

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 515**

51 Int. Cl.:

C08K 5/29 (2006.01)

C09J 167/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015 PCT/EP2015/061836**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015 E 15725031 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3152254**

54 Título: **Adhesivo de fusión en caliente no reactivo, su fabricación y su uso en envases de sellado**

30 Prioridad:

03.06.2014 EP 14170916

16.12.2014 EP 14198122

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

18.10.2018

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (100.0%)

Arkelsedijk 46

4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

SCHAEKENS, CHRIS FRANÇOIS HUBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 686 515 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 no reactivo, su fabricación y su uso en envases de sellado

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un adhesivo de fusión en caliente no reactivo que contiene un copolímero que se compone sustancialmente de un producto de reacción de láctido (L) y caprolactona (C) en una relación molar (L/C) de al menos 1,5. La invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de dicho adhesivo de fusión en caliente no reactivo. La invención finalmente se refiere a un procedimiento para sellar un envase por medio de dicho adhesivo de fusión en caliente no reactivo. Como se usa en la presente memoria, "adhesivo de fusión en caliente" se refiere a una composición de polímero termoplástico que se calienta para obtener un líquido de viscosidad fluida, y
10 después de la aplicación a un sustrato, se enfría para obtener un sólido. Después de que el adhesivo de fusión en caliente se solidifica tras enfriamiento a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión o por debajo de su temperatura de transición de solidificación, se forma una unión adhesiva entre el sustrato y el material adhesivo. Como esencialmente no se forman enlaces químicos entre el adhesivo y el sustrato sobre el que se aplica el adhesivo, el adhesivo de fusión en caliente se denomina generalmente como un adhesivo de fusión en caliente no reactivo.
15

Los adhesivos de fusión en caliente a menudo se usan para unir dos sustratos juntos de modo de mantener los dos sustratos en una relación fija entre sí. Los adhesivos de fusión en caliente también se usan en artículos que incluyen una capa no tejida para unir la capa no tejida y una capa de película polimérica. Los adhesivos de fusión en caliente se usan adicionalmente para adherir construcciones de envasado, por ejemplo, bolsa, caja, caja de cartón, caja y bandeja juntas para construir el envase, cerrar el envase o ambos.
20

Antecedentes de la invención

Un adhesivo de fusión en caliente no reactivo del tipo mencionado en el párrafo inicial se conoce como tal. Por ejemplo, la publicación "Polímeros a base de ácido láctico como adhesivos de fusión en caliente para aplicaciones de envasado", publicado en Int. J. of Adhesion & Adhesives 22 (2002), páginas 219 - 226 describe dicho adhesivo.
25 Más particularmente, este documento se refiere a una investigación de copolímeros a base de poli (L-láctido) y poli (ε-caprolactona) con una relación molar (L/C) de 81/19. Los copolímeros de este tipo son de interés debido a su biodegradabilidad. En ambientes de compost, es conveniente que la mayor parte del material de envasado se pueda degradar dentro de un cierto período de tiempo. Por lo tanto, es importante que el posible material adhesivo restante también se pueda degradarse dentro del mismo período de tiempo.

30 El adhesivo de fusión en caliente no reactivo conocido muestra una desventaja importante. Parece que su estabilidad térmica a largo plazo no es óptima. Por lo tanto, las propiedades adhesivas parecen degradarse de manera inaceptable si el adhesivo se expone durante un período de tiempo prolongado a una temperatura más alta. Se observan efectos no deseados como pérdida de fuerza de adhesión, especialmente si el adhesivo se almacena durante varios días o más a temperaturas de aproximadamente 175 °C o más. Después de tal período de exposición, no se puede usar adecuadamente para sellar envases, especialmente si el material del envase está compuesto de cartón, madera y otros tipos de materiales de envasado.
35

Sumario de la invención.

La presente invención tiene como objeto mitigar o al menos reducir el problema técnico mencionado en el párrafo anterior. Más particularmente, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un adhesivo de fusión en caliente no reactivo, que se puede almacenar durante un largo tiempo a temperaturas elevadas y aún mantener sus propiedades de adhesión. Tal adhesivo mejorado del tipo definido en el párrafo inicial por lo tanto debería proporcionar buenas propiedades de adhesión, que además sean estables a lo largo del tiempo. La invención también tiene como objetivo proporcionar un procedimiento simple y fiable para la fabricación de dicho adhesivo de fusión en caliente no reactivo mejorado. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método para sellar un envase hecho de un material de envasado, especialmente material de cartón, en el que se puede usar ventajosamente el adhesivo de la invención.
40
45

Estos y posibles objetos adicionales de la invención se obtienen con un adhesivo de fusión en caliente no reactivo que contiene un copolímero que está compuesto sustancialmente por un producto de reacción de láctido (L) y caprolactona (C) en una relación molar (L/C) de al menos 1,5, tal adhesivo se caracteriza porque el adhesivo comprende adicionalmente un compuesto de carbodiimida. Los ejemplos de compuestos adecuados son las carbodiimidias alifáticas dicitohexil carbodiimida e isopropil carbodiimida. Las carbodiimidias especialmente adecuadas son carbodiimidias aromáticas, de las cuales el compuesto bis-3-isocianato-4-metilfenil carbodiimida es un buen ejemplo. Otros ejemplos o compuestos de carbodiimida adecuados se describen en la Patente U.S. Núm. 4.263.221.
50

55 Se ha descubierto inesperadamente que incluir una cantidad pequeña pero efectiva de un compuesto de carbodiimida en el adhesivo de fusión en caliente no reactivo lleva a un sorprendente aumento en la estabilidad de las propiedades de adhesión de dicho adhesivo. La evidencia experimental ha demostrado que solo una pequeña

cantidad, en el orden de un % bajo o menor en peso (en comparación con el peso total del copolímero y la carbodiimida en el adhesivo), de un compuesto de carbodiimida ya es suficiente para mostrar el efecto estabilizante. Por lo tanto, una cantidad de 0,05 -2,5% en peso ya es suficiente para proporcionar al adhesivo sus propiedades de adhesión estables deseadas. Una cantidad de carbodiimida menor de 0,05% en peso generalmente no lleva a un aumento óptimo de las propiedades de adhesión. Una cantidad mayor de 2,5% en peso da como resultado un aumento no deseado en la fragilidad del adhesivo, tal fragilidad parece aumentar con una cantidad creciente de la carbodiimida. La fragilidad observada generalmente no es deseada. Se obtiene un buen compromiso de las propiedades de adhesión óptimas del adhesivo de fusión en caliente inventado cuando la cantidad de carbodiimida se encuentra en el intervalo de 0,1 - 2,0% en peso, preferiblemente en el intervalo entre 0,2 y 1,5% en peso. La carbodiimida se puede aplicar como una composición única, aunque, de acuerdo con las propiedades requeridas del adhesivo, también se pueden aplicar mezclas de diferentes tipos de carbodiimidias. Se han obtenido buenos resultados con carbodiimidias del tipo BioAdimideR, como BioAdimideR 500XT y especialmente BioAdimideR 100.

Sin estar ligados a la teoría, los inventores creen que la presencia de una cantidad pequeña pero efectiva de carbodiimida da como resultado una disminución de las reacciones de degradación promovidas por ácido en el adhesivo. Tales reacciones pueden llevar a la degradación del copolímero y también a una disminución de las propiedades de adhesión deseadas. El copolímero presente en el adhesivo de acuerdo con la presente invención está compuesto sustancialmente por un producto de reacción de láctido (L) y caprolactona (C) en una relación molar (L/C) de al menos 1,5. Se observa que los adhesivos que tienen un contenido de láctido inferior en el copolímero generalmente muestran una caída de las propiedades de adhesión deseadas, y especialmente de aquellas propiedades que son esenciales para el uso de estos adhesivos en el sellado de materiales de envasado.

Se observa que el copolímero del adhesivo inventado debe estar compuesto sustancialmente (es decir, al menos de 80% en peso del copolímero) de un producto de reacción de láctido y caprolactona. Preferiblemente, la cantidad de producto de reacción de láctido y caprolactona en el copolímero es al menos del 90% en peso, e incluso más preferiblemente el copolímero consiste solamente en un producto de reacción de láctido y caprolactona, es decir, sin la inclusión de otros monómeros. A este respecto, se observa que, además de láctido y caprolactona, también pueden estar presentes cantidades relativamente pequeñas de otras unidades monoméricas en el copolímero, como glicólido y lactonas distintas de la caprolactona. La inclusión de otras unidades monoméricas en el copolímero puede ser efectiva para mejorar ciertas propiedades deseadas del adhesivo.

Tanto el láctido como el glicólido son diésteres cíclicos de ácido láctico y ácido glicólico, respectivamente. Durante la fabricación del copolímero comprendido en el adhesivo de la invención, estos componentes se incorporan en el copolímero como dos unidades vecinas de ácido láctico y ácido glicólico, respectivamente. La caprolactona (oficialmente ϵ -caprolactona) es una molécula de éster cíclico con un anillo de 7 miembros. La fabricación de los copolímeros se realiza preferentemente mediante polimerización (apertura de anillo) de los ésteres y diésteres cíclicos, aunque, en el curso de esta invención, la polimerización (condensación) de ácido láctico (en lugar de láctido) y ácido glicólico (en vez de glicólido) también es posible.

Una realización interesante del adhesivo de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque el peso molecular medio (M_n) del copolímero varía entre 10000 g/mol y 50000 g/mol. Los adhesivos que tienen un peso molecular medio menor de 10000 g/mol tienden a tener una cohesión que puede llegar a ser demasiado baja para su aplicación como un adhesivo de fusión en caliente a temperatura ambiente. Los adhesivos de fusión en caliente no reactivos que tienen un peso molecular medio superior a 50000 g/mol sufren la desventaja de que su viscosidad puede llegar a ser demasiado alta para el uso práctico en aplicaciones de sellado; se deben añadir compuestos reductores de la viscosidad a dicho adhesivo para hacerlo adecuado para el uso práctico. Se prefieren los adhesivos que contienen copolímeros que tienen un peso molecular medio (M_n) que varía entre 20000 g/mol y 40000 g/mol, ya que muestran un equilibrio óptimo entre ambas propiedades negativas mencionadas anteriormente. Dichos pesos moleculares medios se han determinado por medio de técnicas de permeación en gel.

Otra realización ventajosa del adhesivo de fusión en caliente inventado tiene la característica de que el adhesivo además comprende un agente de adhesión en una cantidad de hasta 80% en peso, en base al peso total del adhesivo. La presencia de dicho agente de adhesión, por ejemplo, presente como una resina o material análogo, puede proporcionar una fuerza adhesiva adicional al adhesivo de fusión en caliente. Los ejemplos de agentes de adhesión pueden incluir: rosina natural y modificada (por ejemplo, rosina de goma, rosina de madera, rosina de tall oil, rosina destilada, rosina hidrogenada, rosina dimerizada y rosina polimerizada); ésteres de glicerol y pentaeritritol de rosinas naturales y modificadas (por ejemplo, éster de glicerol de rosina de madera pálida, éster de glicerol de rosina hidrogenada, éster de glicerol de rosina polimerizada, éster de pentaeritritol de rosina de madera pálida, éster de pentaeritritol de rosina hidrogenada, éster de pentaeritritol de rosina de tall oil y éster de pentaeritritol fenólico modificado de rosina); resinas de politerpeno y resinas de politerpeno hidrogenadas, copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales (por ejemplo, estireno-terpeno, alfa-metil-estireno-terpeno y vinil tolueno-terpeno); resinas hidrocarbonadas de petróleo alifáticas y cicloalifáticas (por ejemplo, resinas C_5 ramificadas y no ramificadas, resinas C_9 y resinas C_{10}); hidrocarburos de petróleo aromáticos y sus derivados hidrogenados; hidrocarburos derivados de petróleo alifáticos/aromáticos y sus derivados hidrogenados; y, combinaciones de los mismos. La cantidad del agente de adhesión varía preferiblemente entre 50% y 70% en peso, sobre la base de la cantidad total del adhesivo.

También es ventajoso un adhesivo de fusión en caliente no reactivo que, de acuerdo con la presente invención, tiene la característica de que el adhesivo comprende además un plastificante en una cantidad de hasta 40% en peso, sobre la base del peso total del adhesivo. La presencia de dicho plastificante, preferiblemente en una cantidad entre 5 y 30% en peso, tiene la ventaja de que ajusta la viscosidad del adhesivo. Dicho plastificante puede estar presente como una cera (sólida a temperatura ambiente) o como un aceite (líquido a temperatura ambiente), de acuerdo con el tipo de aplicación. Las ceras se utilizan a menudo en adhesivos para aplicaciones de envasado (por ejemplo, una construcción de envasado, para ensamblar la construcción, cerrar la construcción o ambas), mientras que los aceites se aplican frecuentemente en adhesivos adecuados para aplicaciones no tejidas, en particular artículos desechables que incluyen, por ejemplo, cortinas, batas médicas, sábanas, artículos de higiene femenina, pañales, artículos para adultos con incontinencia, almohadillas absorbentes para uso animal (por ejemplo, almohadillas para mascotas) o para uso humano (por ejemplo, cuerpos y cadáveres); en aditivos sensibles a la presión (PSA usado en películas adhesivas, conjuntos, cintas y etiquetas); y, en una variedad de sustratos que incluyen, por ejemplo, sustratos porosos (por ejemplo, bandas no tejidas y películas perforadas), películas tales como películas poliméricas (por ejemplo, películas de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilideno, acetato de etileno vinilo y poliéster). Los ejemplos típicos de tales plastificantes incluyen, para ceras: ceras de parafina; ceras microcristalinas; ceras sintéticas de Fischer-Tropsch; ceras de polietileno; ceras de polímeros de oxialquileno (tales como CARBOWAX™ Polietilenglicol (PEG) 600) y cera derivada vegetal definida en la presente como una cera derivada de recursos naturales renovables, tal como de una fuente vegetal tal como soja, semilla de algodón, maíz, girasol, canola y palma. Los ejemplos típicos de tales plastificantes incluyen, para aceite: aceites plastificantes (por ejemplo, aceite mineral y aceite nafténico); oligómeros de olefina y polímeros de bajo peso molecular; aceites de cicloparafina; aceites vegetales; tal como aceite de ricino; aceites vegetales hidrogenados, como Cenwax™ ME; aceite animal; y, derivados de tales aceites. Los ejemplos de oligómeros de olefina útiles incluyen propileno, polibuteno y poliisopreno hidrogenado. Los aceites animales adecuados incluyen ésteres de glicerol de los ácidos grasos y productos de polimerización de los mismos. Se prefiere que estén presentes tanto un plastificante como un agente de adhesión en la composición adhesiva definida por la presente invención. Sin embargo, se observa que, en caso de que la cantidad del agente de adhesión exceda del 40% en peso del adhesivo total, no se necesitan plastificantes en absoluto.

La composición del adhesivo de fusión en caliente no reactivo inventado puede incluir opcionalmente otros aditivos, tales como antioxidantes u otros estabilizantes, y opcionalmente menos de aproximadamente 1% en peso de estabilizante u otro aditivo. La adición del compuesto Irgafos 126 ha demostrado ser muy efectiva para evitar el cambio de coloración no deseado (de blanco a amarillo) del adhesivo de acuerdo con la invención.

Se ha descubierto además que el adhesivo de fusión en caliente no reactivo actualmente inventado también se puede usar con gran ventaja como el llamado "adhesivo de componente único". Esto se debe entender en el sentido de que las propiedades adhesivas de dicho adhesivo son excelentes, incluso en ausencia de otros aditivos principales, como plastificantes (tales como ceras o aceites) o agentes de adhesión. La aplicación del adhesivo inventado como un adhesivo de componente único es de gran interés debido a su potencial como adhesivo "verde", ya que en estas condiciones el adhesivo inventado está sustancialmente exento de ingredientes derivados de petróleo. Dichos aditivos, por lo tanto, no sufren la desventaja de la migración de hidrocarburos de aceite mineral. Estos adhesivos además son degradables en gran medida (más del 90% en peso durante un período de medio año en condiciones estándar). Sorprendentemente, el "adhesivo de componente único" descrito se puede calentar eficientemente hasta su temperatura de operación común de aproximadamente 160 - 170°C y/o mantener a este nivel de temperatura por medio de radiación de microondas.

La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de un adhesivo de fusión en caliente no reactivo que contiene un copolímero que está sustancialmente compuesto de un producto de reacción de láctido (L) y caprolactona (C) en una relación molar (L/C) de al menos 1,5. Dicho procedimiento inventado se caracteriza por las etapas de: a) polimerizar una mezcla que comprende láctido y caprolactona en una relación molar de al menos 1,5 en presencia de un catalizador de polimerización, y b) añadir una cantidad de carbodiimida al copolímero resultante de láctido y caprolactona en fase líquida, después de completar la reacción. El láctido y la caprolactona se mezclan en una relación molar L/C de al menos 1,5 para optimizar las propiedades adhesivas del aditivo de fusión en caliente fabricado. Como se mencionó anteriormente, el copolímero también puede contener otras moléculas, tales como glicólido u otras lactonas. La finalización de la reacción se alcanza cuando más del 90% de láctido, caprolactona y posibles monómeros reactivos adicionales se polimerizan en un copolímero. El progreso de la reacción se controla por medio de mediciones de FT-IR líquido.

La polimerización de los monómeros a un copolímero de la composición deseada se cataliza por medio de un catalizador, que es bien conocido para este fin, preferiblemente el Sn-octoato ampliamente utilizado. Sin embargo, también se pueden usar otros catalizadores, especialmente catalizadores metálicos, tales como, por ejemplo, compuestos de coordinación de Zr. Para ciertas aplicaciones especiales en las que se deben evitar las especies metálicas, también se pueden usar catalizadores no metálicos. Durante la polimerización, los monómeros cíclicos experimentan la apertura del anillo y las estructuras lineales resultantes se incluyen en cadenas poliméricas lineales. En el caso del monómero cíclico caprolactona, dicha estructura lineal resultante comprende un monómero único. En el caso del láctido de dímero cíclico, la estructura lineal resultante comprende un dímero de dos monómeros de lactoilo. Se destaca que, en lugar del láctido de dímero cíclico, el monómero de ácido láctico también se puede usar en la fabricación del adhesivo de fusión en caliente de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, el uso de

láctido se prefiere en la producción del copolímero ya que su manipulación en el proceso de polimerización es más simple que la manipulación del ácido láctico.

5 Con respecto al uso de láctido, se observa que esta molécula de dímero cíclico puede existir en tres estructuras geométricas diferentes, que tienen una relación diastereomérica. Estas diferentes estructuras se pueden distinguir como R,R- láctido (o D-láctido), S,S- láctido (o L-láctido) y R,S-láctido (o meso-láctido). Las mezclas de cantidades iguales de D- y L-láctido a menudo se denominan láctido racémico o rac- láctido. Dentro del alcance de la presente invención, se pueden usar tanto los tres láctidos puros (que se componen de un solo diastereómero) así como las mezclas de dos o más de los láctidos puros.

10 El procedimiento de acuerdo con la presente invención se realiza preferiblemente a una temperatura de 160-200 °C. A temperaturas inferiores a 160 °C, la velocidad de reacción puede considerarse demasiado baja para la aplicación industrial. A temperaturas superiores a 200 °C, existe un cierto riesgo de degradación del polímero formado. Una temperatura de polimerización que forma un equilibrio óptimo entre ambas características negativas se encuentra en el intervalo entre 170 - 190 °C.

15 También es interesante una realización del método inventado en el que se añade una cantidad de un monoalcohol a la mezcla. Tal monoalcohol puede actuar como una molécula iniciadora en la reacción de polimerización. El uso de dicho iniciador permite el monitoreo y el control del peso molecular medio (Mn) del copolímero formado. Para este fin, se ha demostrado que los monoalcoholes de tipo lineal, tales como alcanoles son muy adecuados, especialmente si su longitud de esqueleto del carbono es inferior a 10 átomos de carbono. Se prefieren alcoholes lineales como n-pentanol, n-hexanol o n-heptanol.

20 Otra realización interesante del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque se añade una cantidad de un di-alcohol a la mezcla. Los di-alcoholes, tales como butanodiol, propanodiol y hexanodiol, como iniciadores se prefieren sobre los monoalcoholes ya que los iniciadores anteriores permiten el crecimiento de cadenas de (co)polímeros lineales en dos direcciones. Esto puede llevar a copolímeros que tienen un índice de polidispersión más bajo (PD I). A este respecto, se ha demostrado que el compuesto neopentilglicol tiene propiedades iniciadoras ventajosas.

30 Una realización adicional de interés para el método inventado tiene como característica que se añade una cantidad de un agente desactivante del catalizador a la mezcla después de completar la reacción. Tal agente se usa para detener toda la actividad catalítica en el sistema de copolímero, que incluye las actividades de degradación. El tipo de agente desactivante es, obviamente, dependiente del tipo de catalizador utilizado. En el caso en el que se usa Sn-octoato, se ha encontrado que los compuestos de fósforo son desactivantes de catalizador muy adecuados.

35 También es de interés en el procedimiento de acuerdo con la invención, una realización que se caracteriza porque se añade un agente de adhesión a la mezcla en una cantidad de hasta 80% en peso, según se determina sobre el peso total del adhesivo. La adición de tal agente de adhesión, preferiblemente en una cantidad que varía entre 50% y 70% en peso, y presente, por ejemplo, como una resina o material análogo, puede proporcionar una fuerza adhesiva adicional al adhesivo de fusión en caliente. Los ejemplos de tales materiales incluyen hidrocarburos destilados de destilados de petróleo, rosinas y/o ésteres de rosina, y derivados de terpenos, por ejemplo, de madera o cítricos y otros materiales como se describió anteriormente en la presente.

40 También es de interés el procedimiento de acuerdo con la invención, que se caracteriza porque se añade un plastificante a la mezcla en una cantidad de hasta 40% en peso según se determina sobre el peso total del adhesivo. La adición de dicho plastificante, preferiblemente en una cantidad entre 5 y 30% en peso, tiene la ventaja de que ajusta la viscosidad del adhesivo. Dicho plastificante puede estar presente como una cera (sólida a temperatura ambiente) o como un aceite (líquido a temperatura ambiente), de acuerdo con el tipo de aplicación. Las ceras se utilizan a menudo en adhesivos para aplicaciones de envasado, mientras que los aceites se aplican frecuentemente en adhesivos adecuados para aplicaciones no tejidas y adhesivos sensibles a la presión (PSA (por sus siglas en inglés), utilizados en cintas y etiquetas) y otras aplicaciones como se describe en los párrafos anteriores. Los ejemplos típicos de tales plastificantes incluyen aceite mineral, polibuteno, aceites de parafina, aceites de éster y similares como se describe anteriormente. Se prefiere que tanto un plastificante como un agente de adhesión se añadan a la composición adhesiva definida por la presente invención.

50 La invención se refiere también a un procedimiento para sellar un envase hecho de un material de envasado mediante el cual se aplica una cantidad de un adhesivo de fusión en caliente no reactivo en forma líquida a una primera superficie del material de envasado, después de lo cual esta superficie y otra superficie del material del paquete se ponen en contacto. De acuerdo con la invención, se usa un adhesivo de fusión en caliente no reactivo como se definió anteriormente. En principio, se pueden usar diferentes tipos de material de envasado. Sin embargo, se ha demostrado que nuestra invención actúa con gran efecto cuando dicho material de envasado es material de cartón. El procedimiento es especialmente útil para sellar envases en los que el material de envasado (tal como cartón) se reviste con una capa de poliolefina, preferiblemente polietileno. Se demostró que con el adhesivo de fusión en caliente actualmente inventado, se pueden obtener altas resistencias a la adhesión sobre sustratos que se revistieron sobre la superficie con poliolefinas, como polietileno. La separación de tales sustratos revestidos después de pegarse mutuamente con el adhesivo de fusión en caliente dio como resultado la falla del material de los

sustratos o revestimientos del sustrato en lugar de la escisión a lo largo de la interfaz entre el revestimiento de poliolefina y el adhesivo de fusión en caliente.

5 Se observa además que el adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con la presente invención se puede usar en otras aplicaciones, como en un adhesivo sensible a la presión (PSA), y en productos no tejidos (productos absorbentes higiénicos, tales como pañales para bebés, productos de incontinencia para adultos, productos de higiene femenina) y otras aplicaciones como se describe en los párrafos anteriores. Más genéricamente, los mercados típicos para este tipo de adhesivos de fusión en caliente son envases, telas no tejidas, cintas y etiquetas. Los adhesivos de esta invención también pueden ser útiles en aplicaciones de encuadernación de libros, unión con espuma, termosellado, sellado de alfombras, sellado del extremo de bolsa, medios de filtro de unión, unión de aislamiento, fabricación de bienes duraderos (por ejemplo, zapatos y otros artículos deportivos), trabajo de madera, construcción, aplicaciones de automóviles, aplicaciones de electrodomésticos y aplicaciones de conjuntos (por ejemplo, medios de filtro, aislamiento y unión).

Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará con más detalle mediante varios experimentos y el dibujo, en el que

15 La Figura 1 muestra un gráfico en el que se representa la resistencia a la tracción absoluta (ATS, por sus siglas en inglés) de varios adhesivos de fusión en caliente no reactivos que contienen diversas concentraciones (c, en % en peso) de una carbodiimida.

Descripción de las realizaciones preferentes

Fabricación del polímero aleatorio de caprolactona/láctido.

20 Se preparó un adhesivo de fusión en caliente no reactivo como sigue. En un reactor equipado con un agitador, un termómetro, una entrada de gas y un condensador, se cargaron 300 partes en peso de caprolactona (Brand Perstorp), 700 partes en peso de L-Láctido (Puralact® B3) y 6,99 partes en peso de neopentilglicol (NPG) como iniciador. La temperatura se elevó a 150 °C a presión atmosférica en una atmósfera de nitrógeno para fundir el láctido. La temperatura se elevó posteriormente a 180 °C, después de lo cual se añadieron 100 ppm de Sn-octoato como catalizador de polimerización a la mezcla de reacción. La mezcla se dejó reaccionar durante aproximadamente 6 horas hasta que se completó la reacción. La reacción de apertura del anillo se realizó de modo que se obtuvo un copolímero que tiene un peso molecular promedio (Mn) de aproximadamente 30000 g/mol, según se midió mediante técnicas de cromatografía de permeación en gel absoluta. Como todos los componentes se mezclaron inicialmente y se hicieron reaccionar, se formó un polímero de poliéster aleatorio.

30 La reacción se completó mediante la adición de una pequeña cantidad de un agente desactivante de catalizador (en la presente, 150 ppm de ADK STAB AX-71) y agitación de la solución durante aprox. 20 minutos. Después de completar la reacción, una cantidad de carbodiimida (en la presente BioAdimideR 100 de la firma Rhein Chemie) al polímero formado en fase líquida. Las cantidades variaron de 0 a 3,5% en peso. En algunos experimentos, se añadieron ceras y/o agentes de adhesión (ambos 25% en peso, calculado sobre la cantidad total del adhesivo).

35 Las muestras de los adhesivos de fusión en caliente no reactivos así obtenidos con cantidades variables de carbodiimida así como una muestra comparativa sin carbodiimida se mantuvieron durante 48 horas a 175 °C. Con estas muestras, se ejecutaron las pruebas de cizallamiento por solapamiento, usando las siguientes condiciones.

40 Se cubrieron sustratos de 100 mm x 25 mm con una capa de un adhesivo de muestra a 160-170 °C. Posteriormente, dos de tales sustratos se adhirió de manera que se formaron áreas de superposición de 25 mm x 25 mm. El cizallamiento por solapamiento se analizó en un cuadripolo usando una máquina de prueba universal (Instron 3366). Se registró la carga máxima y se tomó la media.

45 Los resultados de estas pruebas se muestran en la Figura 1. En esta Figura, las resistencias a la tracción absolutas (ATS, por sus siglas en inglés) se muestran en función de la cantidad de carbodiimida añadida (concentración c en % en peso). Las columnas de la izquierda indican el ATS de las muestras por concentración de carbodiimida directamente después de la adición de BioAdimide). La ATS de estas columnas se normalizó al 100%. Las columnas derechas indican el cambio en ATS después de haber almacenado estas muestras a una temperatura de 175 °C durante 48 horas.

50 Del gráfico, se concluye que la muestra sin la carbodiimida añadida (más a la izquierda en el gráfico) muestra una disminución significativa en ATS después de haber mantenido estas muestras a una temperatura de 175 °C durante 48 horas. El calentamiento prolongado mostró una disminución aún mayor de la ATS (datos no mostrados). Sin embargo, las muestras que incluyeron carbodiimida no mostraron una disminución en ATS después de que estas muestras se mantuvieran a una temperatura de 175 °C durante 48 horas. Esta disminución está incluso ausente en la muestra que incluye solo el 0,5% en peso de la carbodiimida. El calentamiento prolongado de estas muestras que contienen carbodiimida mostró que la ATS permaneció estable a aprox. 100% (datos no mostrados). Las muestras que contienen aprox. 2,50% en peso de carbodiimida mostraron fragilidad de la capa adhesiva formada después de

haber conservado estas muestras a una temperatura de 175 °C durante 48 horas. Este efecto fue aún más pronunciado en las muestras que contienen 3,5% en peso de la carbodiimida.

5 Una persona experta en la técnica se dará cuenta de que la presente invención no está de ninguna manera limitada a las realizaciones preferentes. Los expertos en la técnica pueden comprender y realizar otras variaciones de las realizaciones descritas en la práctica de la invención reivindicada, a partir de un estudio de los dibujos, la descripción y las reivindicaciones adjuntas. En las reivindicaciones, la palabra "que comprende" no excluye otros elementos o etapas y el artículo indefinido "un" o "una" no excluye una pluralidad. El mero hecho de que ciertas mediciones se mencionen en las reivindicaciones diferentes dependientes mutuamente no indica que una combinación de estas medidas no se pueda usar como una ventaja.

10

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo de fusión en caliente no reactivo que contiene un copolímero que está sustancialmente compuesto de un producto de reacción de láctido (L) y caprolactona (C) en una relación molar (L/C) de al menos 1,5, **caracterizado porque** el adhesivo además comprende un compuesto de carbodiimida, en el que la cantidad de carbodiimida varía entre 0,05 y 2,5% en peso, según se determina en las cantidades de carbodiimida y el copolímero.
2. Adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cantidad de carbodiimida varía entre 0,1 y 2% en peso, según se determina en las cantidades de carbodiimida y el copolímero.
3. Adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el peso molecular medio Mn del copolímero varía entre 10000 g/mol y 50000 g/mol, preferentemente entre 20000 g/mol y 40000 g/mol.
4. Adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el adhesivo además comprende un agente de adhesión en una cantidad de hasta 80% en peso, en base al peso total del adhesivo.
5. Adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el adhesivo además comprende un plastificante en una cantidad de hasta 40% en peso, en base al peso total del adhesivo.
6. Adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el adhesivo además comprende un estabilizante, que es preferentemente un antioxidante.
7. Procedimiento de fabricación de un adhesivo de fusión en caliente no reactivo que contiene un copolímero que está sustancialmente compuesto de un producto de reacción de láctido (L) y caprolactona (C) en una relación molar (L/C) de al menos 1,5, tal procedimiento está **caracterizado por** las siguientes etapas:
- polimerizar una mezcla que comprende láctido y caprolactona en una relación molar de al menos 1,5 en presencia de un catalizador de polimerización,
 - añadir una cantidad de carbodiimida al copolímero resultante de láctido y caprolactona en fase líquida, después de completar la reacción, en el que la cantidad de carbodiimida varía entre 0,05 y 2,5% en peso, según se determina en las cantidades de carbodiimida y el copolímero.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la polimerización se realiza a una temperatura de 160 - 200°C.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** una cantidad de un mono-alcohol, preferentemente n-hexanol, o una cantidad de un di-alcohol, preferentemente neopentil glicol, se añade a la mezcla.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 9, **caracterizado porque** una cantidad de un agente desactivante del catalizador, preferentemente un compuesto de fósforo, se añade a la mezcla después de completar la reacción.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 10, **caracterizado porque** un agente de adhesión se añade a la mezcla en una cantidad de hasta 80% en peso según se determina sobre el peso total del adhesivo.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 11, **caracterizado porque** un plastificante se añade a la mezcla en una cantidad de hasta 40% en peso según se determina sobre el peso total del adhesivo.
13. Procedimiento para sellar un envase hecho de un material de envasado mediante el cual una cantidad de un adhesivo de fusión en caliente no reactivo en forma líquida se aplica sobre una primera superficie del material de envasado, después de lo cual esta superficie y otra superficie del material de envasado se ponen en contacto, **caracterizado porque** se usa un adhesivo de fusión en caliente no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6.
14. Procedimiento para sellar un envase de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el material de envasado está compuesto de material de cartón.
15. Procedimiento para sellar un envase de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 **caracterizado porque** la superficie del material de envasado se reviste con una capa de poliolefina, preferentemente polietileno.

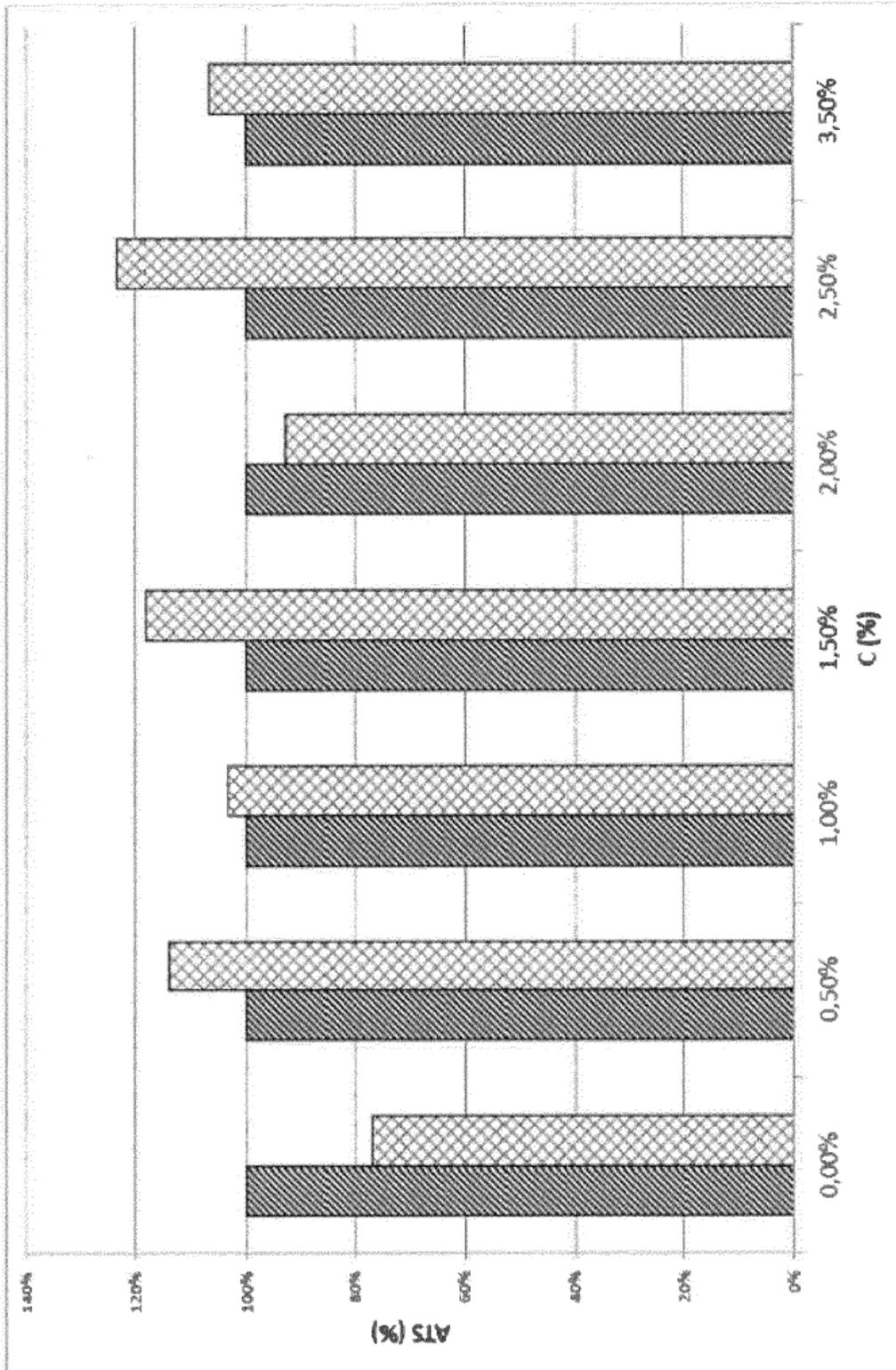


Fig. 1