

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 052**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

B42D 15/04 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2015 PCT/US2015/038883**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16004239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2015 E 15744768 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3164458**

54 Título: **Adhesivos termofusibles que no manchan, que fallan cohesivamente**

30 Prioridad:

03.07.2014 US 201462020760 P

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

08.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KANDERSKI, MONINA D. y
VITRANO, MICHAEL D.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 678 052 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

Adhesivos termofusibles que no manchan, que fallan cohesivamente

Campo de la invención

5 Los adhesivos termofusibles se han usado para unir temporalmente superficies entre sí para diversas aplicaciones de sobres de correo durante muchos años. Por ejemplo, se usan habitualmente para unir temporalmente una tarjeta de crédito de plástico a una lámina de cartulina o papel. También pueden usarse para unir temporalmente entre sí los bordes de un trozo de papel plegado mientras es transportado en el correo. Una vez que el consumidor recibe el artículo, se espera que el artículo plegado pueda ser abierto o la tarjeta de crédito ser retirada sin rasgar los sustratos. Si los sustratos son porosos o celulósicos como el papel, el manchado del papel no es aceptable.

10 Antecedentes de la invención

15 Históricamente, los adhesivos pegajosos más fácilmente retirables, que fallan adhesivamente de uno de los sustratos, se formulan con copolímeros de bloques estirénicos que contienen bloques centrales hidrogenados, tales como copolímeros de bloques de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS) o estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS). Estos tipos de formulaciones tienen una alta carga de aceite, para dar una liberación fácil, y son blandos, flexibles, y tienen características elastoméricas. Estos adhesivos se usan para mantener en su lugar artículos o anuncios en sobres de correo, y son muy adecuados para aplicaciones de superficies no porosas como tarjetas de plástico, películas, láminas, etc. Sin embargo, estos tipos de formulaciones termofusibles no son adecuadas para sustratos porosos como el papel de los sobres de correo, debido al manchado con aceite. Esto es debido principalmente a la alta concentración de aceite de la composición adhesiva y/o la composición de o tipo de papel usado. Además, estos tipos de adhesivos tienen un módulo más alto, y están diseñados para fallar adhesivamente de uno de los sustratos. Sin embargo, con aplicaciones de papel de sobres de correo, si el adhesivo no se aplica apropiadamente, el más alto módulo del adhesivo puede causar un rasgado del papel cuando se abre el sobre de correo.

25 Las patentes de EE.UU. 5.912.295 y 6.433.069, ambas cedidas a H.B. Fuller, describen adhesivos termofusibles sensibles a la presión de grado retirable usados en este tipo de aplicación. Ambas están dirigidas a adhesivos que fallan adhesivamente de uno de los sustratos. No hay mención sobre preparar un producto que falle cohesivamente, y por el contrario afirman que los "adhesivos termofusibles sensibles a la presión retirables" están diseñados para permitir la separación de los sustratos en cualquier momento después de la aplicación de un sustrato a otro sin fallo de los sustratos ni transferencia de adhesivo". (col. 1. línea 32 de la '295). No hay nada que sugiera el uso de un polímero de poliolefina secundario que pueda usarse para hacer que ocurra un fallo cohesivo.

35 Las patentes de EE.UU. 5.741.840 y 6.172.156, ambas cedidas a H.B. Fuller, describen adhesivos termofusibles que fallan cohesivamente para el uso en aplicaciones de envasado de alimentos. En este caso, sin embargo, los sustratos usados son películas de plástico de calibre grueso, usadas para envasar alimentos perecederos. El adhesivo está unido fuertemente a los sustratos, y falla cohesivamente cuando se abre. Dado que el adhesivo es sensible a la presión, el envase puede ser abierto y vuelto a sellar repetidamente. No se hace mención al manchado en ninguna de esas patentes, dado que las películas usadas no absorberían aceite, lo que podría causar un manchado. Los adhesivos termofusibles de la presente invención también fallan cohesivamente, pero no manchan sustratos porosos y no son adhesivos sensibles a la presión. Esto requiere una estrategia de formulación completamente diferente.

40 Existe una necesidad de un adhesivo termofusible no sensible a la presión que sirva para unir sustratos porosos entre sí sin manchar y que fallen cohesivamente cuando se abran, y eliminen de este modo el rasgado del sustrato.

Compendio de la invención

45 La presente invención se refiere a un adhesivo termofusible no sensible a la presión para uso en aplicaciones de sobres de correo que comprende un copolímero de bloques estirénico (SBC) con un bloque central hidrogenado como polímero principal en la composición. El adhesivo contiene aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso del SBC, aproximadamente 2% a aproximadamente 30% en peso de un polímero de poliolefina como polímero secundario en la composición, aproximadamente 10% a aproximadamente 70% en peso de un plastificante adecuado, aproximadamente 0% a aproximadamente 30% en peso de una cera, aproximadamente 0% a aproximadamente 50% en peso de una o más resinas dotadoras de pegajosidad, aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50% en peso de un estabilizante, y aproximadamente 0% a aproximadamente 3% en peso de aditivos auxiliares, para que la viscosidad de la composición sea igual a o menor que aproximadamente 10.000 centipoises (cP) a 163°C. La formulación equilibra la fuerza cohesiva y adhesiva requerida para asegurar que el adhesivo falle cohesivamente para impedir el rasgado del papel. Además, la presencia de un polímero poliolefínico secundario permite la absorción de aceite adicional en el polímero, impidiendo así que el aceite manche los sustratos o superficies a 25°C (77°F) hasta 71°C (160°F) sin aumentar significativamente la viscosidad.

Descripción detallada de la invención

Una amplia variedad de copolímeros de bloques estirénicos (SBC) son útiles como polímero principal en la presente invención, y están presentes en una cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente aproximadamente 15% a aproximadamente 40% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 20% a aproximadamente 30% en peso, en la composición. Estos polímeros SBC incluyen estructuras de tribloques A-B-A, estructuras de dibloques A-B, estructuras de copolímeros de bloques radiales (A-B)_n, así como versiones ramificadas e injertadas de tales, en donde el bloque terminal A es un bloque polimérico no elastomérico, típicamente poliestireno, y el bloque B es un dieno conjugado insaturado o una versión hidrogenada del mismo. En general, el bloque B es típicamente isopreno, butadieno, etileno/butileno (butadieno hidrogenado), etileno/propileno (isopreno hidrogenado), etileno-etileno/propileno (isopreno/butadieno hidrogenado) y mezclas de los mismos.

Hay muchos tipos diferentes de copolímeros de bloques estirénicos disponibles hoy en día en el mercado. Están disponibles en varios tipos químicos y tipos de estructuras diferentes. Los ejemplos de los copolímeros de bloques estirénicos (SBC) que pueden usarse en la composición de la presente invención incluyen estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-isopreno (SI), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), estireno-etileno propileno (SEP) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS o SIBS hidrogenado).

Para los fines de la presente invención, se prefiere que los bloques terminales de estireno del copolímero comprendan aproximadamente 10% a aproximadamente 40% en peso del copolímero, los bloques centrales del copolímero de bloques estirénico estén hidrogenados, y el copolímero tenga un índice de fusión menor que aproximadamente 30 gramos/10 minutos. Los polímeros SBC preferidos son por tanto estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), estireno-etileno propileno (SEP) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS o SIBS hidrogenado). Son polímeros particularmente preferidos los grados SEBS y SEEPS.

Los copolímeros de bloques estirénicos disponibles en el mercado útiles en la presente composición incluyen los copolímeros de bloques de la serie Kraton G, disponibles en Shell Chemical Company (Houston, Tex.), y los grados Septon 2000, 4000, 8000 de copolímeros de bloques disponibles en Kuraray Co. Ltd. Dentro de la gama de los polímeros SEBS, se ha encontrado que aquellos con aproximadamente 30% de estireno tienen una buena compatibilidad en la presente composición. Se prefiere particularmente el Kraton G1652M, que fabrica Kraton Performance Polymers. Este polímero tiene un contenido de estireno de 29%, un Índice de Fusión (ASTM D1238, 5 kg. 230°C) de 5 gramos/10 minutos, y un contenido de dibloques de 0 por ciento. Otros grados que son adecuados incluyen Kraton G1650, Kraton G1643 y Kraton G1657.

La composición adhesiva de la invención comprende un copolímero de bloques estirénico (SBC), preferiblemente con bloques centrales hidrogenados, tales como etileno/butileno, etileno/propileno, etileno-etileno/propileno, y mezclas de los mismos como polímero principal. Estos copolímeros de bloques tienen generalmente un peso molecular muy alto, lo que permite una carga de aceite más alta en la formulación. Esto permite propiedades blandas, flexibles y elastoméricas, que se requieren para la aplicación de sobres de correo de papel para impedir el rasgado de las fibras. El peso molecular de un copolímero de bloques está relacionado con su viscosidad en disolución a 25°C (77°F) para un tanto por ciento en peso dado (normalmente 25%, 20% o 10% en peso) de la concentración de polímero puro en un disolvente, normalmente tolueno. La viscosidad en disolución depende del peso molecular del copolímero de bloques. La viscosidad en disolución (25% en tolueno) de los copolímeros de bloques estirénicos que son útiles en la invención varía de aproximadamente 100 cP a aproximadamente 50.000 cP a 25°C (77°F). Más preferiblemente, la viscosidad en disolución a 25°C (25% en tolueno) es de aproximadamente 200 cP a aproximadamente 10.000 cP.

La composición adhesiva de la invención también comprende al menos un polímero de poliolefina como polímero secundario en una cantidad de aproximadamente 2% a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso. Puede usarse un único polímero de poliolefina secundario, o bien pueden incorporarse mezclas de dos o más polímeros de poliolefina secundarios en la composición adhesiva, dependiendo de la formulación deseada. El polímero secundario es un polímero de poliolefina que es diferente de los otros componentes de la presente composición adhesiva, es decir, diferente del polímero SBC, el plastificante, la cera, la resina dotadora de pegajosidad, el estabilizante y cualquier aditivo auxiliar que pueda usarse en la composición adhesiva. Por regla general, un polímero de poliolefina útil como polímero secundario de la presente composición tendrá una viscosidad a 190°C mayor que 1.000 centipoises (cP), lo que le distingue por tanto de otras poliolefinas de bajo peso molecular, tales como una cera de poliolefina que tiene típicamente una viscosidad a 190°C menor que 500 cP. Estos polímeros secundarios pueden estar compuestos de un homopolímero, un copolímero, un terpolímero, o mezclas de homopolímeros, copolímeros o terpolímeros. Hay diversos tipos de polímeros de poliolefina que se prefieren particularmente como polímero secundario en la invención, por ejemplo, poli-alfa-olefinas amorfas (APAO), copolímeros de bloques olefínicos (OBC), que son copolímeros de etileno y octeno, y poliolefinas catalizadas por metaloceno que comprenden interpolímeros de etileno/alfa-olefina o propileno/alfa-olefina lineales homogéneos. El

interpolímero comprende etileno o propileno y al menos una alfa-olefina C_2-C_{20} . El término "interpolímero" se emplea en la presente memoria para indicar un copolímero, o un terpolímero, o un polímero de orden más alto, como se describe en la patente de EE.UU. 6.582.829, cuya descripción se incorpora específicamente en la presente memoria por referencia.

- 5 La densidad de los polímeros de poliolefina secundarios que son útiles en la invención varía de aproximadamente 0,850 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³. Para equilibrar el módulo o la flexibilidad y compatibilidad de la composición adhesiva, la densidad preferida es de aproximadamente 0,850 g/cm³ a aproximadamente 0,920 g/cm³, más preferiblemente de aproximadamente 0,855 g/cm³ a aproximadamente 0,910 g/cm³, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,860 g/cm³ a aproximadamente 0,890 g/cm³. El índice de fusión del polímero de poliolefina secundario es preferiblemente mayor que aproximadamente 10 gramos/10 minutos a 190°C/2,16 kg usando ASTM D-1238. Más preferiblemente, el índice de fusión del polímero de poliolefina secundario es mayor que aproximadamente 30 gramos/10 minutos, y lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 100 gramos/10 minutos.

- 15 Como se apuntó anteriormente, la composición adhesiva de la presente invención puede comprender un polímero de poliolefina, o mezcla de polímeros de poliolefina, que es un copolímero basado en etileno y un comonómero de alfa-olefina C_3 a C_{20} , o propileno y un comonómero de alfa-olefina C_2 a C_{20} , obtenido por polimerización catalizada por metaloceno, como polímero de poliolefina secundario. El polímero de poliolefina catalizado por metaloceno tiene la función de proporcionar la fuerza cohesiva de la formulación. Hace esto proporcionando un módulo de almacenamiento (G') sustancialmente lineal en todo el intervalo de temperaturas de servicio de 0°C a 80°C. Los polímeros de poliolefina de tecnología catalítica de metaloceno útiles en la presente invención son polímeros elastoméricos dentro de un grupo más grande de olefinas. Las olefinas son hidrocarburos insaturados, y los monómeros más típicos usados en las poliolefinas son etileno y alfa-olefinas que contienen hasta veinte átomos de carbono. Los co-monómeros de olefina principales incluyen etileno, propileno, butano-1, 4-metilpenteno, hexano, octano, y combinaciones de los mismos. Sin embargo, para los fines de la presente invención, el comonómero de alfa-olefina contiene preferiblemente 3 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente contiene 4 a 10 átomos de carbono, y lo más preferiblemente contiene 4 a 8 átomos de carbono. Más particularmente, el comonómero de alfa-olefina puede seleccionarse de 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-dodeceno, 3-metil-1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. Se prefiere particularmente 1-buteno o 1-octeno copolimerizados con etileno.

- 20 Las poliolefinas incluyen polímeros de etileno, tales como polietileno, o polímeros de propileno, tales como polipropileno de alta y baja densidad, y combinaciones de los mismos, que incluyen combinaciones con otros comonómeros de alfa-olefina C_2-C_{20} . Las poliolefinas elastoméricas contienen típicamente etileno y propileno, junto con unidades comonoméricas olefínicas C_2-C_{10} . Algunos polímeros de poliolefina particularmente preferidos son copolímeros de etileno con al menos otro monómero olefínico, denominados "basados en etileno" porque el monómero predominante en peso es etileno, tales como copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de etileno-octeno, o copolímeros de propileno y al menos otro monómero olefínico, denominados "basados en propileno" porque el monómero predominante en peso es propileno, tales como copolímeros de propileno-etileno. Como se apuntó anteriormente, puede usarse en la presente composición una mezcla de uno o más copolímeros basados en etileno, o una mezcla de uno o más copolímeros basados en propileno, o una mezcla de uno o más copolímeros basados en etileno con uno o más copolímeros basados en propileno. El contenido de co-monómero de alfa-olefina en el copolímero basado en etileno es al menos 20% en peso y en el intervalo de 20% a 50% en peso, preferiblemente de 25% a 50% en peso, más preferiblemente de 30% a 50% en peso. El contenido de co-monómero de alfa-olefina en el copolímero basado en propileno es al menos 5% en peso, preferiblemente 5% a 30% en peso, y lo más preferiblemente 5% a 20% en peso. El copolímero preferido es un copolímero de propileno-etileno. Aunque puede usarse cualquier polímero que caiga en el intervalo de propiedades descritas anteriormente en la presente memoria, los polímeros de poliolefina preferidos útiles en esta invención están disponibles en Dow Chemical Co. bajo la designación de nombre comercial Affinity (copolímeros de etileno-octeno catalizados por metaloceno), o Versify (copolímeros basados en propileno catalizados por metaloceno), o en ExxonMobil Chemical Co. bajo la designación de nombre comercial Vistamaxx (copolímeros de propileno-etileno catalizados por metaloceno), o en Total Petrochemical bajo la designación comercial EOD, por ejemplo EOD-02-15 (que es un copolímero de polipropileno catalizado por metaloceno), o en Westlake Chemical Company bajo la designación comercial Epolene C-10 (que es un polímero de polietileno altamente ramificado), entre otros. Como se apuntó, aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 15% en peso del polímero de poliolefina catalizado por metaloceno, puede incorporarse en la presente composición adhesiva.

- 25 También puede emplearse como polímero olefínico secundario un elastómero de poliolefina catalizado por metaloceno funcionalizado. El término "funcionalizado" se refiere a polímeros que están modificados químicamente para contener un grupo funcional tal como epoxi, silano, sulfonato, amida, y particularmente anhídrido, en la cadena principal del polímero. Se prefiere particularmente un elastómero de poliolefina catalizado por metaloceno injertado con funcionalidad anhídrido maleico (MAH). Un ejemplo de estos polímeros de metaloceno injertados con MAH incluye Affinity® GA1000R, de Dow Chemical Company. Este polímero tiene una densidad de 0,878 gramos/cm³, un punto de fusión por DSC de 68°C y una Temperatura de Transición Vítrea de -58°C por DSC. La Viscosidad Brookfield a 177°C es 13.000 centipoises (cP), y el Índice de Fusión (ASTM 1238 con 190°C, 2,16 kg de peso) es

aproximadamente 660 gramos/10 minutos.

El componente APAO útil como polímero de olefina secundario en la presente invención comprende varias categorías diferentes de homopolímeros de propileno o etileno atácticos, de bajo peso molecular, de baja viscosidad en estado fundido, y sustancialmente amorfos, o copolímeros de propileno o etileno con un co-monómero de alfa-olefina. También puede usarse una mezcla de uno o más polímeros APAO en la presente composición. La expresión "sustancialmente amorfos" se define en la presente memoria como que tienen un grado de cristalinidad menor que 30%, determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) frente a un patrón de polipropileno altamente cristalino. Estos polímeros APAO preferidos pueden ser homopolímeros de propileno o bien copolímeros de propileno con uno o más co-monómeros de α -olefina, tales como, por ejemplo, etileno, buteno-1, hexeno-1 y octeno-1. El peso molecular medio ponderal de los polímeros APAO en el alcance de la presente invención está en el intervalo de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 150.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 g/mol. Los polímeros APAO tienen ventajosamente un punto de ablandamiento 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 en la presente memoria, el APAO más preferido se selecciona del grupo que consiste en homopolímero de propileno, copolímero de propileno-etileno, copolímero de propileno-buteno-1 y terpolímero de propileno-etileno-buteno-1. Los polímeros APAO de los tipos descritos anteriormente en la presente memoria están disponibles en el mercado en Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, bajo la designación de nombre comercial Eastoflex, o en Huntsman Corporation, Houston, TX, bajo la designación de nombre comercial Rextac, o en Degussa Corporation, Passipanny, NJ, bajo la designación de nombre comercial Vestoplast. Como se apuntó, puede mezclarse aproximadamente 2% a aproximadamente 30% en peso de APAO en la composición adhesiva, preferiblemente aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso.

Como se apuntó anteriormente, el componente polimérico olefínico secundario usado en la presente fórmula adhesiva termofusible según la presente invención puede ser también un copolímero de bloques olefínicos (OBC). Un "copolímero de bloques olefínicos" o OBC es un desarrollo más reciente en el área de las poliolefinas. Esta es una clase completamente nueva de polímeros de poliolefina producidos usando una tecnología de catálisis por transporte de cadenas que produce una estructura de bloques lineal de los monómeros en vez de un polímero aleatorio producido por tecnología Ziegler-Natta o de metaloceno tradicional. En este momento, son fabricados por Dow Chemical bajo el nombre comercial de Infuse®. Los OBCs consisten en bloques de etileno-octeno cristalizables (duros) con un contenido de co-monómero muy bajo y un punto de fusión alto, alternando con bloques de etileno-octeno amorfos (blandos) con un contenido de co-monómero alto y una temperatura de transición vítrea baja. Esto da al polímero una resistencia a temperaturas elevadas y una elasticidad mucho mejores en comparación con un polímero aleatorio de metaloceno típico de densidad similar. Estos polímeros se describen en la solicitud de patente internacional WO 2006/101966 y otras cedidas a Dow Chemical Co.

Los copolímeros de bloques olefínicos no deben ser considerados poli-alfa-olefinas amorfas, porque la arquitectura del polímero es completamente diferente (es decir, de bloques frente a aleatoria) y se produce específicamente para que tenga regiones cristalinas. Además, los OBCs son significativamente más estrechos en polidispersidad que otras olefinas usadas tradicionalmente, por ejemplo APAOs, lo que afecta a sus perfiles de fusión medidos por DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial). Son estas diferencias estructurales, en combinación con la estrecha polidispersidad de los OBCs, lo que proporciona un adhesivo termofusible con pegajosidad en caliente, adhesión y flexibilidad a temperaturas frías mejoradas, sin afectar a sus resistencia global a alta temperatura.

El copolímero OBC puede incorporarse en la composición en cantidades de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso, y lo más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso. Los copolímeros de bloques olefínicos (OBC) son poliolefinas con bloques alternantes de segmentos duros (altamente rígidos) y blandos (altamente elastoméricos). La estructura de bloques de los OBCs ofrece un equilibrio de rendimiento de flexibilidad y rociabilidad ventajoso en comparación con copolímeros poliolefínicos aleatorios. Los copolímeros OBC están disponibles en el mercado en Dow Chemical Company bajo el nombre comercial "Infuse®" en diferentes grados, que son distinguibles principalmente en base a su densidad y % en peso de cristalinidad como sigue:

Grado de OBC	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (MI)
Infuse 9817	0,877	15
Infuse 9807	0,866	15

Los OBCs se conocen bien en la técnica. Pueden encontrarse detalles de su síntesis y propiedades físicas en, por ejemplo, las solicitudes de patente internacional WO 2006/101966, WO 2006/102016, WO 2006/102150, WO 2009/029476 y la patente de EE.UU. 7.524.911, cuyas descripciones se incorporan específicamente en la presente memoria por referencia. Como se conoce en la técnica, la densidad de los OBC está relacionada directamente con su cristalinidad, es decir, cuanto más alta es la densidad, más alto es el tanto por ciento de cristalinidad. Los OBCs útiles en la presente composición adhesiva termofusible tienen densidades que varían de 0,860 g/cm³ a 0,900 g/cm³ y un índice de fusión de aproximadamente 10 g/10 minutos a aproximadamente 1.000 g/10 min, preferiblemente aproximadamente 30 g/10 minutos a aproximadamente 1.000 g/10 minutos, y lo más preferiblemente aproximadamente 100 g/10 minutos a aproximadamente 1.000 g/10 minutos, medido según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2,16 kg.

También pueden usarse mezclas de dos o más polímeros OBC. Por ejemplo, puede emplearse una mezcla de un primer polímero OBC y un segundo polímero OBC que es diferente al primer polímero OBC.

Es necesario para la presente invención un plastificante, que es típicamente líquido, pero también puede ser un sólido a temperatura ambiente, y está presente en una cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 70% en peso, preferiblemente aproximadamente 30% a aproximadamente 70% en peso, más preferiblemente aproximadamente 50% a aproximadamente 70% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 60% a aproximadamente 70% en peso, en la composición. Los plastificantes proporcionan fluidez al adhesivo y disminuyen la viscosidad, los valores de pelado, las temperaturas de transición vítrea y la fuerza cohesiva. Los plastificantes útiles en la presente memoria pueden incluir aceites hidrocarbonados minerales y basados en petróleo. Los aceites usados son principalmente aceites hidrocarbonados que son de contenido aromático bajo y son de carácter parafínico o nafténico. Esta invención también contempla el uso de aceites vegetales y sus derivados, y líquidos plastificantes similares.

Un plastificante adecuado puede seleccionarse del grupo que incluye los aceites plastificantes normales, tales como aceite mineral, pero también oligómeros olefínicos y polímeros de bajo peso molecular, así como aceites vegetales y animales y derivados de tales aceites. Los aceites derivados del petróleo que pueden emplearse son materiales de ebullición relativamente alta, que contienen solo una proporción menor de hidrocarburos aromáticos. A este respecto, los hidrocarburos aromáticos deben ser preferiblemente menos que 30% y más particularmente menos que 15% del aceite, medido por la fracción de átomos de carbono aromáticos. Más preferiblemente, el aceite puede ser esencialmente no aromático. Los oligómeros pueden ser polipropilenos, polibutenos, poliisoprenos hidrogenados, polibutadienos hidrogenados o similares que tienen un peso molecular medio entre aproximadamente 350 y aproximadamente 10.000. Los aceites vegetales y animales adecuados incluyen ésteres de glicerol de los ácidos grasos normales y productos de polimerización de los mismos. Pueden encontrarse otros plastificantes útiles en las familias de ésteres de dibenzoato, fosfato, ftalato convencionales, así como ésteres de mono- o poliglicoles. Los ejemplos de tales plastificantes incluyen, pero no se limitan a, dibenzoato de dipropilenglicol, tetrabenzoato de pentaeritritol, fosfato de 2-etilhexildifenilo, di-2-etilhexoato de polietilenglicol 400; ftalato de butilbencilo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo. Los plastificantes preferidos que encuentran utilidad en la presente invención son aceite mineral y polibutenos líquidos que tienen un peso molecular medio menor que 5.000.

El plastificante líquido sirve al propósito de reducir la viscosidad en estado fundido de la composición termofusible para facilitar la aplicación, reducir la fuerza cohesiva, y también plastificar el copolímero de bloques, lo que puede aumentar la pegajosidad y flexibilidad de la composición adhesiva. Los ejemplos de plastificantes útiles incluyen Calsol 5550, un aceite nafténico basado en petróleo disponible en Calumet Lubricants Co., y Kaydol White Mineral Oil, un aceite mineral parafínico disponible en Sonneborn, Inc.

Las resinas usadas para preparar adhesivos termofusibles basados en SBC caen en dos categorías: modificadoras de bloques terminales y modificadoras de bloques centrales. Una resina modificadora de bloques terminales es generalmente una con suficiente carácter aromático para que solo se asocie con los dominios de bloques terminales estirénicos. Si la resina tiene un punto de ablandamiento más alto que el estireno, tiende a reforzar el bloque terminal de estireno y proporcionar una resistencia a la temperatura más alta al adhesivo termofusible, a costa de una temperatura de aplicación y una viscosidad más altas. Estas resinas se asocian solo con la fase de bloques terminales del adhesivo, y por lo tanto no contribuyen generalmente a la pegajosidad y adhesión del sistema. Las resinas modificadoras del bloque central son agentes de pegajosidad que se asocian solo con el bloque elástico o bloque central, y contribuyen a la pegajosidad y adhesión del sistema. Es posible también formular usando un agente de pegajosidad con compatibilidad tanto con los bloques terminales como los bloques centrales. Estos materiales son útiles en equilibrar las propiedades del sistema.

La selección de un agente de pegajosidad para un copolímero de bloques depende generalmente de la composición del bloque central. Los copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno son los más fácilmente dotados de pegajosidad, y son muy compatibles con una amplia variedad de resinas, que incluyen resinas alifáticas tales como agentes de pegajosidad C₅ lineales, C₅ hidrogenados y C₉ hidrogenados. También son compatibles con resinas C₅ y C₉ parcialmente hidrogenadas, resinas C₅/C₉ mixtas, etc. Los copolímeros de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) tienen bloques centrales totalmente saturados, lo que proporciona una estabilidad térmica y de color muy buena, pero son más difíciles de dotar de pegajosidad porque los polímeros en sí tienen un módulo más alto con el que empezar. Los copolímeros de bloques SEBS son compatibles con muchas de las mismas resinas

enumeradas anteriormente.

Las resinas dotadoras de pegajosidad o agentes de pegajosidad que se usan en los adhesivos termofusibles de la presente invención son las que extienden las propiedades adhesivas y mejoran la adhesión específica. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "resina dotadora de pegajosidad" incluye:

- 5 (a) resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticas y cicloalifáticas que tienen puntos de ablandamiento de Anillo y Bola de 10°C a 160°C, determinados por el método ASTM E28-58T, resultando estas últimas resinas de la polimerización de monómeros que consisten principalmente en olefinas y diolefinas alifáticas y/o cicloalifáticas; también se incluyen las resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticas y cicloalifáticas hidrogenadas; son ejemplos de tales resinas disponibles en el mercado basadas en una fracción olefínica
10 C5 de este tipo la resina dotadora de pegajosidad Piccotac 95, comercializada por Eastman Chemical Company, y Escorez 1310LC, comercializada por ExxonMobil Chemical Company;
- (b) Resinas de hidrocarburos de petróleo aromáticas y los derivados hidrogenados de las mismas;
- (c) Resinas de hidrocarburos derivados del petróleo alifáticas/aromáticas y los derivados hidrogenados o funcionalizados con ácido de las mismas;
- 15 (d) Resinas cicloalifáticas modificadas con aromáticos y los derivados hidrogenados de las mismas;
- (e) Resinas de politerpeno que tienen un punto de ablandamiento de aproximadamente 10°C a aproximadamente 140°C, resultando generalmente estas últimas resinas de politerpeno de la polimerización de hidrocarburos terpénicos, tales como el mono-terpeno conocido como pineno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts a temperaturas moderadamente bajas; también se incluyen las resinas de
20 politerpeno hidrogenadas;
- (f) Copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, p.ej. estireno/terpeno, α -metilestireno/terpeno y viniltolueno/terpeno;
- (g) rosina natural y modificada, tales como, rosina de goma, rosina de madera, rosina de talloil, rosina destilada, rosina hidrogenada, rosina dimerizada y rosina polimerizada;
- 25 (h) ésteres de glicerol y pentaeritritol de rosina natural y modificada, tales como, por ejemplo, el éster de glicerol de rosina de madera de palé, el éster de glicerol de rosina hidrogenada, el éster de glicerol de rosina polimerizada, el éster de pentaeritritol de rosina hidrogenada, el éster de pentaeritritol de rosina de talloil, y el éster de pentaeritritol modificado con fenólicos de rosina; y
- 30 (i) resinas de terpeno modificadas con fenólicos tales como, por ejemplo, el producto de resina que resulta de la condensación en un medio ácido de un terpeno y un fenol.

Pueden requerirse mezclas de dos o más de las resinas dotadoras de pegajosidad descritas anteriormente para algunas formulaciones. Las resinas dotadoras de pegajosidad que son útiles para la presente invención pueden incluir quizás resinas dotadoras de pegajosidad polares, sin embargo, la elección de las resinas dotadoras de
35 pegajosidad polares disponibles está limitada, en vista del hecho de que muchas de las resinas polares parecen compatibles solo parcialmente con copolímeros de polipropileno catalizados por metaloceno y polímeros APAO.

Los agentes de pegajosidad preferidos para esta invención son resinas C₅, resinas C₅/C₉ mixtas y resinas C₅, C₉ y C₅/C₉ parcialmente o totalmente hidrogenadas que tienen puntos de ablandamiento de al menos aproximadamente 95°C, pero preferiblemente menos que aproximadamente 140°C, más preferiblemente menos que aproximadamente 115°C, y lo más preferiblemente menos que aproximadamente 110°C. Estas resinas se usan de aproximadamente
40 0% a aproximadamente 50% en peso de la composición, más preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 40% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 30% en peso de la composición.

Como se apuntó anteriormente, las resinas dotadoras de pegajosidad que son útiles dentro del alcance de la presente invención pueden seleccionarse de cualquiera de los tipos no polares, que están disponibles en el
45 mercado. Las resinas más preferidas son resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticas, cuyos ejemplos están basados en olefinas C₅ tales como Piccotac 9095 (antiguamente Hercotac 1148), disponible en Eastman Chemical Company, Kingsport, TN. Son muy preferidos productos no polares que están basados en DCDP hidrogenado o derivados modificados aromáticamente de los mismos, con puntos de ablandamiento por encima de 70°C. Son ejemplos de tales resinas Escorez 5400 y Escorez 5600, comercializados por ExxonMobil Chemical Company.

50 Pueden usarse ceras para reducir la viscosidad en estado fundido de la composición adhesiva termofusible. Aunque pueden usarse en la composición de la presente invención cantidades que varían de aproximadamente 0% a 30% en peso, las cantidades preferidas están entre aproximadamente 5% y aproximadamente 20% en peso. Estas ceras también pueden afectar al tiempo de endurecimiento y al punto de ablandamiento del adhesivo. Entre las ceras útiles están:

1. cera de polietileno de bajo peso molecular, esto es, de peso molecular medio numérico (Mn) igual a 500-3.000, que tiene un valor de dureza, determinado por el método ASTM D-1321, de aproximadamente 0,1 a 120, y que tiene un punto de ablandamiento por ASTM E-28 igual a o menor que aproximadamente 100°C;
- 5 2. ceras de petróleo tales como cera de parafina, que tienen un punto de fusión de aproximadamente 50°C a aproximadamente 80°C y cera microcristalina que tiene un punto de fusión de aproximadamente 55°C a aproximadamente 100°C, determinándose estos últimos puntos de fusión por el método ASTM D127-60;
3. ceras sintéticas preparadas polimerizando monóxido de carbono e hidrógeno, tales como cera de Fischer-Tropsch; y
- 10 4. ceras de poliolefina. Como se emplea en la presente memoria, el término "cera de poliolefina" se refiere a las entidades de bajo peso molecular poliméricas o de cadena larga comprendidas de unidades monoméricas olefínicas. Este tipo de material está disponible en Honeywell Performance Additives. Un ejemplo es AC-6, que es una cera de homopolímero de polietileno con un Punto de Caída Mettler (ASTM D-3954) de 106°C, una densidad de 0,92 g/cm³, y una viscosidad Brookfield de 375 cP a 140°C. Los
- 15 materiales que se prefieren para el uso en la composición de la presente invención tienen un punto de ablandamiento de Anillo y Bola (ASTM E28) de aproximadamente 100°C a aproximadamente 170°C. Como debe entenderse, cada uno de estos diluyentes de cera es un sólido a temperatura ambiente.

20 Otras sustancias que incluyen grasas y aceites hidrogenados animales, de pescado y vegetales tales como sebo hidrogenado, manteca de cerdo, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino, aceite de lacha, aceite de hígado de bacalao y similares, y que son sólidas a la temperatura ambiente en virtud de que están hidrogenadas, también se ha encontrado que son útiles con respecto a funcionar como un equivalente a un diluyente de cera. Estos materiales hidrogenados se denominan a menudo en la industria de los adhesivos "ceras animales o vegetales".

25 La presente invención puede incluir un estabilizante en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 4% en peso. Preferiblemente se incorpora de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3% de un estabilizante en la composición. Los estabilizantes que son útiles en las composiciones adhesivas termofusibles de la presente invención se incorporan para ayudar a proteger los polímeros apuntados anteriormente, y de este modo el sistema adhesivo total, de los efectos de degradación térmica y oxidativa que se producen normalmente durante la fabricación y aplicación del adhesivo, así como en la exposición habitual del producto final al entorno ambiental.

30 Entre los estabilizantes aplicables están fenoles impedidos de alto peso molecular y fenoles multifunción, tales como fenoles que contienen azufre y fósforo. Los fenoles impedidos son bien conocidos por los expertos en la técnica, y pueden caracterizarse como compuestos fenólicos que contienen radicales estéricamente voluminosos en estrecha proximidad al grupo hidroxilo fenólico de los mismos. En particular, están sustituidos generalmente grupos butilo terciario sobre el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto en relación al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos estéricamente voluminosos en la vecindad del grupo hidroxilo

35 sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y, correspondientemente, su reactividad; proporcionando así este impedimento estérico al compuesto fenólico sus propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen:

- 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno;
- tetrakis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol;
- 40 3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo;
- 4,4'-metilénbis(4-metil-6-terc-butilfenol);
- 2,6-di-terc-butilfenol;
- 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,3,5-triazina;
- 2,3,6-tris(4-hidroxí-3,5-di-terc-butil-fenoxi)-1,3,5-triazina;
- 45 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-octadecilo;
- 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo; y
- hexa-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxí-fenil)propionato de sorbitol.

Se prefiere especialmente como estabilizante el tetrakis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol.

50 El rendimiento de estos estabilizantes puede ser potenciado adicionalmente utilizando, conjuntamente con los mismos; (1) sinergistas tales como, por ejemplo, ésteres y fosfitos de tiodipropionato; y (2) agentes quelantes y desactivadores de metales como, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético, sales del mismo, y

disalicilalpropilendiimina.

5 Debe entenderse que pueden incorporarse otros aditivos auxiliares opcionales en cantidades de 0% a 3% en la composición adhesiva de la presente invención, a fin de modificar propiedades físicas particulares. Estos pueden incluir, por ejemplo, materiales tales como colorantes inertes, p.ej. dióxido de titanio, cargas, agentes fluorescentes, tensoactivos, otros tipos de polímeros, etc. Las cargas típicas incluyen talco, carbonato de calcio, arcilla, sílice, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, alúmina, alúmina hidratada, microesferas de vidrio, microesferas de cerámica, microesferas termoplásticas, barita y serrín.

10 Las viscosidades más bajas permiten aplicar el adhesivo a temperaturas más bajas, lo que ayuda a impedir el daño térmico a los sustratos. Las viscosidades de las composiciones adhesivas son preferiblemente menores que aproximadamente 10.000 cP a aproximadamente 163°C (325°F), más preferiblemente menores que aproximadamente 7.500 cP a aproximadamente 163°C, y lo más preferiblemente menores que aproximadamente 5.000 cP a aproximadamente 163°C.

15 La resistencia al manchado se consigue generalmente usando composiciones adhesivas que tienen una concentración relativamente alta de polímero, o usando polímeros con un peso molecular muy alto, y/o concentraciones bajas de plastificante líquido. Sin embargo, la viscosidad resultante, la fuerza cohesiva del adhesivo y el alargamiento son típicamente más altos que los deseados. Estas propiedades son útiles para impedir el manchado con aceite, pero podrían ser perjudiciales para las características exentas de rasgado de fibras necesitadas para el papel poroso de los sobres de correo. Esta invención ilustra la resistencia al manchado con aceite usando polímeros de poliolefina secundarios y/o aditivos para ayudar a la absorción/retención de aceite dentro de la composición en sí, sin aumentar significativamente la viscosidad y la fuerza interna del adhesivo.

20 El fallo cohesivo es la capacidad de un adhesivo de resistir fuerzas de separación internas. Para las aplicaciones de sobres de correo, generalmente es deseable tener cantidades aproximadamente iguales de adhesivo pegadas a ambos sustratos cuando se tira de ellos para separarlos. El fallo adhesivo, por otra parte, es la incapacidad del adhesivo de pegarse a ambos sustratos. Es decir, el adhesivo permanece sobre un sustrato y es arrancado del otro cuando se abre el artículo. Esta invención ilustra que las características exentas de rasgado de fibras pueden conseguirse equilibrando la fuerza interna o cohesiva del adhesivo y el alargamiento a la rotura para hacer que el adhesivo falle cohesivamente. Formulando el adhesivo para que tenga una cierta fuerza cohesiva, se puede tener esencialmente la misma fuerza de apertura independientemente de los sustratos implicados. Asumiendo que el adhesivo se une bien a los sustratos, la fuerza de apertura es determinada por la cantidad de adhesivo y el área sobre la que está aplicado el adhesivo. Si se tiene la misma cobertura de adhesivo, la fuerza requerida para abrir el sobre de correo será la misma, independientemente de los sustratos usados. Cuando se usa un adhesivo termofusible sensible a la presión como en las patentes de EE.UU. 5.912.295 y 6.433.069, la adhesión y por tanto la fuerza de apertura serán diferentes para cada sustrato usado. La resistencia al pelado del adhesivo para ese sustrato particular dictará la fuerza de apertura. La temperatura de aplicación tendrá también una gran influencia sobre la fuerza de unión y por tanto la fuerza de apertura requerida. Variaciones como esta pueden conducir fácilmente a un rasgado de las fibras al abrir el sobre de correo. Si el adhesivo se aplica demasiado frío, puede que no se pegue lo suficientemente bien para quedar unido al sobre, lo que puede dar como resultado que el sobre se abra prematuramente. El adhesivo podría caer y causar problemas con el equipo usado para procesar el sobre o en el equipo de clasificación usado por la oficina de correos.

35 La composición adhesiva termofusible puede aplicarse a un sustrato usando diversas técnicas de aplicación de adhesivos termofusibles, p.ej., extrusión (p.ej., aplicador de gotas), revestimiento por rodillo y revestimiento por boquilla de rendija. En un método de aplicación, la composición adhesiva termofusible se extruye a través de una boquilla sobre un sustrato y después se pone en contacto con un segundo sustrato. Según se enfría la composición, el primer sustrato forma una unión al segundo sustrato mediante la composición adhesiva termofusible. En otro método de aplicación, la composición adhesiva termofusible se aplica a un rodillo, se transfiere desde el rodillo a un primer sustrato, y después se pone en contacto con un segundo sustrato. Según se enfría la composición, el primer sustrato forma una unión al segundo sustrato mediante la composición adhesiva termofusible. La composición adhesiva termofusible puede aplicarse de diversas formas, que incluyen, p.ej., una gota, un patrón continuo/discontinuo (p.ej. intermitentemente (p.ej. puntos y guiones)), un patrón aleatorio, y combinaciones de los mismos. Los equipos para adhesivos termofusibles usado para estos tipos de aplicaciones son bien conocidos, y pueden obtenerse de diversos fabricantes, que incluyen Nordson Corporation, ITW Dynatec y Graco, Inc.

Procedimientos de ensayo

55 Descripción del método de ensayo del manchado y el rasgado de fibras: Cada sobre se dobló por la mitad, con el contenedor de la dirección y/o lugar de franqueo en la superficie que miraba hacia fuera. Los adhesivos se aplicaron en base a sus temperaturas de aplicación recomendadas. Se aplicaron tres puntos de adhesivo, cada uno de aproximadamente 0,32 centímetros (1/8 de pulgada) de diámetro, espaciados uniformemente aproximadamente 1,27 centímetros (1/2 de pulgada) desde el borde del sobre. El tiempo abierto fue tan corto como fue posible (1 segundo), seguido de 8 segundos de compresión a mano. Las muestras se dejaron endurecer durante una noche antes de ser colocadas en cámaras ambientales ajustadas a 25°C (77°F) y 71°C (160°F) durante un periodo de 24 horas. Las muestras se ensayaron inmediatamente después de la retirada de la cámara de ensayo en cuanto al tanto por ciento

de rasgado de fibras y el manchado. Se hicieron evaluaciones del tanto por ciento de rasgado de fibras y el manchado en un Papel de Sobre Estándar, Papel de Impresora Regular, Papel Manila, Papel de Foto de Chorro de Tinta, y una película de Poliamida. Los sustratos de papel y película se describen en la Tabla 8.

5 Descripción del ensayo de tracción (ASTM D412): Se usó un Método de Ensayo de Tracción similar al de ASTM D412, pero modificado como se describe en lo sucesivo, para determinar o predecir las características adhesivas evaluando la Fuerza Máxima (Esfuerzo a Carga Máxima), Alargamiento a Fuerza Máxima (Tanto por Ciento de Deformación a Carga Máxima) y Tanto por Ciento de Alargamiento a la Rotura (Tanto por Ciento de Deformación a la Rotura). La fuerza última o máxima y el tanto por ciento de alargamiento a la rotura ayudan a determinar o predecir el modo de fallos tales como fallo cohesivo, fallo adhesivo, y tanto por ciento de rasgado de fibras en papel de sobre poroso.

10 Método de Ensayo de Tracción: Se usa un molde de silicona para preparar las muestras para las determinaciones de la resistencia a la tracción y el alargamiento. La composición termofusible fundida se vierte directamente en el molde de silicona y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. Sin embargo, cuando el adhesivo termofusible está aún fundido, se pasa una espátula sobre el molde para retirar cualquier exceso de material. Después de que la composición de ensayo se enfría hasta la temperatura ambiente, el espécimen de ensayo se retira del molde de silicona. Después el espécimen de ensayo se acondiciona a 22°C (72°F) y 50% de humedad durante un mínimo de 24 horas antes de realizar el ensayo. El ensayo en sí se realiza bajo las mismas condiciones.

15 Aunque la muestra de ensayo tiene generalmente forma de pesa como se describe en ASTM D412, los extremos o bordes de la muestra de ensayo no son esféricos, sino que son cuadrados que tienen un tamaño de 2,54 centímetros por 2,54 centímetros (una pulgada por una pulgada). El centro de la muestra, que es el área de ensayo real, tiene 1,27 centímetros (media pulgada) de ancho y 1,27 centímetros (media pulgada) de largo. El grosor exacto de la muestra se mide con un micrómetro antes del ensayo, dado que el grosor puede variar dependiendo de la viscosidad y temperatura de la composición termofusible mientras se vierte en el molde. De manera general, el grosor de la muestra de ensayo será aproximadamente 0,63 centímetros (0,25 pulgadas).

20 El espécimen se coloca entre las mordazas de la máquina de ensayos de tracción, que se ajustan para que estén separadas 1,27 centímetros (media pulgada). Las sujeciones del medidor de tracción cubren completamente los extremos opuestos, con solo la porción central de 1,27 centímetros (media pulgada) de largo expuesta.

25 El ensayo de tracción usa una velocidad de cruceta de 5,08 centímetros (dos pulgadas) por minuto. El ensayo se continúa hasta que la muestra se rasga. La resistencia a la tracción se calcula tomando la fuerza en libras presentada por el medidor de tracción multiplicada por 2 para tener en cuenta la anchura del área de ensayo y dividida por el grosor de la muestra para determinar la resistencia a la tracción en libras por pulgada cuadrada. El alargamiento de la muestra a la rotura y a la carga máxima también se apunta. Para cada muestra, se ejecutan tres replicados y se promedian los resultados.

Ejemplos

35 Se prepararon y ensayaron varias mezclas experimentales. Se designan como Comparativo 1 a 4 en la Tabla 1. Estos adhesivos están basados en copolímero de bloques estirénicos (SBC) con un bloque central de etileno/butileno. Las composiciones varían de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 28% en peso del polímero SBC, aproximadamente 25% hasta aproximadamente 75% en peso de plastificante, 0% a aproximadamente 41% en peso de resina y 0% a aproximadamente 12% en peso de cera (véase la Tabla 1).

40 Tabla 1: Mezclas Comparativas

Proveedor	Materias primas	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Diversos proveedores	Cera de parafina 65,5-66,6°C (150-152°F)	5,1		12	
Sonneborn, Inc.	Kaydol (aceite)	25,7	75,0	63,0	55,5
Eastman Chemicals	Piccotac 9095 (resina)	41,2			
ExxonMobil Chemical	Escorez 5415 (resina)				24,3
Kraton Polymers	Kraton G1652M (SBC)	27,9	24,9	24,9	20,1
Diversos proveedores	Irganox 1010 (estabilizante)	0,1	0,1	0,1	0,1
Total (% en peso)		100	100	100	100
Propiedades físicas					

ES 2 678 052 T3

Proveedor	Materias primas	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Punto de ablandamiento de Anillo y Bola		110°C	91°C	89°C	79°C
Viscosidad a 149°C		7.450 cP	1.230 cP	1.200 cP	1.000 cP
Viscosidad a 163°C		4.025 cP	700 cP	680 cP	600 cP

Materias primas usadas en la Tabla 1

La cera de parafina es un material comercial disponible en varios proveedores, que incluyen ExxonMobil Oil Co. Tiene un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de aproximadamente 65,5°C (150°F).

5 Kaydol es un grado USP de aceite mineral blanco disponible en Sonneborn, Inc.

Piccotac 9095 es una resina C₅ modificada con aromáticos con un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de 94°C, disponible en Eastman Chemical Co.

Escorez 5415 es una resina de dicitopentadieno totalmente hidrogenada con un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de 115°C. Está disponible en ExxonMobil Chemical Co.

10 Kraton 1652M es un copolímero de bloques de estireno/etileno-butileno/estireno disponible en Kraton Polymers. Contiene 29% de estireno y tiene un Índice de Fusión de 5 gramos/10 minutos usando ASTM D-1238 (230°C/5 kg). No tiene contenido de dibloques.

Irganox 1010 es un antioxidante fenólico impedido disponible en BASF Chemicals.

15 Ninguna de las mezclas en la Tabla 1 cumple las características exentas de rasgado de fibras y no manchado requeridas para una aplicación de sobres de papel poroso. La Tabla 2 describe la manera en la que se evaluó el manchado con aceite asignando un porcentaje al grado de manchado y/o sangrado observado en el papel. Como se muestra en la Tabla 3, los resultados de ensayo mostraron que el Comp 2 tuvo el menor rasgado de fibras a aproximadamente 10% a 30%, pero se observó un manchado o migración de aceite significativo en el papel de sobre a ambas temperaturas de ensayo, 25°C (77°F) y 71°C (160°F). El Comp 4 tiene el segundo rasgado de fibras más bajo a 25%, y no se observó manchado con aceite a 25°C (77°F), pero a 71°C (160°F) el producto mostró un manchado significativo y 100% de rasgado de fibras (véanse las Tablas 2 y 3).

Tabla 2: Categoría de evaluación del manchado

Tanto por ciento (%) de manchado	Descripción
0%	No se observa manchado o sangrado.
25%	Manchado mínimo, apenas visible.
50-75%	Sangrado y manchado visible.
100%	Sangrado y manchado visible, muy pronunciado.

25 El rasgado de fibras (o destrucción del sustrato) es el porcentaje del área de unión del adhesivo cubierta con fibras una vez que el sobre se ha abierto.

Tabla 3: Resultado de la evaluación del rasgado de fibras y manchado con aceite en Papel de Sobre Estándar

	Temperatura de ensayo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	Temperatura de aplicación del adhesivo	% de rasgado de fibras	Comentarios sobre el manchado	% de rasgado de fibras	Comentarios sobre el manchado
Comp. 1	177°C (350°F)	100	Sin mancha	100	Sin mancha

	Temperatura de ensayo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
Comp. 2	138°C (280°F)	10	100% de mancha	30	100% de mancha
Comp. 3	138°C (280°F)	100	Sin mancha	70	100% de mancha
Comp. 4	138°C (280°F)	25	Sin mancha	100	100% de mancha

Como se muestra en la Tabla 4, el Comp. 2 tiene la fuerza máxima más baja (90,3 kPa (13,1 psi)) y un bajo alargamiento a la rotura (287%) comparado con las otras muestras. Los bajos resultados de fuerza máxima se correlacionan directamente con el resultado del rasgado de fibras en la Tabla 3, en el que el Comp. 2 tiene el rasgado de fibras más bajo.

- 5 El Comp. 4 tiene una fuerza máxima ligeramente más alta que Comp. 2, pero un alargamiento a la rotura aproximadamente 71% más alto comparado con el Comp. 2. El alargamiento a la rotura más alto tiene algunos efectos sobre el modo de fallo entre los dos productos, lo que se correlaciona directamente con los resultados del rasgado de fibras en la Tabla 3, en la que el Comp. 4 mostró un rasgado de fibras más alto comparado con el Comp. 2.
- 10 Los Comp. 1 y 3 tienen una fuerza máxima (>448,2 kPa (65 psi)) significativamente más alta que la de los Comp. 2 y 4 (138 kPa (<20 psi)). Sin embargo, el % de alargamiento a la rotura del Comp. 3 es el más bajo entre los cuatro productos. También, los Comp. 1 y 3 tienen 100% de rasgado de fibras a 25°C (77°F), pero el Comp. 3 mostró menos rasgado de fibras que el Comp. 1 a 71°C (160°F). Ambos productos (Comp. 1 y 3) tienen un rasgado de fibras significativamente más alto que los Comp. 2 y 4.
- 15 Los resultados de tracción en la Tabla 4 mostraron que la alta fuerza máxima se correlaciona directamente con los resultados del ensayo de rasgado de fibras en la Tabla 3. También, la fuerza máxima del adhesivo tiene un efecto mayor sobre el modo de fallo sobre el % de alargamiento a la rotura. Esta invención ilustra la importancia de encontrar el equilibrio entre la fuerza máxima y el % de alargamiento a la rotura para dar un adhesivo que falla cohesivamente y no causa rasgado de los sustratos.
- 20 Tabla 4: Resultados del ensayo de tracción (ASTM D412)

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Esfuerzo a carga máx. (kPa) (psi)	577,8 (83,8)	90,3 (13,1)	449,5 (65,2)	104,8 (15,2)
% Deformación a carga máx.	587,6	267,1	169,8	467
% Deformación a la rotura	614,6	287,1	186,9	479
Desplazamiento a la rotura (cm) (pulg)	7,9 (3,1)	3,6 (1,4)	2,3 (0,9)	6,1 (2,4)

- 25 Las composiciones adhesivas en la Tabla 5 incluyen un polímero SEBS entre 23,4%-28% en peso, 0%-16,5% en peso de polímero de olefina, 35%-60% en peso de plastificante, 0%-26,9% de resina dotadora de pegajosidad, 10%-29,9% de cera, y menos que 2,0% de aditivos. El Ejemplo 7 incluye polímeros secundarios que juegan un papel principal para alcanzar un adhesivo termofusible que no mancha, que falla cohesivamente, adecuado para aplicaciones de sobres porosos.

Tabla 5: Formulaciones experimentales

Materias primas	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Cera de parafina 65,5-66,6°C (150-152°F)	10	15,9	16,9	16,9	19,9	19,9	
Glicéridos de sebo hidrogenado						10	

ES 2 678 052 T3

Materias primas	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Epolene C-10 (polímero de olefina)							7,5
Kaydol USP aceite mineral blanco	35	40	43,0	50,0	55	45	60
Resina Piccotac 9095	26,9	16	15,0	8,0			
Kraton G1652M (SBC)	28	28	25,0	25,0	25	25	23,4
Affinity GA 1900 (polímero de olefina)							9,0
Irganox 1010 (estabilizante)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Total (% en peso)	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades físicas							
Viscosidad a 149°C	5.500 cP	2.875 cP	1.600 cP	1.200 cP	1.025 cP	895 cP	5.650 cP
Viscosidad a 163°C							2.300 cP
Punto de ablandamiento de anillo y bola	100°C	94°C	89°C	88°C	87°C	83°C	101°C

Materias primas usadas en la Tabla 5

La cera de parafina es un material comercial disponible en varios proveedores, que incluyen ExxonMobil Oil Co. Tiene un punto de ablandamiento de anillo y bola de aproximadamente 65,5°C (150°F).

- 5 Los glicéridos de sebo hidrogenado están disponibles en Acme-Hardesty Co. Es un material blanquecino similar a copos con un punto de ablandamiento de anillo y bola de aproximadamente 60°C.

Epolene C-10 es un polímero de polietileno altamente ramificado con un Índice de Fusión de aproximadamente 2.250 (ASTM D-1238 Condición B) y una densidad de aproximadamente 0,906 gramos/cm³ a 25°C (ASTM D-5). Está disponible en Westlake Chemical Corporation.

- 10 Kaydol es un grado USP de aceite mineral blanco disponible en Sonneborn, Inc.

Piccotac 9095 es una resina de hidrocarburo modificada con aromáticos con un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de 95°C. Puede obtenerse en Eastman Chemical Co.

- 15 Kraton G1652M es un copolímero de bloques de estireno/etileno-butileno/estireno disponible en Kraton Polymers. Contiene 29% de estireno y tiene un Índice de Fusión de 5 gramos/10 minutos usando ASTM D-1238 (230°C/5 kg). Contiene 0% de contenido de dibloques.

Affinity GA1900 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno catalizado por metaloceno disponible en Dow Chemical Company. Tiene un Índice de Fusión de aprox. 1.000 g/10 min usando 190°C/2,16 kg y una densidad de 0,870 g/cm³.

Irganox 1010 es un antioxidante fenólico impedido disponible en BASF Chemicals.

- 20 De las siete mezclas experimentales en la Tabla 5, solo el Ej. 7 no mostró manchado con aceite ni rasgado de fibras a 25°C (77°F) y 71°C (160°F), como se muestra en la Tabla 6. También, el Ej. 7 es la única formulación con una olefina como polímero secundario, como se muestra en la Tabla 5. Esto ilustra que la olefina, como polímero secundario, proporciona un equilibrio entre la fuerza cohesiva y el alargamiento que proporciona un adhesivo que falla cohesivamente cuando se usa en aplicaciones de papel de sobre poroso.

- 25 Ninguna de las siete mezclas experimentales mostró manchado a ambas temperaturas, 25°C (77°F) y 71°C (160°F), como se muestra en la Tabla 6. De manera general, el manchado con aceite en diversos sobres de papel es dependiente de la composición del papel, la porosidad, el grosor, el brillo, la opacidad y los revestimientos usados en el papel. Sin embargo, pueden conseguirse adhesivos termofusibles (HMA) que no manchan con aceite mediante la

formulación y selección del plastificante más compatible con el copolímero de bloques SBC o usando un polímero de alto peso molecular para permitir una retención de aceite más alta, y/o equilibrando la relación de plastificante y polímeros en la composición adhesiva. Típicamente, estas vías dan generalmente una viscosidad o fuerza cohesiva más alta, lo que afecta negativamente a las propiedades de exención de rasgado, y no son adecuadas para aplicaciones de papel de sobre.

5

El Ej. 7 ilustra el papel del polímero de olefina como polímero secundario para equilibrar la fuerza máxima y el alargamiento a la rotura necesarios para obtener una unión que falle cohesivamente. El polímero de olefina también proporciona una retención de aceite adicional, y ayuda a impedir la migración o el manchado de aceite en los sustratos de sobres de papel.

10 Tabla 6: Resultados de la evaluación del rasgado de fibras y el manchado con aceite en Papel de Sobre Estándar

		25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	Temp de aplicación del adhesivo	% de rasgado de fibras	Comentarios sobre el manchado	% de rasgado de fibras	Comentarios sobre el manchado
Ej. 1	177°C (350°F)	80	Sin mancha	0	Sin mancha
Ej. 2	177°C (350°F)	80	Sin mancha	0	Sin mancha
Ej. 3	135°C (270°F)	70	Sin mancha	0	Sin mancha
Ej. 4	135°C (270°F)	70	Sin mancha	0	Sin mancha
Ej. 5	135°C (270°F)	70	Sin mancha	0	Sin mancha
Ej. 6	135°C (270°F)	70	Sin mancha	0	Sin mancha
Ej. 7	149°C (300°F)	0	Sin mancha	0	Sin mancha

Tabla 7: Resultados del ensayo de tracción (ASTM D412) en las mezclas experimentales

	Ej. 4	Ej. 6	Ej. 7
Esfuerzo a carga máx. (kPa) (psi)	599,2 (86,9)	896,3 (130)	211,0 (30,6)
% de deformación a la carga máx.	151,9	98,6	288,3
% de deformación a la rotura	188,3	128	327,1
Desplazamiento a la rotura (cm) (pulg)	2,29 (0,9)	1,52 (0,6)	4,06 (1,6)

15 El Ej. 4 y el Ej. 6 tienen 70% de rasgado de fibras, mientras que el Ej. 7 no tiene rasgado de fibras a 25°C (77°F), como se muestra en la Tabla 6. El ensayo de tracción se ejecutó en estas tres mezclas para evaluar su fuerza máxima y % de alargamiento a la rotura como se muestra en la Tabla 7, y para determinar la correlación entre los resultados de tracción y los resultados del % de rasgado de fibras.

20 El Ejemplo 4 y el Ejemplo 6 ilustran los efectos de resinas y otros modificadores en las propiedades de tracción. Estas dos mezclas usan la misma cantidad de polímero SBC, pero difieren en la cantidad de resina, plastificante y otros modificadores en la composición adhesiva. El Ejemplo 6 muestra una fuerza máxima significativamente más alta y un % de alargamiento a la rotura más bajo en comparación con el Ejemplo 4, como se muestra en la Tabla 7. Esto es debido principalmente a los efectos del sebo animal totalmente hidrogenado en la composición adhesiva del Ejemplo 6, que la hace más rígida.

25 El Ejemplo 4 exhibe una fuerza máxima de aproximadamente 599,8 kPa (87 psi), que es 296,5 kPa (43 psi) más baja en comparación con el Ejemplo 6, como se muestra en la Tabla 6. Ambas mezclas experimentales mostraron un porcentaje de rasgado de fibras similar como se muestra en la Tabla 6. Estas propiedades de tracción indican que una fuerza máxima de aproximadamente 599,8 kPa (87 psi) es significativamente más alta que la que se requiere para características de fallo cohesivo.

De manera interesante, la composición adhesiva para esta invención ilustrada en el Ej. 7 mostró una fuerza máxima significativamente más baja y un % de alargamiento a la rotura más alto en comparación con el Ej. 4 y el Ej. 6. Estos datos de tracción se correlacionan con los resultados del % de rasgado de fibras, como se muestra en la Tabla 6.

5 La Tabla 9 muestra mezclas experimentales adicionales que se evaluaron para determinar los criterios de propiedades de tracción necesarios para obtener un producto que falla cohesivamente. Se comparan varias poliolefinas diferentes, junto con niveles variantes de aceite y agente de pegajosidad. Las formulaciones en la Tabla 9 se evaluaron en cuanto al manchado y el rasgado de fibras en varios tipos diferentes de papel, como se muestra en las Tablas 10 a 13. Las propiedades de tracción de estas formulaciones se muestran en la Tabla 14.

10 El papel de sobre varía significativamente de un tipo a otro. Algunas de las variables incluyen su composición base, nivel de porosidad, resistencia, peso base, resistencia al agua, etc. El papel revestido es papel que ha sido revestido por un compuesto para comunicar ciertas cualidades al papel, que incluyen peso, brillo superficial, brillo, opacidad, tersura, absorbencia de tinta, resistencia a los roces y una miriada de otras propiedades. Muchas de estas modificaciones pueden cambiar las propiedades de adhesión y características de manchado con aceite del adhesivo termofusible.

15 Se usa caolinita, carbonato de calcio, bentonita, talco y muchas otras cargas para revestir papel para la impresión de alta calidad usada en la industria del envasado y en revistas. La tiza o arcilla se une al papel con viscosificadores sintéticos, tales como látexes de estireno-butadieno y aglutinantes orgánicos naturales tales como almidón. La formulación de revestimiento también puede contener aditivos químicos como dispersantes o resinas, para dar resistencia al agua y resistencia en húmedo al papel, o para proteger contra la radiación ultravioleta.

20 El papel fino revestido estándar o papel revestido exento de madera (WFC) se produce principalmente para impresión offset. El papel fino revestido estándar es un papel de calidad usado normalmente para materiales para anuncios, libros, informes anuales y catálogos de alta calidad. El peso base varía de 90-170 g/m² y el brillo ISO entre 80-96%. La fibra consiste en más que 90% de pulpa química. El contenido total de pigmento está en el intervalo 30-45%, donde el carbonato de calcio y la arcilla son los más comunes.

25 Los papeles revestidos de bajo peso tienen pesos de revestimiento más bajos que el WFC estándar (3-14 g/m²/lado) y los pesos base y contenido de pigmento son también generalmente más bajos, 55-135 g/m² y 20-35% respectivamente.

30 El Papel de Impresora Estándar o Papel de Oficina Revestido estándar se ha diseñado tradicionalmente para el uso con máquinas de escribir y máquinas copiadoras, donde el papel normalmente no se humedece. Con estos tipos de papel, la humedad tiende a drenarse a través de las fibras lejos del punto de contacto para formar un disco. Para un papel de chorro de tinta, esta difusión da como resultado que la tinta se difunde en las fibras para formar un borrón grande que carece de intensidad de pigmento. Para una impresión de calidad más baja, será suficiente un papel de copia no revestido, pero los grados de calidad más alta requieren revestimiento.

35 El papel manila es un tipo de papel relativamente barato, hecho generalmente mediante un procedimiento menos refinado que otros tipos de papel. Se prepara típicamente a partir de fibras de madera semiblanqueadas. No es tan fuerte como el papel kraft pero tiene mejores cualidades de impresión. Es muy poroso y se usa generalmente a pesos base o grosor muy altos.

40 El papel de chorro de tinta es un papel fino especial diseñado para impresoras de chorro de tinta, clasificado típicamente por su peso, brillo y tersura, y a veces por su opacidad. El papel de chorro de tinta se prepara a partir de pulpa desprovista de tinta de alta calidad o pulpas químicas, y requiere una buena estabilidad dimensional, sin rizos o arrugas, buena resistencia superficial, y tersura superficial. La impresión por chorro de tinta de alta calidad con líneas oscuras, definidas, requiere que el papel tenga exactamente el grado justo de absorbencia para aceptar la tinta pero impedir su difusión hacia los lados. Los revestimientos tradicionales no se usan ampliamente para papeles de chorro de tinta. Para papeles de chorro de tinta mates, es común usar sílice como pigmento junto con poli(alcohol vinílico) (PVOH). Los papeles de chorro de tinta brillantes pueden prepararse por multirrevestimiento, revestimiento de resina o revestimiento por colado sobre un papel de laminación.

50 El papel de foto es una categoría de papel de chorro de tinta diseñado específicamente para la reproducción de fotografías, que es extremadamente blanco brillante debido a blanqueamiento o a sustancias tales como dióxido de titanio, y ha sido revestido con un material altamente absorbente que limita la difusión de la tinta lejos del punto de contacto. La arcilla altamente refinada es un revestimiento común para impedir la difusión de la tinta.

Tabla 8: Descripción del tipo de papel/película

Nombre del papel/película	Tipo del papel/película	Tipo del papel/película	Grosor (cm) (mil)
Papel de sobre estándar	Papel fino revestido estándar	Papel poroso	0,024 (9,3)

Nombre del papel/película	Tipo del papel/película	Tipo del papel/película	Grosor (cm) (mil)
Papel de impresora estándar	Papel de oficina revestido estándar	Papel poroso	0,009 (3,8)
Papel manila	Papel no revestido estándar	Papel poroso	0,026 (10,3)
Papel de foto de chorro de tinta H-P	Papel revestido	Papel poroso	0,011 (4,5)
Película de poliamida	Nailon orientado biaxialmente (BON)	Película no porosa	0,007 (3,1)

Tabla 9: Formulaciones de la invención

	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Scorez 5600 (resina)				7,5		
Epolene C-10 (polímero de olefina)	7,5	7,5				7,5
Cera de parafina 65,5-66,6°C (150-152°F)					7,5	
Kaydol (aceite)	60,0	69,0	67,5	60,0	60,0	60,0
Eastoflex 1060 (APAO)						9,0
Affinity GA 1900 (polímero de olefina)	9,0		9,0	9,0	9,0	
Kraton G1652M (SBC)	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4	23,4
Irganox 1010 (estabilizante)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Total (% en peso)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Propiedades físicas						
Viscosidad a 163°C	2.300 cP	815 cP	930 cP	1.100 cP	895 cP	2.335 cP
Punto de ablandamiento	101°C	89°C	88°C	85°C	89°C	101°C

Materias primas usadas en la Tabla 9

- 5 Scorez 5600 es una resina de dicitopentadieno modificada con aromáticos hidrogenada con un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de 100°C. Está disponible en ExxonMobil Chemical Co.
- Epolene C-10 es un polímero de polietileno altamente ramificado con un Índice de Fusión de aproximadamente 2.250 (ASTM D-1238 Condición B) y una densidad de aproximadamente 0,906 gramos/cm³ a 25°C (ASTM D-5). Está disponible e Westlake Chemical Corporation.
- 10 La cera de parafina es un material comercial disponible en varios proveedores, que incluyen ExxonMobil Oil Co. Tiene un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de aprox. 65,5°C (150°F).
- Kaydol es un grado USP de aceite mineral blanco disponible en Sonneborn, Inc.
- Eastoflex E1060 es una polialfaolefina amorfa disponible en Eastman Chemical Co. Es un copolímero de propileno y etileno con un punto de ablandamiento de Anillo y Bola de 135°C (ASTM E28) y una viscosidad a 190°C de 6.000 cP (ASTM D 3236).
- 15 Affinity GA1900 es un copolímero aleatorio de etileno/octeno catalizado por metaloceno disponible en Dow Chemicals. Tiene un Índice de Fusión de aprox. 1.000 g/10 min usando 190°C/2,16 kg y una densidad de 0,870 g/cm³.

Kraton G1652M es un copolímero de bloques de estireno/etileno-butileno/estireno disponible en Kraton Polymers. Contiene 29% de estireno y tiene un Índice de Fusión de 5 gramos/10 minutos usando ASTM D-1238 (230°C/5 kg). No contiene dibloques.

Irganox 1010 es un antioxidante fenólico impedido disponible en BASF Chemicals.

- 5 Como se muestra en la Tabla 9, el Ej. 7 y el Ej. 12 ilustran los diferentes tipos de poliolefinas que son útiles para esta invención. El Ej. 7 y el Ej. 12 tienen los mismos porcentajes totales de polímero de poliolefina secundario usado, pero difieren en la composición de olefina. El Ej. 7 usa 9% en peso de Affinity GA 1900 de Dow, que es un copolímero de etileno/octeno catalizado por metaloceno, y 7,5% en peso de Epolene C-10, que es un polímero de polietileno, y el Ej. 12 usa 9% en peso de Eastoflex E1060 de Eastman Chemicals, que es una polialfaolefina amorfa (copolímero de propileno y etileno) y 7,5% en peso de Epolene C-10. Los Ej. 7 a 9 también varían en concentración de aceite, de 60-69% en peso. Sorprendentemente, las composiciones de la presente invención pueden incorporar hasta aproximadamente 70% en peso de plastificante. Normalmente, las composiciones termofusibles no contienen tanto plastificante. Sin embargo, para la presente aplicación, el uso de cantidades de plastificante tan altas es claramente una ventaja, dado que cantidades más altas de plastificante disminuyen la viscosidad, pueden ayudar a
- 10 disminuir la temperatura de aplicación, y disminuyen significativamente los costes de materias primas.

15 Como se muestra en la Tabla 10, todos los Ej. 7-12 tienen características de no manchado a ambas temperaturas usando el Papel de Sobre Estándar, que es un tipo de Papel Fino Revestido Estándar. También, el Ej. 8 y el Ej. 9 mostraron el mayor manchado en Papel de Impresora Estándar a 25°C (77°F) y 71°C (160°F), mostrado en la Tabla 11.

- 20 Como se muestra en la Tabla 12, todas las mezclas de laboratorio tienen un manchado con aceite significativo en Papel de Foto de Chorro de Tinta. Este tipo de papel está revestido con arcilla altamente refinada u otro material de revestimiento que limita la difusión de la tinta lejos del punto de contacto. Por tanto, la migración de aceite o el manchado están más concentrados y son más visibles en Papel de Foto de Chorro de Tinta que en Papel de Impresora Estándar.

- 25 En la Tabla 13, estas mezclas no mancharon a 25°C (77°F) de temperatura usando Papel Manila, pero a 71°C (160°F), las mezclas con cantidades más altas de concentraciones de aceite, el Ej. 8 y el Ej. 9, mostraron 75% de manchas de aceite. Estos resultados indican que la concentración de aceite o plastificante más preferida es aproximadamente 70% en peso o menos, sin migración de aceite o manchado en papel de sobre/sustratos porosos.

- 30 Por lo tanto, el manchado con aceite es muy dependiente del tipo de papel usado además de la composición adhesiva. Los papeles que usan un nivel alto de materiales inorgánicos tales como arcilla, sílice o dióxido de titanio para aumentar el brillo u opacidad del papel, tal como el Papel de Foto de Chorro de Tinta, tienen una migración de aceite o manchado más visible en comparación con los otros grados de papel, que usan niveles más bajos de estos tipos de revestimientos.

- 35 Las mezclas experimentales Ej. 7 y Ej. 12 ilustran tipos diferentes de poliolefinas útiles para esta invención. El Ej. 7 usa Affinity GA 1900 de Dow, que es un copolímero de etileno-octeno catalizado por metaloceno, y el Ej. 12 usa Eastoflex E1060 de Eastman, que es un APAO. Ambas mezclas tienen una fuerza máxima y % de alargamiento a la rotura similares, como se muestra en la Tabla 14. Estos valores de tracción dieron características de fallo cohesivo. Estos resultados indican que la poliolefina preferida para esta invención incluye un APAO (copolímeros de propileno y etileno), y una poliolefina catalizada por metaloceno.

- 40 El Ej. 7, el Ej. 9 y el Ej. 11 ilustran los efectos de ceras y el tipo de ceras usadas en la composición adhesiva. El Ej. 11 usa cera de parafina, que aumentó la fuerza máxima en más que 206,8 kPa (30 psi) y disminuyó el alargamiento a la rotura en comparación con el Ej. 9. El uso de un polímero de polietileno altamente ramificado como Epolene C-10, como se muestra en el Ej. 7, aumenta la fuerza máxima en aproximadamente 103,4 kPa (15 psi), pero mantiene el tanto por ciento de alargamiento a la rotura en comparación con el Ej. 9. Ambas mezclas no mostraron rasgado de
- 45 fibras en los cuatro tipos de papel evaluados, como se muestra en las Tablas 10, 11, 12 y 13.

Tabla 10: Evaluación del rasgado de fibras y el manchado con aceite en Papel de Sobre Estándar

Adhesivo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	% de rasgado de fibras	Mancha	% de rasgado de fibras	Mancha
Ejemplo 7	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 8	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 9	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 10	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 11	20	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 12	0	Sin mancha	0	Sin mancha

Tabla 11: Evaluación del rasgado de fibras y el manchado con aceite en Papel de Impresora Estándar

Adhesivo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	% de rasgado de fibras	Mancha	% de rasgado de fibras	Mancha
Ejemplo 7	0	Sin mancha	0	25% de mancha
Ejemplo 8	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 9	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 10	0	Sin mancha	0	25% de mancha
Ejemplo 11	0	Sin mancha	0	25% de mancha
Ejemplo 12	0	Sin mancha	0	25% de mancha

Tabla 12: Evaluación del rasgado de fibras y el manchado con aceite en Papel de Foto de Chorro de Tinta

Adhesivo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	% de rasgado de fibras	Mancha	% de rasgado de fibras	Mancha
Ejemplo 7	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 8	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 9	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 10	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 11	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha
Ejemplo 12	0	25% de mancha	0	50-75% de mancha

Tabla 13: Evaluación del rasgado de fibras y el % de manchado en Papel Manila

Adhesivo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	% de rasgado de fibras	Mancha	% de rasgado de fibras	Mancha
Ejemplo 7	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 8	0	Sin mancha	0	75% de mancha
Ejemplo 9	0	Sin mancha	0	75% de mancha
Ejemplo 10	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 11	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 12	0	Sin mancha	0	Sin mancha

Tabla 14: Resultados de ensayos de tracción (ASTM D412)

	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Esfuerzo a carga máx. (kPa) (psi)	210,9 (30,6)	139,3 (20,2)	113,8 (16,5)	120,7 (17,5)	319,2 (46,3)	188,9 (27,4)
% de deformación a carga máx.	288,3	284	264	327,5	141,9	328
% de deformación a la rotura	327,1	314,7	287,7	343,8	168,3	350
Desplazamiento a la rotura (cm) (pulg)	4,06 (1,6)	4,06 (1,6)	3,56 (1,4)	4,32 (1,7)	2,03 (0,8)	4,32 (1,7)

- 5 Se hizo también un ensayo para evaluar el modo de fallo en una película no porosa. Los datos en la tabla 15 muestran que ninguno de los Ejemplos 7-12 tuvo rasgado de fibras ni manchado cuando se ensayaron en película de poliamida. Estos resultados muestran que la invención es fácilmente aplicable a sustratos no porosos, tales como una película de poliamida.

Tabla 15: Evaluación del rasgado de fibras y el % de manchado en película de Poliamida

Adhesivo	25°C (77°F)		71°C (160°F)	
	% de rasgado de fibras	Mancha	% de rasgado de fibras	Mancha
Ejemplo 7	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 8	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 9	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 10	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 11	0	Sin mancha	0	Sin mancha
Ejemplo 12	0	Sin mancha	0	Sin mancha

10

Se realizó un estudio adicional para determinar el % de rasgado de fibras y las características de no manchado a temperaturas más bajas que 25°C (77°F). El Ejemplo 7 mostró que no se observó mancha de aceite hasta -18°C (0°F) de temperatura, y no se observó rasgado de fibras a temperaturas por encima de 10°C (50°F).

15

Tabla 16: Evaluación del rasgado de fibras y el manchado en Papel de Sobre Estándar por debajo de 25°C (77°F)

Ejemplo 7	% de rasgado de fibras medio	Mancha
-18°C (0°F)	100	Sin mancha
-12°C (10°F)	100	Sin mancha
-7°C (20°F)	100	Sin mancha
2°C (35°F)	100	Sin mancha
4°C (40°F)	10	Sin mancha
10°C (50°F)	0	Sin mancha
16°C (60°F)	0	Sin mancha
25°C (77°F)	0	Sin mancha
71°C (160°F)	0	Sin mancha

5 La composición adhesiva útil en el método de la presente invención puede producirse usando cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica. Un ejemplo representativo del procedimiento implica colocar todas las sustancias líquidas en un hervidor mezclador con camisa y preferiblemente en una mezcladora de uso intensivo con camisa del tipo Baker-Perkins o Day, y que está equipada con rotores, y después de eso elevar la temperatura de esta mezcla hasta un intervalo de 120°C a 177°C. Se añaden después las resinas sólidas dotadoras de pegajosidad y otros aditivos y se funden para formar una mezcla homogénea. Finalmente, se añade el polímero y se mezcla hasta que esté completamente mezclado. Debe entenderse que la temperatura precisa a usar en esta etapa dependería del punto de fusión de los ingredientes particulares y la viscosidad del adhesivo acabado. La composición adhesiva resultante se agita hasta que los polímeros se disuelven completamente. Después se aplica un vacío para retirar cualquier aire atrapado. Después el adhesivo acabado se envasa en la forma apropiada.

15 A partir de los datos presentados en las Tablas 7 y 14, es evidente que para impedir el rasgado del sustrato la resistencia a la tracción de la composición debe ser menos que 551,6 kPa (80 psi), preferiblemente menos que 482,6 kPa (70 psi), más preferiblemente menos que 413,7 kPa (60 psi) y lo más preferiblemente menos que 344,7 kPa (50 psi). La resistencia a la tracción deseada depende hasta cierto punto del sustrato sobre el que se aplica la composición termofusible.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva termofusible, que comprende una mezcla de los siguientes componentes:
 - a) aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso de un polímero principal que comprende un copolímero de bloques estirénicos con un bloque central hidrogenado;
 - 5 b) aproximadamente 2% a aproximadamente 30% en peso de un polímero de poliolefina secundario, teniendo dicho polímero secundario una densidad de aproximadamente 0,850 g/cm³ a aproximadamente 0,965 g/cm³, y un índice de fusión igual o mayor que 10 gramos/10 minutos a 190°C;
 - c) aproximadamente 10% a aproximadamente 70% en peso de un plastificante sólido o líquido;
 - d) aproximadamente 0% a aproximadamente 30% en peso de una cera;
 - 10 e) aproximadamente 0% a aproximadamente 50% de una resina dotadora de pegajosidad que tiene un punto de ablandamiento de al menos aproximadamente 95°C;
 - f) aproximadamente 0,1% a aproximadamente 4% en peso de un estabilizante;
 - g) aproximadamente 0% a aproximadamente 3% en peso de aditivos auxiliares;
- 15 en donde los componentes totalizan 100% en peso de la composición, y la viscosidad de la composición es igual a o menor que aproximadamente 10.000 cP a 163°C.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde dicho copolímero de bloques estirénicos comprende aproximadamente 15% a aproximadamente 40% en peso de la composición.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho copolímero de bloques estirénicos tiene bloques terminales estirénicos de aproximadamente 10% a aproximadamente 40% en peso, y un índice de fusión menor que 30 gramos/10 minutos.
- 20 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho copolímero de bloques estirénicos se selecciona del grupo que consiste en estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno propileno (SEP), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS).
- 25 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de olefina secundario comprende aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso de la composición.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero de olefina secundario tiene una densidad de aproximadamente 0,855 g/cm³ a aproximadamente 0,910 g/cm³, y un índice de fusión igual o mayor que 100 gramos/10 minutos a 190°C.
- 30 7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero de olefina secundario es un polímero de poliolefina catalizado por metaloceno que comprende un copolímero de etileno y una alfa-olefina C₃ a C₂₀ o un copolímero de propileno y una alfa-olefina C₂ a C₂₀.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero de poliolefina secundario es una poli-alfa-olefina amorfa (APAO).
- 35 9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polímero de poliolefina secundario es un copolímero de bloques de olefina (OBC).
10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho plastificante se selecciona del grupo que consiste en aceites nafténicos, aceites parafínicos y aceites minerales.
- 40 11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho plastificante comprende aproximadamente 50% a aproximadamente 70% en peso de dicha composición.
12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha cera se selecciona del grupo que consiste en una cera de parafina, una cera microcristalina, una cera sintética y una cera de poliolefina.
13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición tiene una viscosidad menor que 5.000 cP a 163°C.

14. Un artículo que comprende un papel de sobre y la composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

15. El artículo según la reivindicación precedente, en donde dicho papel de sobre está comprendido de papel de sobre estándar, papel de impresora regular, papel manila, papel de foto de chorro de tinta o una película de poliamida.

5