

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 518**

51 Int. Cl.:

C09J 123/02	(2006.01)
C08K 5/01	(2006.01)
C09J 151/06	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C08L 23/10	(2006.01)
C08L 51/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2009 PCT/US2009/033513**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2009 WO09100414**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2009 E 09707743 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2242812**

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

30 Prioridad:

08.02.2008 US 28424

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

02.04.2018

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ELLIS, RICHARD y
STOLBOVA, MICHAELA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 661 518 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

Adhesivo de fusión en caliente

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se relaciona con una formulación de adhesivo de fusión en caliente que comprende un polietileno maleado y/o polipropileno maleado. El adhesivo de la invención muestra una resistencia al calor mejorada.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los adhesivos de fusión en caliente ("HMA") son ubicuos en muchas áreas del comercio, que incluyen los envases de consumo e industriales, donde se requiere una unión entre un sustrato y un segundo artículo. Los HMA se usan de forma rutinaria en la fabricación de cajas de cartón corrugado, cajas, cajas de cereales y similares. También se usan en diversas áreas, como encuadernación; sellando los extremos de las bolsas de papel; fabricación de muebles; fabricación de tableros de partículas, tablero de revestimiento, varios otros artículos de papel, y para adherir otros artículos, tales como vidrio, metales y diversos plásticos, que incluyen la unión de etiquetas de papel a contenedores de plástico. Los usos adicionales de los adhesivos de fusión en caliente incluyen, por ejemplo, solo aplicaciones de laminación, ensamblaje de productos y construcción sin tejido.

Debido a estas diversas aplicaciones, los adhesivos de fusión en caliente pueden ser necesarios para mantener una unión fuerte en una amplia gama de condiciones de temperatura. Por ejemplo, en la fabricación de cajas de cartón corrugado usadas para enviar alimentos refrigerados o congelados, o alimentos empacados en hielo, los adhesivos de fusión en caliente generalmente se seleccionan debido a su capacidad para mantener una unión fuerte bajo condiciones de baja temperatura. Sin embargo, en otras aplicaciones, el adhesivo de fusión en caliente puede tener que mantener una fuerte adhesión al sustrato bajo condiciones extremas de tensión e impacto en el manejo, y altas temperaturas y humedad. Los alimentos o bebidas, por ejemplo, a menudo se empacan con un relleno tibio o caliente. Además, los estuches y cajas de cartón a menudo encuentran temperaturas muy altas cuando se transportan en camiones, por lo que se requieren adhesivos que tengan una resistencia al calor suficientemente buena en estas aplicaciones. "Resistencia al calor suficientemente buena" debe entenderse que indica que el adhesivo curado no se reblandece inmediatamente cuando actúa sobre la temperatura elevada, con el resultado de que el enlace adhesivo se afloja y/o las partes unidas se desplazan una con respecto a la otra.

El documento WO2005/026283 A (National Starch & Chemical Investment Holding Corporation) describe un adhesivo de fusión en caliente de baja temperatura de aplicación que comprende un copolímero de etileno-2-etilhexilo acrilato, cuyo adhesivo encuentra uso en aplicaciones de empacado donde se requiere resistencia al calor, así como tolerancia al frío.

El documento EP 0 803 559 A (H.B. Fuller Licensing and Financing Inc.) describe composiciones adhesivas de fusión en caliente que están basadas en polietileno modificado y que contienen: un copolímero o terpolímero lineal de baja densidad de etileno y otra alfa-olefina; un copolímero de injerto de polietileno; una resina pegajosa; y, una cera de baja viscosidad de alto punto de fusión.

Sigue existiendo una necesidad en la técnica de composiciones de fusión en caliente que tengan una alta resistencia al calor. La presente invención aborda esta necesidad en la técnica.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención proporciona nuevas formulaciones adhesivas de fusión en caliente, métodos para usar el adhesivo para unir sustratos entre sí, y artículos de fabricación que comprenden el adhesivo.

La invención proporciona un adhesivo de fusión en caliente como se define en la reivindicación 1 adjunta aquí, dicho adhesivo de fusión en caliente que comprende un polímero base termoplástico, un agente de pegajosidad y una poliolefina funcionalizada. La poliolefina funcionalizada aquí es una poliolefina maleada y debería usarse en una cantidad efectiva para aumentar la resistencia al calor del adhesivo. En una realización, la poliolefina funcional es un polietileno maleado o polipropileno maleado. En una realización particularmente preferida, el adhesivo comprende un polipropileno de metaloceno, un polímero de α -olefina amorfo, un polietileno o polipropileno maleado y un agente de pegajosidad de hidrocarburo hidrogenado.

La invención proporciona además un método -como se define en las reivindicaciones adjuntas- para aumentar la resistencia al calor de una composición adhesiva de fusión en caliente. El método comprende añadir a una composición adhesiva una cantidad de una poliolefina funcional efectiva para aumentar la resistencia al calor de la composición en al menos 35°C, en la que la poliolefina funcional es un polietileno maleado o polipropileno maleado.

La invención proporciona además un proceso para unir un sustrato a un sustrato similar o diferente que comprende aplicar a al menos un primer sustrato una composición adhesiva de fusión en caliente fundida, poniendo un segundo

sustrato en contacto con la composición aplicada al primer sustrato, y permitiendo que la composición se solidifique, mediante lo cual el primer y segundo sustratos se unen entre sí, donde dicho adhesivo de fusión en caliente comprende un polímero de base termoplástica, un agente de pegajosidad y una poliolefina funcionalizada. La invención también proporciona un artículo de fabricación preparado usando los adhesivos de la invención.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se ha descubierto que las poliolefinas funcionales, tales como polietilenos maleados y polipropilenos maleados, se pueden usar como un aditivo para aumentar la resistencia al calor de los adhesivos de fusión en caliente. Pueden formularse fusiones en caliente que tienen una resistencia al calor sustancialmente mayor. Las formulaciones que tienen una alta resistencia al calor, en particular una resistencia al calor mayor que 100°C, pueden usarse ventajosamente como un sustituto de adhesivos de fusión en caliente curables por humedad en ciertas aplicaciones de uso final que usan convencionalmente formulaciones reactivas frente a la humedad.

15 El copolímero base adhesivo se usará típicamente en cantidades de 20% en peso a 75 % en peso, más típicamente desde 30% en peso a 60 en peso, como el principal componente de polímero adhesivo base. Por componente de polímero "principal" o "base" se entiende el componente de polímero adhesivo presente en la mayor cantidad de adhesivo. Se apreciará que pueden añadirse otros aditivos poliméricos, si se desea, a la formulación de adhesivo.

20 Como se definió aquí, el componente de polímero adhesivo base comprende un componente de poliolefina de metaloceno y un componente de α -olefina amorfo. Los polímeros base pueden incluir adicionalmente etilen vinil acetato (EVA), etilen nbutil acrilato (EnBA), etilen etil hexil acrilato (EEHA), poliolefinas funcionales de metaloceno, y uno o más polímeros compatibles. Un polímero compatible se define aquí como cualquier polímero que tiene la capacidad de mezclarse sin separación objetable, es decir, sin afectar negativamente al rendimiento del adhesivo formulado.

25

Como se observa, el adhesivo comprende dos componentes poliméricos principales.

30 Un componente polimérico principal es una poliolefina de metaloceno. Las formulaciones típicas comprenderán de 5 a 50% en peso, más típicamente de 10 a 50% en peso, con base al peso total de la formulación de adhesivo, de este tipo de componente polimérico.

35 Los polímeros de polietileno de metaloceno, por ejemplo, pueden obtenerse polimerizando monómero de etileno con α -olefina (por ejemplo, buteno, hexeno, octeno) que usan un sistema catalítico de metaloceno. Las fuentes comerciales de polímeros de polietileno de metaloceno y polímeros de polipropileno de metaloceno incluyen Exxon Mobil Corporation (bajo el nombre comercial Exact), Dow Chemical (bajo el nombre comercial de Affinity polymer) y Clariant (bajo el nombre comercial Licocene). También son útiles los polímeros de polietileno de metaloceno en los que un grupo funcional o componente de funcionalización, usado aquí intercambiable, se injerta en los polímeros de polietileno de metaloceno para formar un polímero de polietileno de metaloceno funcionalizado. Los grupos

40 funcionales que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen ácido acrílico, acetato, sulfonato, anhídrido maleico, ácido fumárico y otros. Polímero de polietileno de metaloceno funcionalizado útil para los adhesivos incluyen polímero de polietileno de metaloceno funcionalizado con ácido acrílico, polímero de polietileno de metaloceno funcionalizado con acetato, polímero de polietileno de metaloceno funcionalizado con sulfonato, polímero de polietileno de metaloceno funcionalizado con anhídrido maleico, y polímero de polietileno de metaloceno modificado con ácido fumárico. Los polímeros de polietileno de metaloceno adecuados para la invención tendrán un

45 peso molecular superior a 1500 daltons.

50 El segundo componente polimérico principal es un polímero blando o elástico que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) por debajo de 20°, preferiblemente por debajo de 0°C y más preferiblemente por debajo de -10°C. Las formulaciones típicas comprenderán de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en peso, con base al peso total de la formulación adhesiva, de este tipo de componente polimérico.

55 Debe entenderse que el polímero blando o elástico mencionado aquí se refiere ya sea a una clase de polímeros de α -olefina esencialmente amorfos, de bajo peso molecular, conocidos como APAO, o una clase de materiales poliméricos de baja resistencia a la tensión, de alto peso molecular, suaves convencionalmente conocidos como caucho sintético, que incluye, pero no se limita a, caucho de etilen propileno (EPR), caucho de etilen-propileno-dieno (EPDM), caucho de butilo, poliisopreno, polibutadieno, caucho de estiren butadieno (SBR) y caucho de estiren-isopreno (SIR).

60 Los polímeros APAO útiles en la presente invención consisten en varias categorías diferentes de viscosidad atáctica, de bajo peso molecular, baja viscosidad en estado fundido, y esencialmente propileno amorfo con base a polímeros. Estos polímeros son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden ser homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno con uno o más comonómeros de α -olefina, tales como, por ejemplo, etileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. El peso molecular promedio ponderado de los polímeros de APAO en el alcance de la presente invención está en el intervalo de aproximadamente 1,000 a aproximadamente 300,000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 10,000 a aproximadamente 100,000 g/mol. Dichos polímeros tienen

65

ventajosamente un punto de reblandecimiento entre aproximadamente 80 y 170°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -5 a -40°C. Aunque puede usarse cualquier polímero APAO que caiga en el intervalo de propiedades físicas descritas anteriormente, el APAO más preferido se selecciona del grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero de propileno-etileno, copolímero de propileno-1-buteno y terpolímero de propileno-etileno-buteno-1. Los polímeros APAO de los tipos descritos anteriormente aquí están disponibles comercialmente de Eastman Chemical Company, bajo el nombre comercial Eastoflex o de Huntsman Corporation, bajo el nombre comercial Rexflex o de Evonik Degussa Corporation, bajo el nombre comercial Vestoplast.

Los adhesivos de la invención comprenderán una poliolefina funcional. Este componente se usará en una cantidad efectiva para aumentar la resistencia al calor. La resistencia al calor deseada dependerá de la formulación del adhesivo y la aplicación de uso final. El componente de poliolefina funcional se usará típicamente en cantidades de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 15% en peso o más, más típicamente, este componente se usará en cantidades de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% en peso, con base al peso total de la formulación adhesiva. La poliolefina funcional típicamente se agregará a una formulación de adhesivo de fusión en caliente en una cantidad efectiva para aumentar la resistencia al calor de la fusión en caliente al menos en 5°C o más. Se pueden lograr aumentos en la resistencia al calor de al menos 10°C y hasta 40°C o más.

Los ejemplos representativos de poliolefinas adecuadas incluyen homopolímeros y copolímeros de diversas olefinas tales como etileno, propileno, butileno, penteno, hexileno, hepteno y octeno. Monómeros adecuados para preparar poliolefina funcionalizada son, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos insaturados olefinicamente de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico, y los ésteres tert-butílicos correspondientes, por ejemplo, tert-butil(met)acrilato, ácidos dicarboxílicos insaturados olefinicamente de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico y los ésteres mono y/o di-tert-butilo correspondientes, por ejemplo, fumarato de mono o di-tert-butilo y mono- o maleato de di-tert-butilo, anhídridos dicarboxílicos insaturados olefinicamente de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, anhídrido maleico, sulfo o sulfonilo que contienen monómeros insaturados olefinicamente de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido p-estirenosulfónico, 2- (met)acrilamida-2-ácido metilpropenosulfónico o 2sulfonil(met)acrilato, monómeros insaturados olefinicamente que contienen oxazolinilo de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo viniloxazolininas y derivados de viniloxazolina, y monómeros insaturados olefinicamente que contienen epoxi de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, glicidil (met)acrilato o alil glicidil éter.

En una realización ejemplar, el monómero usado para preparar la poliolefina funcionalizada será anhídrido maleico mientras que la poliolefina será polipropileno. Por lo tanto, en una realización ejemplar, la poliolefina funcionalizada utilizada en la práctica de la invención es un polipropileno maleado.

El polipropileno maleado está disponible comercialmente, siendo fabricado por una serie de productores. Por ejemplo, un polipropileno maleado adecuado está disponible de Eastman Chemical con el nombre EPOLENE E-43.

Una variedad de poliolefinas maleadas adecuadas para su uso aquí están disponibles comercialmente y/o pueden obtenerse usando procedimientos conocidos. Por ejemplo, los polietilenos maleados están disponibles de Honeywell bajo los nombres comerciales A-C 575 y A-C 573, y de DuPont como productos enumerados como parte de su serie Fusabond E. Los polipropilenos maleados están disponibles en Honeywell bajo los nombres comerciales A-C 596 y A-C 597, de DuPont como productos enumerados bajo la serie de nombre comercial Fusabond P, y de Eastman bajo los nombres comerciales E-43, G-3015 y G-3003. Cualquiera de una variedad de procedimientos conocidos para producir poliolefinas maleadas a partir de compuestos precursores puede adaptarse para su uso para preparar materiales de partida adecuados para su uso en aquí. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 7,256,236, divulga ciertos métodos preferidos para producir polipropilenos maleados adecuados para su uso aquí.

Los adhesivos de fusión en caliente de la invención también comprenderán un agente de pegajosidad compatible. El componente de pegajosidad se usará típicamente en cantidades de 30 a 60% en peso, con base al peso total de la formulación de adhesivo.

El adhesivo de fusión en caliente de la invención comprende de 20-60 % en peso de un agente de pegajosidad hidrocarbonado hidrogenado, con base al peso total del adhesivo de fusión en caliente. Las resinas de pegajosidad útiles en la presente invención incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y mezclas de los mismos. Estas resinas de pegajosidad tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de 70°C a 150°C, y típicamente tendrán una viscosidad a 350°F (177°C), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 2000 centipoises. También están disponibles con diferentes niveles de hidrogenación o saturación, que es otro término comúnmente usado. Los ejemplos útiles incluyen Eastotac™ H-100, H-115 y H-130 de Eastman Chemical Co., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de ablandamiento de 100°C, 115°C y 130°C, respectivamente. Estos están disponibles en el grado E, el grado R, el grado L y el grado W, lo que indica diferentes niveles de hidrogenación, siendo E el menos hidrogenado y siendo W el más hidrogenado. El grado E tiene un número de bromo de 15, el grado R un número de bromo de 5, el grado L un número de bromo de 3 y el grado W tiene un número de bromo de 1. Eastotac™ H-142R de Eastman Chemical Co. tiene un punto de reblandecimiento de

aproximadamente 140°C. Otras resinas de pegajosidad útiles incluyen Escorez™ 5300, 5400 y 5637, resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez™ 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo modificada aromáticamente parcialmente hidrogenada, todas disponibles de Exxon Chemical Co.; WINGTACK® Extra, que es una resina de hidrocarburo de petróleo aromático alifático disponible de Sartomer; WINGTACK® 95, una resina de hidrocarburo de petróleo C-5 alifática disponible de Sartomer; y Regalite R9001 y Regalite S5100, una resina hidrocarbonada hidrogenada con diferente grado de hidrogenación, disponible de Eastman Chemical Company.

Existen numerosos tipos de colofonias y colofonias modificadas disponibles con diferentes niveles de hidrogenación que incluyen colofonias de goma, colofonias de madera, colofonias de talolja, colofonias destiladas, colofonias dimerizadas y colofonias polimerizadas. Algunas colofonias modificadas específicas incluyen ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias de madera y colofonias de talolja. Las calidades comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, Sylvatac™ RE103, un éster de colofonia de pentaeritritol disponible de Arizona Chemical Co., Permalyn™ 5110, una colofonia modificada con pentaeritritol disponible de Eastman Chemical Company y Foral 105 que es un éster de colofonia de pentaeritritol altamente hidrogenado también disponible de Eastman Chemical Company. Otros ejemplos incluyen Sylvatac™ RE85 y RE95, que son ésteres de colofonia de punto de fusión 85°C y 95°C, Sylvaros PR 295 y Sylvaros PR 140, que son colofonias polimerizadas y modificadas, y Sylvares TP2040 es una resina de terpeno modificada fenólica disponible de Arizona Chemical Co. y Foral AX-E es un ácido de colofonia hidrogenado de punto de fusión a 80°C disponible de Eastman Chemical Company. Otro agente de pegajosidad a manera de ejemplo, Piccotac 1115, tiene una viscosidad a 350°F (177°C) de aproximadamente 1600 centipoises. Otros agentes de pegajosidad típicos tienen viscosidades a 350°F (177°C) de mucho menos de 1600 centipoises, por ejemplo, de 50 a 300 centipoises.

Los adhesivos pueden, si se desea, también comprender una cera.

Las ceras adecuadas para su uso en la presente invención incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de subproducto de polietileno, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas tales como ceras de hidroxí estearamida y ceras de amida grasas. Las ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad, las ceras de subproductos de polietileno y las ceras Fischer-Tropsch se denominan convencionalmente en la técnica como ceras sintéticas de alto punto de fusión. Ceras modificadas, que incluyen ceras modificadas con acetato de vinilo tales como AC-400 (Honeywell) y MC-400 (disponible de Marcus Oil and Company), ceras modificadas con anhídrido maleico tales como Epolene C-18 (disponible de Eastman Chemical) y AC-575A y AC-575P (disponible de Honeywell) y las ceras oxidadas también son útiles en la práctica de la invención. Callista® 122, 158, 144, 435 y 152 disponibles de Shell Lubricants, Houston, TX; Sasolwax C80 y Sasolwax H-1, H-4 y H-8, ceras Fischer-Tropsch disponibles de Sasol Wax también son ceras preferidas para uso en la práctica de la invención.

Las ceras de parafina que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen Pacemaker® 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45 y 53 disponibles de Citgo Petroleum, Co.; Astor Okerin® 236 disponible de Honeywell; R-7152 Paraffin Wax disponible de Moore & Munger; R-2540 disponible de Moore y Munger; y otras ceras parafínicas tales como las disponibles de Sasol Wax bajo las designaciones de producto Sasolwax 5603, 6203 y 6805.

Las ceras microcristalinas útiles aquí son aquellas que tienen 50 por ciento en peso o más alcanos ciclo o ramificados con una longitud de entre 30 y 100 carbonos. En general son menos cristalinas que las ceras de parafina y polietileno, y tienen puntos de fusión superiores a aproximadamente 70°C. Los ejemplos incluyen cera de Amber Victory®, una cera de punto de fusión a 70°C disponible de Baker Petrolite Corp.; cera de Amber Bareco® ES-796, una cera de punto de fusión a 70°C disponible de Bareco; ceras de Amber Besquare® 175 y 195 y las ceras microcristalinas de punto de fusión a 80°C y 90°C, ambas disponibles en Baker Petrolite Corp.; Indramic® 91, una cera de punto de fusión a 90°C disponible de Industrial Raw Materials; y Petrowax® 9508 Light, una cera de punto de fusión a 90°C disponible de Petrowax. Otros ejemplos de ceras microcristalinas son Sasolwax 3971 disponible de Sasol Wax y Microwax K4001 disponible de Alfred Kochem GmbH.

Las ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad que se incluyen en esta categoría incluyen homopolímeros de etileno disponibles de Backer Petrolite Corp. como Polywax™ 500, Polywax™ 1500 y Polywax™ 2000. Polywax™ 2000 tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, un Mw/Mn de aproximadamente 1.0, una densidad a 16°C de aproximadamente 0.97 g/cm³, y un punto de fusión de aproximadamente 126°C.

Cuando se usa, el componente de cera típicamente estará presente en cantidades de hasta aproximadamente 45% en peso. La formulación que comprende un componente de cera comprenderá más típicamente de 5 a 40% en peso. Las ceras preferidas tienen una temperatura de fusión entre 49°C y 121°C (120°F y 250°F), más preferiblemente entre 66°C y 110°C (150°F y 230°F), y lo más preferiblemente entre 82°C y 104°C (180°F y 220°F).

Los adhesivos de la presente invención también pueden contener deseablemente un estabilizante o antioxidante. Estos compuestos se agregan para proteger el adhesivo de la degradación causada por la reacción con el oxígeno inducido por elementos como el calor, la luz o el catalizador residual de las materias primas, como la resina pegajosa.

Entre los estabilizantes o antioxidantes aplicables incluidos aquí se encuentran los fenoles impedidos de alto peso molecular y los fenoles multifuncionales tales como el fenol que contiene 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 muy próximos al grupo hidroxilo fenólico de los mismos. En particular, los grupos butilo terciarios generalmente se sustituyen en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos estéricamente voluminosos en las proximidades del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento, y correspondientemente, su reactividad; este obstáculo proporciona así el compuesto fenólico con sus propiedades estabilizantes. Fenoles impedidos representativos incluyen; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-bencenp; pentaeritritil tetrakis-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato; n-octadecil-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'-metilénbis (2,6-tert-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil-o-cresol); 2,6-di-tertbutilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5 triazina; di-n-octiltio)etil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-benzoato; y sorbitol hexa[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato].

El rendimiento de estos antioxidantes se puede potenciar adicionalmente mediante el uso, junto con los mismos, de sinergistas conocidos tales como, por ejemplo, ésteres de tiodipropionato y fosfitos. Disteariltiodipropionato es particularmente útil. Estos estabilizadores, si se usan, generalmente están presentes en cantidades de aproximadamente 0.1 a 1.5 por ciento en peso, preferiblemente de 0.25 a 1.0 por ciento en peso.

Tales antioxidantes están disponibles comercialmente de Ciba Specialty Chemicals e incluyen Irganox® 565, 1010, 1076 y 1726 que son fenoles impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como eliminadores de radicales y pueden usarse solos o en combinación con otros antioxidantes tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168 disponible de Ciba Specialty Chemicals. Los catalizadores de fosfito se consideran catalizadores secundarios y generalmente no se usan solos. Estos se usan principalmente como descomponedores de peróxido. Otros catalizadores disponibles son Cyanox® LTDP disponible de Cytec Industries y Ethanox® 330 disponible de Albemarle Corp. Muchos de tales antioxidantes están disponibles para usarse solos o en combinación con otros antioxidantes de este tipo. Estos compuestos se agregan a los fundidos calientes en pequeñas cantidades y no tienen efecto sobre otras propiedades físicas. Otros compuestos que podrían agregarse y que tampoco afectan las propiedades físicas son los pigmentos que agregan color o agentes fluorescentes, por mencionar solo un par. Los aditivos como estos son conocidos por los expertos en la técnica.

Dependiendo de los usos finales contemplados de los adhesivos, se pueden incluir otros aditivos tales como plastificantes, pigmentos, colorantes y rellenos añadidos convencionalmente a los adhesivos de fusión en caliente. Además, pequeñas cantidades adicionales de agentes de pegajosidad y/o ceras tales como ceras microcristalinas, aceite de ricino hidrogenado y ceras sintéticas modificadas con acetato de vinilo también se pueden incorporar en pequeñas cantidades, es decir, hasta aproximadamente 10% en peso, en las formulaciones del presente invención.

Las composiciones adhesivas de la presente invención se preparan mezclando los componentes en la masa fundida a una temperatura superior a aproximadamente 140°C a aproximadamente 200°C hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Dos horas suele ser suficiente. Se conocen varios métodos de mezcla en la técnica y cualquier método que produzca una mezcla homogénea es satisfactorio.

Se apreciará que las formulaciones se pueden adaptar para aplicaciones de uso final específicas. Las formulaciones para empaqueo y encuadernación típicamente tendrán una viscosidad de aproximadamente 700 cP a aproximadamente 10,000 cP a 180°C. Las formulaciones para aplicaciones de carpintería tendrían preferiblemente una mayor viscosidad de, por ejemplo, hasta aproximadamente 60,000 cP a 180°C.

Además de proporcionar a la técnica formulaciones adhesivas novedosas, la invención proporciona a la técnica con un método para aumentar la resistencia al calor de un adhesivo de fusión en caliente, con un método de unión de un sustrato a otro sustrato, y a artículos de fabricación que comprenden los adhesivos de la invención.

En una realización de la invención, se proporciona un método para aumentar la resistencia al calor de una composición adhesiva de fusión en caliente de acuerdo con la reivindicación 5. El método comprende añadir a una composición adhesiva de fusión en caliente una cantidad de una poliolefina funcional efectiva para aumentar la resistencia al calor de la composición. El método de la invención puede usarse para aumentar la resistencia al calor de una formulación adhesiva de fusión en caliente al menos en 5°C o más. Las formulaciones que muestran un aumento en la resistencia al calor de al menos 10°C, al menos 20°C, al menos 30°C, al menos 40°C y al menos 5°C o más se pueden lograr de acuerdo con la práctica de la invención.

En otra realización de la divulgación, se proporciona un método para unir un sustrato a un sustrato similar o diferente. El método comprende aplicar a al menos un primer sustrato una composición adhesiva de fusión en caliente fundida, poniendo un segundo sustrato en contacto con la composición aplicada al primer sustrato, y permitiendo que la composición se solidifique, por lo que el primer y segundo sustratos se unen entre sí, en el que la composición adhesiva de fusión en caliente comprende un polímero base termoplástico, un agente de pegajosidad y una poliolefina funcionalizada.

Aún otras realizaciones de la invención proporcionan a la técnica con diversos artículos de fabricación preparados que usan adhesivos de fusión en caliente que contienen una poliolefina funcional.

5 Los adhesivos de fusión en caliente de la invención encuentran uso en, por ejemplo, empaçado, conversión, fabricación de cigarrillos, encuadernación, acabado de bolsas, trabajo de la madera y en mercados de no tejidos.

Debido a la alta resistencia al calor, los adhesivos de la invención se pueden usar ventajosamente en aplicaciones de encuadernación en las que actualmente se usan adhesivos de fusión en caliente y curado por humedad.

10 El adhesivo es también particularmente útil en la fabricación de artículos no tejidos. Los adhesivos se pueden usar como adhesivos de construcción, como adhesivos de colocación, y en aplicaciones de fijación elástica en la fabricación de, por ejemplo, pañales, almohadillas higiénicas femeninas (que incluyen servilletas higiénicas convencionales y protectores de panty) y similares.

15 El uso del término trabajo de la madera se usa ampliamente aquí para referirse a artículos que comprenden un material de madera. Debe entenderse que el término "madera" se usa genéricamente y abarca todos los tipos de madera, así como compuestos que contienen madera, madera modificada, tableros de partículas y similares. Las aplicaciones de trabajo de madera incluyen, por ejemplo, el uso en la fabricación de pisos, encimeras laminadas, puertas, muebles y similares. El adhesivo de la invención se puede usar ventajosamente para unir un sustrato de
20 madera (es decir, madera, compuesto de madera o similares) a un segundo sustrato, que puede ser o no un sustrato de madera. Los adhesivos encuentran un uso particular como adhesivos de formación de cajas, cartones y bandejas, y como adhesivos de sellado, que incluyen aplicaciones de sellado en caliente, por ejemplo en el empaçado de cereales, galletas y productos de cerveza. Se abarcan por la invención recipientes, por ejemplo, cajas de cartón, estuches, cajas, bolsas, bandejas y similares, en el que el fabricante aplica el adhesivo del mismo antes
25 del envío al empaçador. Después del empaque, el contenedor se sella con calor.

En las aplicaciones de uso final de los empaques, los sustratos que se unirán incluirán kraft virgen y reciclado, kraft de alta y baja densidad, tableros de partículas y varios tipos de kraft y tableros de partículas tratados y recubiertos. Los materiales compuestos también se usan para aplicaciones de empaçado, como para el empaçado de bebidas
30 alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir tableros de partículas laminados a una lámina de aluminio que se lamina adicionalmente a materiales de película tales como polietileno, mylar, polipropileno, cloruro de polivinilideno, acetato de etileno vinilo y varios otros tipos de películas. Además, estos materiales de película también se pueden unir directamente a tableros de partículas o kraft. Los sustratos antes mencionados de ninguna manera representan una lista exhaustiva, ya que una tremenda variedad de sustratos, especialmente materiales compuestos, encuentran utilidad en la industria del empaçado.
35

Los adhesivos de fusión en caliente para el empaçado generalmente se extruyen en forma de perla sobre un sustrato que usa una bomba de pistón o un equipo de extrusión de bomba de engranaje. Los equipos de aplicación de fusión en caliente están disponibles en varios proveedores, que incluyen Nordson, ITW y Slautterback. Los
40 aplicadores de ruedas también se usan comúnmente para aplicar adhesivos de fusión en caliente, pero se usan con menos frecuencia que los equipos de extrusión.

Los siguientes ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos. Todas las partes en la formulación son en peso.

45 EJEMPLOS

Las Muestras 1-16 adhesivas se prepararon en un mezclador de una sola cuchilla calentado a 140 hasta aproximadamente 180°C mezclando los componentes mostrados en las Tablas juntos hasta homogeneidad.

50 Las viscosidades de fusión de los adhesivos de fusión en caliente se determinaron en un viscosímetro Brookfield Modelo RVT Thermosel que usa un husillo número 27, 20 rpm.

La tensión por calor se define como la temperatura a la cual falla un enlace tensionado. En los ejemplos que siguen a la tensión térmica, o la capacidad de una masa fundida caliente para resistir una temperatura elevada bajo las
55 fuerzas de escisión (también referidas aquí como tensión térmica por escisión) se usó para medir la resistencia al calor. La tensión por calor de escisión se midió usando el siguiente protocolo:

1. Se cortaron cuatro piezas de tablero de 75 mm x 25 mm y 75 mm x 50 mm de cartón corrugado con el acanalado que corre paralelo al borde más largo. En ambos lados del tablero, se dibujó una línea a 22 mm del extremo.
60

2. Aproximadamente 100 g de fusión en caliente en un pequeño contenedor de metal se calentó a la temperatura de aplicación.

3. El adhesivo se agitó con una espátula para asegurar una distribución uniforme del calor, la espátula se levantó del adhesivo para producir una corriente de adhesivo en el recipiente. Este proceso fue repetido para cada muestra.
65

ES 2 661 518 T3

4. La placa de 50 mm pasa bajo la corriente de adhesivo para dar un ancho de cordón de 3 mm a lo largo de la línea de 25 mm (la velocidad con la que se mueve la placa determinará el ancho del cordón).
5. La placa de 25 mm se tomó y se unió del mismo lado al mismo lado alineando la marca de 25 mm con la marca de 25 mm de la placa de 50 mm. La placa de 25 mm se coloca en el centro de la placa de 50 mm dejando adhesivo de fusión en caliente sin comprimir en ambos lados, este adhesivo sin comprimir una vez que se ha enfriado puede usarse para comprobar que el ancho de la perla es de 6.3 mm.
6. La unión se forma en 3 segundos y se coloca un peso de 100 g en el área de unión para garantizar una presión de unión uniforme. La unión se dejó al menos 24 horas antes de la prueba.
7. El extremo de la placa de 25 mm de la muestra unida fue perforada para permitir colgar un peso de 100 g de ella. La muestra se unió con la pieza de placa de 50 mm en un horno para que quedara horizontal con respecto al estante del horno con la placa de 25 mm hacia abajo que usa tres pinzas de mordaza y se le fijó un peso de 100 mm.
8. El horno se encendió y se ajustó a una temperatura de 40°C y se dejó durante 20 min. La temperatura del horno después de los 20 minutos iniciales se elevó en 3°C cada 15 minutos. La temperatura del horno detectada cuando la muestra falla representa la resistencia al calor de la muestra.
- 20 En los siguientes ejemplos:
- A-C® 573 y A-C® 575 son polímeros de polietileno maleado comercialmente disponibles de Honeywell. Estos productos difieren en la montura de anhídrido maleico injertado. El A-C® 575 producto contiene grandes cantidades de anhídrido maleico injertado.
- 25 A-C® 596 y A-C® 597 son polímeros de polipropileno maleados comercialmente disponibles de Honeywell. Estos productos difieren en la montura de anhídrido maleico injertado. The A-C® 597 producto contiene grandes cantidades de anhídrido maleico injertado.
- 30 Arkon P 100 es un agente de pegajosidad de hidrocarburo hidrogenado que tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 100°C (Arakawa Chemical Industries, Ltd.). Arkon P115 es un agente de pegajosidad de hidrocarburo hidrogenado que tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 115°C (Arakawa Chemical Industries, Ltd.).
- 35 EVA 400-28 es Escorene Ultra UL 40028 es un copolímero etileno-acetato de vinilo que tiene un índice de fusión de 400g/10min y un contenido de acetato de vinilo de 28% (Exxon Mobil Corp).
- EVA 25-28 es Escorene Ultra UL 02528 es un copolímero etileno-acetato de vinilo que tiene un índice de fusión de 25g/10min y un contenido de acetato de vinilo de 27.5% (Exxon Mobil Corp).
- 40 Escorex 5400 es una resina pegajosa de dicitopentadieno hidrogenado que tiene un punto de reblandecimiento de 100 a 106°C (ExxonMobil Chemical Company).
- 45 Evernox - 10 es un antioxidante (Everspring Chemical Co.).
- Irganox 1010 es un antioxidante (Ciba Specialty Chemicals).
- Kristalex F85 es una resina de estireno α -metil que tiene un punto de reblandecimiento de 85°C (Eastman Chemical Company).
- 50 Licocene® PP 1302, Licocene® PP 1502, Licocene® PP 2602 y Licocene® PP 6102 son grados de copolímero de polipropileno de metaloceno comercialmente disponibles de Clariant. Estos grados difieren en viscosidad y cristalinidad
- 55 Regalite R1090
- es una resina adherente de hidrocarburo hidrogenado con un punto de reblandecimiento de 90°C (Eastman Chemical Company).
- 60 Sasolwax H1 es una cera Fischer-Tropsch (Sasol Wax).
- Sasolwax 6805 es una cera de parafina (Sasol Wax).
- Vestoplast 828 es una APAO (Eastman Chemical Company).
- 65

ES 2 661 518 T3

Ejemplo 1

5 Formulaciones adhesivas de fusión en caliente que tiene los ingredientes que se muestran en la Tabla 1 donde se preparó y se comparó la resistencia al calor. Los resultados muestran que en la presencia de poliolefina maleada (Muestra 2), hubo un aumento significativo en la resistencia al calor. La Muestra 1 es comparativa.

Tabla 1

	Muestra 1	Muestra 2
A-C 596		3
Licocene PP 1302	30	30
Arkon P 1000	35	35
Vestoplast 828	34.7	34.7
Irganox 1010	0.3	0.3
Escisión de tensión por calor promedio (x = 4)	53.75	104.5
Viscosidad cP @170°C	3145	3020
@180°C	2375	2295

Ejemplo 2

10 Formulaciones adhesivas de fusión en caliente que tiene los ingredientes que se muestran en la Tabla 2 donde se preparó y se comparó la resistencia al calor. Los resultados muestran que en la presencia de poliolefina maleada (Muestra 4), hubo un aumento significativo en la resistencia al calor. Muestra 3 es comparativa.

15

Tabla 2

	Muestra 3	Muestra 4
A-C 573		5
Licocene PP 1302	25	25
Regalite R1090	35	35
Vestoplast 828	39.7	34.7
Irganox 1010	0.3	0.3
Escisión de tensión por calor promedio (x = 4)	49.75	65
Viscosidad cP @ 180°C	2750	1925

Ejemplo 3

20 Formulaciones adhesivas de fusión en caliente que tiene los ingredientes que se muestran en la Tabla 3 donde se preparó y se comparó la resistencia al calor.

Tabla 3

	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
A-C 573	5		
A-C 575		5	
A-C 597			5
Licocene PP 1502	25	25	25
Arkon P 100	35	35	35

ES 2 661 518 T3

	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7
Vestoplast 828	34.7	34.7	34.7
Irganox 1010	0.3	0.3	0.3
Escisión de tensión por calor promedio (x = 5)	77.8	79.6	108.2
Viscosidad cP @ 170°C @ 180°C	4720	5130	5140
	3640	3950	3840

Los resultados muestran que el polipropileno maleado usado en la Muestra 7 tiene una mayor influencia en el aumento de la resistencia al calor que el uso de polietileno maleado en las formulaciones de la Muestra 5 y 6.

5 Ejemplo 4

Formulaciones adhesivas de fusión en caliente que tiene los ingredientes que se muestran en la Tabla 4 donde se preparó y se comparó la resistencia al calor.

Tabla 4

	Muestra 8	Muestra 9
A-C 597		5
Licocene PP 2602	14.3	14.3
Licocene PP 6102	10.6	10.6
Arkon P 100	40	40
Vestoplast 828	30.1	30.1
Evernox - 10	0.3	0.3
Escisión de tensión por calor promedio (x = 4)	64.25	108

10 Los resultados muestran que en la presencia de poliolefina maleada (Muestra 9), hubo un aumento significativo en la resistencia al calor. Muestra 8 es comparativa.

15 Ejemplo 5

Formulaciones adhesivas de fusión en caliente que tiene los ingredientes que se muestran en la Tabla 5 donde se preparó y se comparó la resistencia al calor.

Tabla 5

	Muestra 10	Muestra 11
A-C 596		1
Licocene PP 2602	15.5	15.2
Licocene PP 6102	11.9	11.7
Arkon P 100	41.2	40.9
Vestoplast 828	31.4	31.2
Evernox - 10	0.4	0.4
Escisión de tensión por calor promedio (x = 4)	57.5	95

20 Los resultados muestran que en la presencia de poliolefina maleada (Muestra 11), hubo un aumento significativo en la resistencia al calor. La Muestra 10 es comparativa.

Ejemplo 6 de Referencia

Formulaciones adhesivas de fusión en caliente que tiene los ingredientes que se muestran en la Tabla 6 donde se preparó y se comparó la resistencia al calor.

5

Tabla 6

	Muestra 12	Muestra 13	Muestra 14	Muestra 15	Muestra 16
Sasolwax H1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Sasolwax 6805	15	15	15	15	15
Evernox 10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Escorez 5400	20	20	20	20	20
Kristalex F85	20	20	20	20	20
EVA 400-28	20	20	20	20	20
EVA 25-28	20	20	20	20	20
A-C 573		3			
A-C 575			3		
A-C 596				3	
A-C 597					3
Resultados de tensión de escisión por calor promedio (X = 4)	46	55.5	59.5	55.0	58.8
Viscosidad (cP) @180°C	2950	2700	2910	2785	2870

Los resultados muestran que la adición en caliente de aditivo poliolefínico maleado (Muestras 13-16) incrementó la resistencia al calor de un adhesivo a base de EVA convencional.

10 Se pueden realizar muchas modificaciones y variaciones de esta invención sin apartarse de su espíritu y alcance, como será evidente para aquellos expertos en la técnica. Las realizaciones específicas descritas aquí se ofrecen solo a modo de ejemplo, y la invención debe limitarse únicamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de fusión en caliente que comprende los siguientes componentes:
- 5 (A) de 20 a 75 % en peso, con base al peso total del adhesivo de fusión en caliente, de un componente polimérico adhesivo base, en el que el componente polimérico adhesivo base comprende
- i) de 5 a 50 % en peso, con base al peso total del adhesivo de fusión en caliente, de un componente de poliolefina de metaloceno; y,
- 10 ii) de 20 a 50 % en peso, con base al peso total del adhesivo de fusión en caliente, de un componente polimérico de α -olefina amorfo;
- (B) de 0.5 a 10 % en peso, con base al peso total del adhesivo de fusión en caliente, de una poliolefina maleada; y
- 15 (C) de 20-60 % en peso, de un agente de pegajosidad de hidrocarburos hidrogenados, con base al peso total del adhesivo de fusión en caliente.
2. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que el componente de poliolefina de metaloceno es un polietileno de metaloceno o un polipropileno de metaloceno.
- 20 3. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que la poliolefina maleada es un polietileno maleado o un polipropileno maleado.
- 25 4. Un artículo de fabricación que comprende el adhesivo como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Un método para aumentar la resistencia al calor de una composición adhesiva de fusión en caliente que comprende poliolefina de metaloceno y un polímero de α -olefina amorfo, donde dicho método comprende añadir a dicha composición adhesiva de fusión en caliente una cantidad de poliolefina funcional efectiva para aumentar la resistencia térmica de la composición en al menos 35°C, en el que la poliolefina funcional es un polietileno maleado o polipropileno maleado.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que después de la adición de dicha poliolefina funcional, la resistencia al calor del adhesivo es superior a 100°C.
- 35 7. El método de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que la composición de adhesivo de fusión en caliente comprende un copolímero de etilen vinil acetato.