere particularmente para su uso en la realización preferida ilustrativa, en calidad del por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y alfa-olefina, una mezcla de un interpolímero sustancialmente lineal de etileno y 1-octeno y un interpolímero de etileno/1-octeno injertado con anhídrido maleico en una relación de pesos de 1:1.

[0059] Hay disponibles actualmente interpolímeros homogéneos lineales de etileno/alfa-olefina en Mitsui Petrochemical Company con el nombre comercial “Tafmer” y en Exxon Chemical Company con el nombre comercial “Exact”. Hay disponibles interpolímeros sustancialmente lineales de etileno/alfa-olefina en Dow Chemical Company como elastómeros y plastómeros de poliolefina Affinity®, y elastómeros de poliolefina Engage®. Se prefiere específicamente para su uso en la realización preferida ilustrada, por ejemplo, Affinity® GA 1875, GA 1900, GA 1950 y GA 1000R. Affinity® GA 1000R es un interpolímero de etileno/1-octeno injertado con anhídrido maleico, preferido.

Copolímero en bloque

[0060] Los copolímeros en bloque adecuados para su uso en la realización preferida ilustrativa incluyen aquellos que tienen por lo menos un bloque A que incluye un compuesto vinil aromático y por lo menos un bloque B que incluye un dieno conjugado elastomérico, incluyendo dienos conjugados hidrogenados o no hidrogenados, y combinaciones de los mismos. Los bloques A y los bloques B se pueden unir entre sí según cualquier forma de unión, de tal manera que el copolímero resultante sea aleatorio, en bloque, de cadena lineal, ramificado, radial o una combinación de estos. El copolímero en bloque puede presentar cualquier forma incluyendo, por ejemplo, bloque lineal A-B, bloque lineal A-B-A, multi-bloque lineal A-(B-A)$_n$-B, y bloque radial (A-B)$_n$-Y donde Y es un componente multivalente y n es un entero de por lo menos 3, copolímero tetrabloque, por ejemplo, A-B-A-B, y copolímeros pentabloque que tienen una estructura de A-B-A-B-A. La composición adhesiva puede incluir mezclas de por lo menos dos copolímeros en bloque diferentes.

[0061] Los compuestos vinil aromáticos útiles incluyen, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, p-tert-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, difeniletilenos incluyendo estilbeno, vinil naftaleno, vinilantraceno, viniltolueno (una mezcla de isómeros meta y para de metilestireno), vinilxileno, y combinaciones de los mismos. Los dienos conjugados adecuados incluyen, por ejemplo, butadieno (por ejemplo, polibutadieno), isopreno (por ejemplo, poliisopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y combinaciones de los mismos, y versiones hidrogenadas de los mismos incluyendo, por ejemplo, etileno, propileno, butileno y combinaciones de los mismos.

[0062] Los copolímeros en bloque útiles incluyen un polivinil aromático en una cantidad entre aproximadamente el 0% en peso y aproximadamente el 50% en peso, entre aproximadamente el 5% en peso y aproximadamente el 50% en peso, entre aproximadamente el 15% en peso y aproximadamente el 35% en peso, o incluso entre aproximadamente el 20% en peso y aproximadamente el 30% en peso. Los copolímeros en bloque adecuados tienen un índice de fluidez entre aproximadamente 3 g/10 min y aproximadamente 50 g/10 min, o entre aproximadamente 5 g/10 min y aproximadamente 20 g/10 min, según se determine por el ASTM-D 1238.

[0063] El bloque A también puede incluir una pequeña cantidad (por ejemplo, no superior al 10% en peso sobre la base del peso del bloque A) de una unidad estructural derivada de monómeros insaturados que no sean los compuestos vinil aromáticos incluyendo, por ejemplo, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno, metil vinil éter, metacrilato de metilo, acetato de vinilo y combinaciones de los mismos. El bloque B también puede incluir una pequeña cantidad (por ejemplo, no superior al 10% en peso sobre la base de la cantidad del bloque B) de una unidad estructural derivada de monómeros insaturados que no sea el dieno conjugado incluyendo, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, metil vinil éter, estireno, metacrilato de metilo, y combinaciones de los mismos.

[0064] Los copolímeros en bloque útiles incluyen o se pueden basar en, por ejemplo, polímeros aleatorios de estireno-butadieno, copolímeros en bloque de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno multibrazo y de repetición, copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno $(SI)_x$ estireno-multibrazo, copolímeros en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), copolímeros en bloque de estireno-isobutileno-estireno (SIS), copolímeros en bloque de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno, copolímeros en bloque de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) y combinaciones de los mismos.

[0065] Los copolímeros en bloque para su uso en la realización preferida ilustrativa están disponibles comercialmente con las denominaciones comerciales de las series KRATON® D y G de Shell Chemical Company (Houston, Texas) incluyendo, por ejemplo, KRATON D 1163 y 1117 y KRATON G 1652, 1657 y 1726, la denominación comercial Sol T EUROPRENE® de EniChem (Houston, Texas), la denominación comercial SEPTON® de Septon Company of America (Pasadena, Texas) incluyendo el copolímero en bloque de estireno-etileno-propileno-estireno S1001 SEPTON®, y los copolímeros en bloque 4030, 4033, 4044, 4055 y 4077 SEPTON®, y las denominaciones comerciales de la serie VECTOR® de Dexco (Houston, Texas) incluyendo el copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno 4211 VECTOR®. Los ejemplos preferidos de estireno-isopreno (SI) o estireno-isopreno-estireno (SIS) incluyen KRATON D1117 y KRATON D11161 NS, disponibles en Kraton Polymers, US, VECTOR 4114A y VECTOR 4411 A de Dexco Polymers, Estados Unidos. Como componente de copolímero en bloque en la realización preferida ilustrativa son adecuados también los elastómeros termoplásticos de base, tales como los de la serie Globalprene, disponibles en LCY Chemical Corp. Entre los ejemplos se encuentran Globalprene SEBS 9550, 9551, 9552, 9553, ó 9554.

[0066] Preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque en la composición adhesiva de la realización preferida ilustrativa se selecciona de entre por lo menos uno de un copolímero en bloque, estirénico dibloque, o un copolímero en bloque, estirénico tribloque, o una combinación de los dos, preferentemente estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS). Se prefieren particularmente aquellos copolímeros tribloque que tienen un bajo contenido estirénico, tal como por debajo del 20% en peso, preferentemente del 10 al 15% en peso.

[0067] El por lo menos un copolímero en bloque está presente en la composición adhesiva en una cantidad entre aproximadamente el 5% en peso y aproximadamente el 25% en peso, entre aproximadamente el 10% en peso y aproximadamente el 20% en peso, entre aproximadamente el 10% en peso y aproximadamente el 15% en peso, o incluso entre aproximadamente el 12% en peso y aproximadamente el 14% en peso.

[0068] En una realización preferida, los copolímeros en bloque tienen un índice de fluidez entre aproximadamente 0,1 g/10 min y aproximadamente 4.000 g/10 min, preferentemente entre aproximadamente 10 g/10 min y aproximadamente 60 g/10 min y, con la mayor preferencia, entre aproximadamente 20 g/10 min y aproximadamente 40 g/10 min, siendo lo más preferido entre aproximadamente 20 g/10 min y aproximadamente 25 g/10 min. Un polímero particularmente preferido, tal como estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), tiene una densidad entre aproximadamente 0,8 g/cm^3 y aproximadamente 1,0 g/cm^3, preferentemente entre aproximadamente 0,88 g/cm^3 y aproximadamente 0,94 g/cm^3.

Agentes de pegajosidad

[0069] Además del interpolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina y del copolímero en bloque, las composiciones adhesivas de la realización preferida ilustrativa comprenden uno o más agentes de pegajosidad. Tal como se usa en la presente, la expresión "agente de pegajosidad" o "resina de pegajosidad" significa cualquiera de las composiciones descritas a continuación que son útiles para comunicar pegajosidad a la composición adhesiva termofusible. La ASTM D-1878-61T define pegajosidad como "la propiedad de un material que le permite formar una unión de resistencia medible inmediatamente al contactar con otra superficie.

[0070] El adhesivo de la realización preferida ilustrativa comprende de un 25% en peso a aproximadamente un 45% en peso de una resina de pegajosidad, preferentemente de un 30% en peso a aproximadamente un 40% en peso de agente de pegajosidad, y, con la mayor preferencia, de aproximadamente un 32% en peso a aproximadamente un 38% en peso de agente de pegajosidad. La resina de pegajosidad puede estar hidrogenada al menos parcialmente para mejorar la estabilidad en relación con la manipulación de materiales a granel. Los agentes de pegajosidad útiles presentan un punto de reblandecimiento Anillo y Bola inferior a aproximadamente 140 ºC, inferior a aproximadamente 130 ºC, inferior a aproximadamente 100 ºC, o incluso inferior a aproximadamente 90 ºC.

[0071] La resina de pegajosidad puede ser líquida o sólida a temperatura ambiente. Las clases adecuadas de resinas de pegajosidad incluyen, por ejemplo, resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, resinas mixtas de hidrocarburos modificados aromáticos y alifáticos, resinas de hidrocarburos alifáticos modificados aromáticos, y versiones hidrogenadas de las mismas; terpenos, terpenos modificados y versiones hidrogenadas de los mismos; colofonias naturales, colofonias modificadas, ésteres de colofonia, y versiones hidrogenadas de los mismos; ácido poliláctico de bajo peso molecular; y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de colofonias naturales y modificadas útiles incluyen colofonia de miera, colofonia de madera, colofonia *tall oil*, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada. Los ejemplos de ésteres de colofonia útiles incluyen, por ejemplo, ésteres de glicerol de colofonia de madera clara, ésteres de glicerol de colofonia hidrogenada, ésteres de glicerol de colofonia polimerizada, ésteres de pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas incluyendo ésteres de pentaeritritol de colofonia de madera clara, ésteres de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, ésteres de pentaeritritol de colofonia *tall oil*, y ésteres de pentaeritritol fenólico-modificados de colofonia. Las resinas de pegajosidad específicamente preferidas incluyen compuestos de hidrocarburos cicloalifáticos, preferentemente resinas de hidrocarburos de diciclopentadieno hidrogenados.

[0072] Los ejemplos de resinas de pegajosidad de politerpeno útiles incluyen resinas de politerpeno que tienen un punto de reblandecimiento, según se determina por la DIN N 1427 (Anillo y Bola) de aproximadamente 10 ºC a aproximadamente 180 ºC, resinas de politerpeno hidrogenadas, y copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales (por ejemplo, estireno-terpeno, alfa-metil estireno-terpeno y vinil tolueno-terpeno). Los ejemplos de resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos de petróleo, útiles, incluyen resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos del petróleo con puntos de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 10 ºC a aproximadamente 140 ºC (por ejemplo, resinas C5, resinas C9 y resinas C10 ramificadas y no ramificadas) y sus derivados hidrogenados.

[0073] Hay disponibles comercialmente resinas de pegajosidad útiles con una variedad de denominaciones comerciales incluyendo, por ejemplo, la serie de denominaciones comerciales ESCOREZ de Exxon Mobil Chemical Company (Houston, Texas) incluyendo ESCOREZ 1310 LC, ESCOREZ 5400, ESCOREZ 5415, ESCOREZ 5600, ESCOREZ 5615 y ESCOREZ 5690, la serie de denominaciones comerciales EASTOTAC de Eastman Chemical (Kingsport, Tennessee) incluyendo EASTOTAC H-100R, EASTOTAC H-100L, EASTOTAC H130W, la serie de denominaciones comerciales WINGTACK de Cray Valley HSC (Exton, Pennsylvania) incluyendo WINGTACK 86, WINGTACK EXTRA, y WINGTACK 95, las series de denominaciones comerciales PICCOTAC y KRISTALEX de Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee) incluyendo, por ejemplo, PICCOTAC 8095 y KRISTALEX 3100, las denominaciones comerciales ARKON M-100 de Arakawa Europe GmbH, Alemania, las denominaciones comerciales SUKOREZ SU-90, SUKOREZ SU-100 ó SUKOREZ SU-120 de Kolon Industries Inc., Corea, y las denominaciones comerciales SYLVARES 7115 y SYLVARES SA 140 de Arizona Chemical, Estados Unidos.

[0074] Preferentemente, la composición adhesiva termofusible de la realización preferida ilustrativa comprende por lo menos una resina de pegajosidad con un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 100 ºC, y/o por lo menos una resina de pegajosidad con un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 90 ºC, seleccionándose preferentemente por lo menos uno de ellos, con la mayor preferencia los dos, de entre compuestos de hidrocarburos cicloalifáticos, preferentemente resinas de hidrocarburos de diciclopentadieno hidrogenados.

[0075] Si se usan combinaciones o mezclas de dichos agentes de pegajosidad, se prefiere que se incluya por lo menos una resina de pegajosidad que tenga un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 90 ºC o inferior. Mezclas de por lo menos dos resinas de pegajosidad pueden incluir al menos una resina de pegajosidad con un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 90 ºC o inferior, y por lo menos una resina de pegajosidad con un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 100 ºC o mayor, en una relación de pesos de 1:3 a 3:1,

preferentemente una relación de pesos de 1:2 a 2:1, con la mayor preferencia 1:1. Se prefieren específicamente resinas de pegajosidad que se seleccionan, las dos, de resinas de hidrocarburos de diciclopentadieno hidrogenados.

Ceras

[0076] Las ceras se usan comúnmente para modificar la viscosidad y reducir la pegajosidad. En las composiciones adhesivas de la realización preferida ilustrativa se incluyen ceras en cantidades pequeñas, a concentraciones inferiores al 10% en peso, preferentemente a concentraciones que van de aproximadamente un 1% en peso a aproximadamente un 10% en peso, más preferentemente en cantidades que van de aproximadamente un 2% en peso a aproximadamente un 8% en peso, y, con la mayor preferencia, de aproximadamente un 3% en peso a aproximadamente un 6% en peso.

[0077] Ceras útiles en los adhesivos de la realización preferida ilustrativa incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras Fischer-Tropsch, ceras Fischer-Tropsch oxidadas, polietileno y subproductos de polietileno en donde M_w es inferior a 3.000, y ceras funcionalizadas, tales como hidroxi estearamida y ceras de amidas grasas. La terminología ceras “sintéticas de punto de fusión elevado” (HMP) incluye ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, subproductos de ceras de polietileno, y ceras Fischer-Tropsch.

[0078] Son también adecuados interpolímeros de etileno/alfa-olefina de peso molecular ultra-bajo preparados usando un catalizador de geometría restringida (por ejemplo, metalocénico), a los cuales se puede referencia como ceras homogéneas. Las ceras homogéneas, por contraposición a las ceras parafínicas y las ceras de interpolímeros u homopolímeros cristalinos de etileno, tendrán una Mw/Mn de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,8 a 2,2.

[0079] Las ceras homogéneas serán o bien homopolímeros de etileno o bien interpolímeros de etileno y una alfa-olefina C_3-C_{10}. La cera homogénea tendrá un peso molecular promedio en número inferior a 6.000, preferentemente inferior a 5.000. Dichas ceras homogéneas tendrán típicamente un peso molecular promedio en número de por lo menos 800, preferentemente por lo menos 1.300.

Aditivos

[0080] La composición adhesiva termofusible según la realización preferida ilustrativa puede incluir también aditivos típicos, según ya se ha descrito de forma detallada anteriormente.

[0081] Además, se ha observado que, con el uso de interpolímeros de etileno/α-olefina, la temperatura de transición vítrea y el grado de cristalinidad se reducen suficientemente. Se cree que estos interpolímeros de etileno/α-olefina se “plastifican internamente” por sus cadenas laterales de α-olefina/octeno relativamente largas, de manera que no se requiere la adición de plastificantes aparte. Además, la adición de, por ejemplo, plastificantes sólidos, interferiría con la elevada viscosidad requerida a la temperatura de aplicación, para evitar que el adhesivo líquido se escurriese por el envase. Por lo tanto, se evitan preferentemente también plastificantes sólidos como los usados en adhesivos de la técnica anterior.

[0082] Así, preferentemente, las composiciones adhesivas termofusibles de la realización preferida ilustrativa están también sustancialmente libres de plastificantes sólidos.

[0083] Además, si se desea, pueden usarse aditivos mejoradores del rendimiento en cantidades pequeñas, típicamente inferiores al 15% en peso, preferentemente inferiores al 10% en peso, más preferentemente inferiores al o hasta el 5% en peso.

[0084] Dichos aditivos mejoradores del rendimiento pueden servir para mejorar la pegajosidad en sustratos específicos, la adherencia y la flexibilidad a baja temperatura, la tolerancia a altas temperaturas, etcétera, y se pueden seleccionar de entre poliolefinas metalocénicas, tales como polipropileno, por ejemplo, Licocene PP MA 6252 GR, de Clariant, que es un polipropileno metalocénico injertado con anhídrido maleico; o copolímero en bloque de olefina, tal como Infuse 9817, disponible en DowChemicals; o copolímeros de etileno y ácido acrílico, por ejemplo, A-C 5120 de Honeywell; terpolímero de etileno/acrilato de etilo/anhídrido de ácido maleico, por ejemplo, Lotader 8.200 de Arkema; copolímeros de etileno y anhídrido maleico, tales como A-C 573 de Honeywell; o polietileno oxidado de alta densidad, por ejemplo, A-C 392 de Honeywell.

[0085] A continuación se describen algunas composiciones adhesivas termofusibles preferidas en el contexto de la realización preferida ilustrativa.

Composiciones preferidas ilustrativas

[0086] Todos los porcentajes en peso se refieren al peso total de las composiciones.

[0087] Una composición adhesiva termofusible preferida de la realización preferida ilustrativa comprende:

a) de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) menos de un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera; en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85, preferentemente por lo menos un 90, y más preferentemente por lo menos un 95 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0088] Otra composición adhesiva termofusible preferida de la realización preferida ilustrativa comprende:

a) de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) menos de un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera; en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85, preferentemente por lo menos un 90, y más preferentemente por lo menos un 95 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0089] Otra composición adhesiva termofusible preferida de la realización preferida ilustrativa comprende:

a) de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) menos de un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera; en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85, preferentemente por lo menos un 90, y más preferentemente por lo menos un 95 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0090] Otra composición adhesiva termofusible preferida de la realización preferida ilustrativa comprende:

a) de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) de aproximadamente un 1 a un 10 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente un 3 a un 6 por ciento en peso, de por lo menos una cera; en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85, preferentemente por lo menos un 90, y más preferentemente por lo menos un 95 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0091] Otra composición adhesiva termofusible preferida de la realización preferida ilustrativa comprende:

a) de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 60 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) menos de un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera; en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85, preferentemente por lo menos un 90, y más preferentemente por lo menos un 95% en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0092] Otra composición adhesiva termofusible preferida de la realización preferida ilustrativa comprende:

a) de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 60 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
b) de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) de aproximadamente un 1 a un 10 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente un 3 a un 6 por ciento en peso, de por lo menos una cera; en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos un 85, preferentemente por lo menos un 90, y más preferentemente por lo menos un 95 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0093] En las anteriores composiciones adhesivas termofusibles según la realización preferida ilustrativa, se prefiere además que el por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina se injerte con un anhídrido de ácido dicarboxílico, preferentemente un interpolímero de etileno/1-octeno injertado con anhídrido maleico.

[0094] Adicionalmente, se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que el por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α~olefina tenga un índice de fluidez en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 1.500 g/10 min, preferentemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 1.000 g/10 min.

[0095] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que el por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina tenga una densidad de aproximadamente 0,860 a aproximadamente 0,890 g/cm^3.

[0096] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible comprenda una mezcla de por lo menos dos interpolímeros homogéneos lineales o sustancialmente lineales diferentes de etileno y α-olefina.

[0097] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible comprenda de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 50, preferentemente de aproximadamente un 42 a aproximadamente un 48 por ciento en peso del por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina.

[0098] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la α-olefina sea 1-octeno.

[0099] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible comprenda de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso del por lo menos un copolímero en bloque.

[0100] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible comprenda de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de la por lo menos una resina de pegajosidad.

[0101] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la por lo menos una resina de pegajosidad tenga un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 100 ºC.

[0102] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la por lo menos una resina de pegajosidad tenga un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 90 ºC.

[0103] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible incluya una mezcla de por lo menos dos resinas con puntos de reblandecimiento Anillo y Bola diferentes, en donde preferentemente una primera resina de pegajosidad tiene un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 100 ºC, y una segunda resina de pegajosidad tiene un punto de reblandecimiento Anillo y Bola de aproximadamente 90 ºC.

[0104] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la por lo menos una resina de pegajosidad se seleccione de entre compuestos de hidrocarburos cicloalifáticos, preferentemente resinas de hidrocarburos de diciclopentadieno hidrogenados.

[0105] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la suma de componentes a), b) y c) equivalga a por lo menos un 90% en peso, más preferentemente por lo menos un 95% en peso de la composición adhesiva total.

[0106] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la cera se seleccione de ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras Fischer-Tropsch, ceras sintéticas de punto de fusión elevado (HMP), específicamente microceras hidrogenadas.

[0107] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible comprende además por lo menos un aditivo seleccionado de entre antioxidantes, aditivos antibloqueo, pigmentos, y sustancias de carga.

[0108] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible esté libre de plastificante.

[0109] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible consista en:

a) de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 60 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y 1-octeno;
b) de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) de aproximadamente un 1 a un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera; y
e) por lo menos un antioxidante,

en donde la suma de todos los componentes equivale a un 100 por ciento, y
en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

[0110] Se prefiere además, según la realización preferida ilustrativa, que la composición adhesiva termofusible consista en:

a) de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y 1-octano;
b) de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
c) de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 40 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
d) de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 6 por ciento en peso de por lo menos una cera; y
e) por lo menos un antioxidante,

en donde la suma de todos los componentes equivale a un 100 por ciento, y
en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

Ejemplos

[0111] En el contexto de la presente invención, a no ser que se indique lo contrario, el índice de fluidez o simplemente índice de fusión (MI) se determina de acuerdo con la ASTM D 1238 a una temperatura normalizada de 190 ºC y con una carga de 2,16 kg.

[0112] La viscosidad se determina de manera similar al método ASTM D-3236 de la forma siguiente. La viscosidad de una muestra se determina utilizando un Viscosímetro DVH, DV-II ó DV-III de Brookfield Laboratories. El husillo usado es un husillo de fusión en caliente SC-27 adecuado para medir viscosidades en un intervalo entre aproximadamente 100 mPa·s y aproximadamente 4.000.000 mPa·s. La muestra se coloca en una célula de medición pre-calentada, la cual, a su vez, se introduce en el elemento/recipiente de calentamiento y se bloquea en su posición. La muestra se calienta hasta que se funde, añadiéndose muestra adicional hasta que la muestra fundida es aproximadamente 5 mm más alta que el cilindro del husillo de medición. El aparato viscosímetro se hace descender y el husillo se sumerge en la muestra. El viscosímetro se activa y se fija a una velocidad de cizalla que conduce a un par que da una lectura en el intervalo de aproximadamente el 30% al 60%. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos o hasta que los valores se estabilizan. La lectura final puede obtenerse después de 30 minutos y se registra en mPa·s.

[0113] El peso molecular de todos los materiales mencionados en esta descripción, si no se menciona expresamente lo contrario, se determina con el método ASTM D 4001-93/2006.

[0114] El punto de reblandecimiento se determina de acuerdo con la DIN EN 1427 (Anillo y Bola) con el instrumento de Anillo y Bola MC753 según se resume de la forma siguiente. Dos anillos con reborde se calientan hasta la temperatura de fusión y se colocan en una placa de vidrio recubierta con silicio, y la sustancia fundida se vierte en los anillos. Después de enfriarse, los materiales en exceso se recortan y las muestras se colocan en el portamuestras del aparato, colocándose sobre las muestras la guía de centrado de bola con las bolas. Un vaso de precipitados NF de 600 ml se llena con 500 ml de glicerol y se coloca en la placa calefactora del aparato MC 753. El armazón, que está preparado para la medición con los anillos con reborde, se coloca en el vaso de precipitados, de tal manera que está centrado en los pasadores. El sensor de temperatura se ajusta en la abertura diseñada correspondientemente en el armazón, y el aparato MC 753 se activa seleccionando el punto de medición (teclado 1-10, unidad básica). Después de un cierto tiempo de pre-calentamiento, el programa se ejecuta automáticamente con una velocidad de calentamiento de 5 ºC por minuto hasta que la bola cae. La medición se completa cuando las dos bolas han caído y se muestran dos temperaturas en la pantalla.

[0115] La densidad del polímero se determina de acuerdo con el método ASTM D 1505.

[0116] La densidad del adhesivo se determina de la forma siguiente. Una cápsula de aluminio de 103,3 ml de volumen se llenó con adhesivo no espumado y una segunda cápsula se llenó con adhesivo espumado. El peso del adhesivo en la cápsula se midió en gramos. La densidad (gramos/ml) se determinó dividiendo el peso del adhesivo por el volumen de la cápsula.

Materiales:

[0117] En los ejemplos posteriores se usaron los siguientes materiales:

GA 1950 Affinity® es un interpolímero de etileno/α-olefina disponible en Dow con un MI de 500 g/10 min

Copolímeros en bloque:

[0118]

Kraton G 1657, *Kraton Polymers*, SEBS, (usado en la composición 1, y en mezcla con Kraton G 1650 en la composición 2 (la composición 2 incluye un 3,5 por ciento en peso de Kraton G 1657 y un 11,5 por ciento en peso de Kraton G 1650),

Kraton G 1650, *Kraton Polymers*, SEBS, (usado en mezcla con Kraton G 1657 en la composición 2)

SUKOREZ SU-90 es un agente de pegajosidad disponible a partir de una resina de hidrocarburos hidrogenados basada en *Kolon industries* y que tiene un punto de reblandecimiento de 90 ºC

Escorez 5320 es un agente de pegajosidad disponible en ExxonMobil, basado en una resina de hidrocarburos cicloalifáticos, y que tiene un punto de reblandecimiento de 124 ºC

Escorez 5400 es un agente de pegajosidad disponible en ExxonMobil, basado en una resina de hidrocarburos cicloalifáticos, y que tiene un punto de reblandecimiento de 100 ºC

Regalite R 1010 es una resina de hidrocarburos disponible en Eastman para sistemas de agentes de pegajosidad multipartito

Ceras:

[0119] AC-8, Honeywell, cera de PE

Cera microcristalina HMP, Shell,

En la composición 1 se usó una mezcla de AC-8 y cera HMP

Los antioxidantes ilustrativos incluyen:

[0120] IRGANOX PS 800, Ciba/BASF, tiodipropionato de dilaurilo

Evernox 10, Everspring Chemical Co., antioxidante fenólico estéricamente impedido

IRGANOX 1010, Ciba/BASF

Irgafos 168, BASF, tris(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfito

Vulkanox BHT, Lanxess, 3,5-Di-*tert*-butil-4-hidroxitoluol

Polybutene 10 (MW 950) es una poliolefina disponible en Kemat, BE (PIB 24)

Coextrudate R 604 es un material no pegajoso, basado en caucho, preparado de manera interna y usado como material de cubierta para engastar adhesivo

Aceite parafínico es un plastificante conocido por su uso en adhesivos, tales como Ondina 941, Shell, usado en la composición 2

Se produjeron adhesivos termofusibles con las composiciones que se muestran en la siguiente Tabla 1, proporcionándose las cantidades en porcentaje en peso.

Tabla 1:

Material	Composición 1	Composición 2
Affinity GA 1950	46,4	-
Copolímero en bloque de SEBS	13,0	15,0
SUKOREZ SU-90	13,5	-
Escorez 5400	13,5	-
Escorez 5320	-	53,2
Regalite R 1010	8,5	-
Coextrudate R 604	-	2,0
Polybutene 10	1,5	
Cera	3,0	
Aceite parafínico	-	29,5
Antioxidantes	0,6	0,3
Cantidad total	**100**	**100**
Viscosidad @ 190 ºC [MPas]	8.700	900

[0121] Los anteriores adhesivos se sometieron a prueba con respecto a su idoneidad para unir conjuntos embalados de seis unidades de botellas comerciales de PET de 1,5 litro, en formato espumado, de acuerdo con la presente invención, en comparación con las mismas composiciones adhesivas en formato no espumado (comparativo).

[0122] Para unir entre sí dos botellas de PET de 1,5 litros se usó una unidad de fusión en caliente CompactAir disponible en BIT Nederland BV, adecuada para espumar adhesivos termofusibles. Se usó la misma cantidad de adhesivo para el ejemplo y el ejemplo comparativo. Se aplicaron dos puntos a cada botella, y a continuación, se formó una unión de tipo adhesivo con adhesivo. Después de un día se evaluó la unión resultante, y se usó un dinamómetro comercialmente disponible, tipo PCE-FM200 digital, para comprobar la fuerza de separación. Las pruebas se llevaron a cabo poniendo una tira plástica alrededor de una botella, en donde la botella presenta un contorno más acusado y fijando la otra botella (es decir, la segunda) en su posición. La tira de plástico se fija a un gancho en el dinamómetro. A continuación, se tira de las botellas separándolas, y se registra la fuerza máxima requerida para la separación, visualizada en el dinamómetro. En las siguientes Tablas 2 y 3 se describen otras condiciones y resultados.

Tabla 2: resultados de las pruebas de la composición 1

	Ej. Comparativo 1	Ejemplo 1	Ej. comparativo 2	Ejemplo 2
Temperatura del adhesivo	175 ºC			
Estado del adhesivo	Sin espumación	Espumado	Sin espumación	Espumado
Relación de bombeo	10,1/10,1	20,1/11,8	10,1/10,2	20,2/11,9
Densidad del adhesivo [g/ml]	NA	NA	NA	NA
Estado de la botella	5 ºC; mojada		23 ºC; seca	
Peso de aplicación/punto [mg]	60			
2 puntos que forman una unión	Sí			
Prueba de esfuerzo después de 24 h	OK			
Fuerza de separación	Sin separación	145-175 N	Sin separación	145-180 N
Longitud de aplicación del cordón [mm]	12	8	12	8

Tabla 3: resultados de las pruebas de la composición 2

	Ej. Comparativo 3	**Ejemplo 3**	**Ej. comparativo 4**	**Ejemplo 4**
Temperatura del adhesivo	150 ºC			
Estado del adhesivo	Sin espumación	Espumado	Sin espumación	Espumado
Densidad del adhesivo [g/ml]	0,90	0,61	0,90	0,61
Relación de bombeo	15,3/15,3	18,6/10,8	15,3/15,4	18,6/10,8
Estado de la botella	5 ºC; mojada		23 ºC; seca	
Peso de aplicación/punto [mg]	60			
2 puntos que forman una unión	Sí			
Prueba de esfuerzo después de 24 h	OK			
Fuerza de separación	10-20 N	98 N	34-79 N	91 N
Longitud de aplicación del cordón [mm]	12	9	13	9

[0123] Tal como se muestra en los resultados de las anteriores pruebas, un adhesivo termofusible espumado, según la presente invención, se puede utilizar para unir de manera fiable envases, tales como botellas, en conjuntos embalados. Resulta especialmente ventajoso que se obtengan buenos resultados, incluso en el caso de envases mojados, fríos. Por contraposición, aunque el adhesivo termofusible sin espumación sí que logró materializar una unión, en uno de los casos no resultó posible separar los envases. La prueba de separación, en cambio, dio como resultado la destrucción de la botella. En otro de los casos, el adhesivo sin espumación no proporcionó la fuerza de separación deseada, y, por lo tanto, no proporcionó una unión fiable, mientras que el adhesivo espumado dio como resultado una unión fiable, aunque, sin embargo, separable. La longitud de aplicación es mayor en los ejemplos comparativos debido a que el adhesivo termofusible sin espumación está fluyendo hacia abajo por la botella después de la aplicación, mientras que esto no se produce con el adhesivo espumado. Resulta particularmente sorprendente que un adhesivo termofusible espumado de acuerdo con la invención dé como resultado, por un lado, una unión fiable y, por el otro lado, una separación fácil, mientras que el adhesivo no espumado o bien no consigue proporcionar una unión fiable o bien hace que la separación resulte imposible. Además, los adhesivos de acuerdo con la composición 2 eran removibles después del uso, es decir, se podían retirar fácilmente de la botella.

REIVINDICACIONES

1. Conjunto embalado de envases que comprende una pluralidad de envases, en el que los envases están unidos entre sí con una composición adhesiva termofusible, caracterizado por que la composición adhesiva termofusible está espumada.

2. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que los envases son botellas o latas.

3. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que los envases son botellas de PET.

4. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que la composición adhesiva termofusible comprende:

   a) por lo menos un polímero; y
   b) por lo menos una resina de pegajosidad.

5. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 4, en el que la composición adhesiva termofusible comprende además por lo menos una cera.

6. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que la composición adhesiva termofusible tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 13.000 mPa·s.

7. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 4, en el que el por lo menos un polímero comprende por lo menos un copolímero en bloque.

8. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 4, que comprende además un plastificante.

9. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que la composición adhesiva termofusible comprende:

   a) de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de por lo menos un interpolímero homogéneo lineal o sustancialmente lineal de etileno y α-olefina;
   b) de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
   c) de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45 por ciento en peso de por lo menos una resina de pegajosidad; y
   d) menos del 10 por ciento en peso de por lo menos una cera;

   en donde la suma de componentes a), b) y c) equivale a por lo menos el 85 por ciento en peso de la composición adhesiva total, y
   en donde la composición tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 190 ºC, en el intervalo de aproximadamente 7.000 a aproximadamente 12.000 mPa·s.

10. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 7, en el que el por lo menos un copolímero en bloque se selecciona del grupo consistente en estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS).

11. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que la composición adhesiva termofusible, espumada, tiene una densidad de aproximadamente 0,40 g/ml a aproximadamente 0,80 g/ml.

12. Conjunto embalado de envases según la reivindicación 1, en el que la composición adhesiva termofusible, espumada, proporciona una fuerza de separación de aproximadamente 75 N a aproximadamente 200 N.

13. Uso de una composición adhesiva termofusible para unir fardos de envases en conjuntos embalados, caracterizado por que la composición adhesiva termofusible se espuma.

14. Uso según la reivindicación 13, en el que la composición adhesiva termofusible se espuma al aplicarse con aire o un gas inerte, preferentemente con nitrógeno.

15. Uso según la reivindicación 14, en el que la composición adhesiva termofusible se espuma al aplicarse para lograr una reducción de densidad del 25 al 50 por ciento, en comparación con la composición adhesiva termofusible aplicada sin espumación.