

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 296**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

C09J 167/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2016 E 16158479 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3214106**

54 Título: **Adhesivo termofusible no reactivo con copolímero con base en lactida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2019

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (100.0%)

Arkelsedijk 46

4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

BRAAM, KEVIN BERNARDUS;

SCHAEKENS, CHRIS FRANCOIS HUBERT y

VERKERK, JESSIE RICHARDA ANNA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 720 296 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 termofusible no reactivo con copolímero con base en lactida

5 La presente invención se refiere a un adhesivo termofusible no reactivo con un copolímero con base en lactida específica. La presente invención también se refiere al uso de un copolímero con base en lactida específica en un adhesivo termofusible, y a un procedimiento para adherir sustratos entre sí utilizando un adhesivo termofusible que comprende un copolímero con base en lactida específica.

10 Como se usa en la presente memoria, "adhesivo termofusible" se refiere a una composición de polímero termoplástico que se calienta para obtener un líquido de viscosidad fluida, y después de la aplicación a un sustrato, se enfría para obtener un sólido. Después de que el adhesivo termofusible se solidifica tras el 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. Dado que esencialmente no se forman enlaces químicos covalentes entre el adhesivo y el sustrato sobre el que se aplica el adhesivo, el adhesivo termofusible puede denominarse adhesivo termofusible no reactivo. Los adhesivos termofusibles a menudo se utilizan para unir dos sustratos entre sí a fin de mantener los dos sustratos en una relación fija entre sí. Los adhesivos termofusibles también se utilizan en artículos que incluyen una capa de material no tejido para unir la capa de material no tejido y una capa de película de polímero. Los adhesivos termofusibles se utilizan también para adherir construcciones de empaque, por ejemplo, bolsas, cajas, cartón, estuches y bandejas para construir el paquete, cerrar el paquete o ambos. También se usan como adhesivos sensibles a la presión para cintas y etiquetas.

20 Un adhesivo termofusible no reactivo tiene que cumplir una serie de requisitos para ser adecuado para su aplicación comercial. En primer lugar, como será evidente, las propiedades de adherencia del adhesivo después del uso tienen que ser buenas. La pérdida de la adhesión puede causar, por ejemplo, la apertura de los paquetes, lo cual es inaceptable, tanto durante como después de la producción.

25 Además, los adhesivos termofusibles se proporcionan convencionalmente en forma de gránulos o pellets, que se funden antes de su uso. Estos gránulos tienen que ser estables durante el almacenamiento. Es decir, los gránulos no pueden adherirse entre sí en una medida demasiado grande, ya que esto impedirá el manejo adecuado de los gránulos. Para obtener esta característica, es importante asegurar que el adhesivo termofusible no muestre flujo a temperatura ambiente. Una propiedad adicional importante de un adhesivo termofusible es el tiempo de fraguado, es decir, el tiempo requerido por el adhesivo para formar una unión con el sustrato. El tiempo de fraguado es importante en la operación comercial, dado que rige el tiempo requerido para presionar los dos sustratos que aplastan el adhesivo. El tiempo de fraguado puede ser del orden de segundos.

30 Por otra parte, mientras que el tiempo de fraguado a menudo tiene que ser muy corto, el adhesivo tiene que mostrar cierto de trabajo. El tiempo de trabajo es el tiempo después de la aplicación del adhesivo a alta temperatura durante el cual el adhesivo todavía tiene propiedades de flujo. Este es el marco de tiempo después de la aplicación del adhesivo sobre el sustrato portador durante el cual el sustrato de revestimiento puede aplicarse mientras se obtiene una buena adhesión.

35 Una propiedad adicional que puede ser deseable para los adhesivos termofusibles es un cierto grado de biodegradabilidad. Cuando el adhesivo termofusible se utiliza en la fabricación de objetos que van a ser compostados, es importante que el adhesivo pueda ser degradado dentro del mismo marco de tiempo que el resto del objeto. Esta característica puede ser de particular relevancia cuando el adhesivo termofusible se utiliza en la fabricación de material de empaque. Además, se prefiere que el adhesivo termofusible sea al menos parcialmente derivable a partir de recursos renovables.

El documento WO 02/070583 A2 divulga composiciones termofusibles adhesivas que incluyen polímeros segmentados de ácido poli-L-láctico y un poliéster alifático.

45 Existe la necesidad en la técnica de un adhesivo termofusible no reactivo que combine un buen rendimiento del adhesivo con una buena estabilidad durante el almacenamiento como resultado de un flujo en frío bajo, y en algunas realizaciones un tiempo de fraguado corto, en el que el adhesivo es al menos parcialmente a base de polímeros que se pueden preparar a partir de recursos renovables.

La presente invención proporciona un adhesivo termofusible que muestra propiedades deseables.

50 La presente invención se refiere a un adhesivo termofusible que comprende un copolímero que comprende un primer bloque y un segundo bloque, en el que

- el primer bloque es un copolímero amorfo de ácido láctico y un monómero polimerizable adicional y
- el segundo bloque es un polímero de ácido poliláctico seleccionado de ácido poli-L-láctico (PLLA) y poli-D-láctico (PDLA),

el primer bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 0,5 kg/mol y el segundo bloque que tiene

un peso molecular promedio en número de al menos 1 kg/mol.

5 El ácido láctico en el copolímero de bloques de la presente invención se puede derivar a partir de recursos renovables. Además, el ácido poliláctico es biodegradable, y, dependiendo de la naturaleza de los otros monómeros en el copolímero, y de los otros componentes en la composición termofusible, puede obtenerse una composición biodegradable. Además, un adhesivo termofusible que comprende el copolímero de acuerdo con la invención combina un buen rendimiento del adhesivo con una buena estabilidad durante el almacenamiento como resultado de un flujo en frío bajo, y puede tener un tiempo de fraguado corto. Otras ventajas de la presente invención y realizaciones específicas de la misma serán evidentes a partir de la especificación adicional.

La presente invención se discute con más detalle a continuación.

10 En el copolímero utilizado en la presente invención, el primer bloque es un bloque amorfo mientras que el segundo bloque es un bloque cristalino. Cuando el copolímero de bloques se utiliza en una composición termofusible, la combinación del bloque amorfo y el bloque cristalino resulta en propiedades atractivas. Más específicamente, se presume que el bloque amorfo asegura la flexibilidad en el producto, mientras que se presume que el bloque cristalino proporciona una buena resistencia al flujo en frío, resistencia al calor, y rigidez.

15 El primer bloque en el copolímero de bloques es un copolímero amorfo de ácido láctico y un monómero polimerizable adicional. Los monómeros polimerizables adecuados son monómeros que se polimerizan con ácido láctico (o lactida) para formar un polímero. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen ácido glicólico, ácido succínico, trietilenglicol, caprolactona, y otros ésteres cíclicos tal como glicolida. El uso de caprolactona se considera preferente ya que se ha encontrado que da buenos resultados.

20 El ácido láctico en el primer bloque puede ser ácido D-láctico, ácido L-láctico, y combinaciones de los mismos. El uso de ácido L-láctico se puede preferir en vista de su amplia disponibilidad.

25 En una realización, el primer bloque comprende 10-90 % en peso de monómero derivado de ácido láctico y 90-10 % en peso de otro monómero polimerizable. Las combinaciones de más de un tipo de otro monómero polimerizable también son posibles. Se puede preferir que el primer bloque comprenda 25-75 % en peso de monómero derivado de ácido láctico y 75-25 % en peso de otro monómero polimerizable.

Se considera particularmente preferido que el primer bloque comprenda 25-75 % en peso de monómero derivado de ácido L-láctico y 75-25 % en peso de caprolactona.

30 El primer bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 0,5 kg/mol. Si el peso molecular del primer bloque es demasiado bajo, no se obtienen las propiedades ventajosas del polímero en los adhesivos termofusibles. Se puede preferir que el peso molecular promedio en número del primer bloque sea de al menos 1 kg/mol, en particular al menos 2 kg/mol, más en particular al menos 5 kg/mol. El límite superior del peso molecular del primer bloque depende de la viscosidad del polímero final, que debe mantenerse en un intervalo manejable. Como un máximo general, se puede mencionar un valor de 40 kg/mol. Se puede preferir que el peso molecular promedio en número del primer bloque sea como máximo de 30 kg/mol, en particular como máximo 20 kg/mol.

35 El primer bloque es un polímero amorfo. En el contexto de la presente memoria descriptiva, un polímero amorfo es un polímero que muestra una entalpía de fusión de como máximo 2,0 J/gramo. Esto puede determinarse a través de DSC. Se prefiere que el copolímero amorfo en el copolímero de bloques tenga una entalpía de fusión de como máximo 1,0 J/gramo, dado que se presume que un menor grado de cristalinidad, como que se evidencia a partir de una menor entalpía de fusión, evita que el adhesivo se vuelva frágil y resulta en un adhesivo termofusible con mejores propiedades de adhesión. La entalpía de fusión del primer bloque se puede determinar después de la síntesis del primer bloque o, para un polímero existente, mediante la síntesis de un bloque repetido.

El segundo bloque en el copolímero de bloques es un bloque de polímero de ácido poliláctico seleccionado de un ácido poli-L-láctico (PLLA) y un bloque de poli-D-láctico (PDLA).

45 En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término bloque de polímero de ácido poliláctico (PLA) se refiere a un bloque de polímero que comprende al menos 80 % en peso de monómeros de ácido láctico, en particular al menos 90 % en peso, más en particular al menos 95 % en peso de monómeros de ácido láctico. El bloque de polímero de ácido poliláctico siempre tiene un contenido de ácido láctico superior que el primer bloque de copolímero, en general al menos 10 % en peso superior, calculado sobre el peso del copolímero total, en particular al menos 15 % en peso superior.

50 En el contexto de la presente memoria descriptiva, un bloque de ácido poli-L-láctico (PLLA) se define como un PLA en el que al menos 90% de los monómeros de ácido láctico son monómeros de ácido L-láctico, en particular al menos 95%, más en particular al menos 98%. A la inversa, en el contexto de la presente memoria descriptiva, un bloque de ácido poli-D-láctico (PDLA) se define como un PLA en el que al menos 90% de los monómeros de ácido láctico son monómeros de ácido D-láctico, en particular al menos 95%, más en particular al menos 98%. Para el efecto de la presente invención, se prefieren los porcentajes más altos dado que resultan en un aumento de la cristalinidad del bloque de PLA, que contribuye a las propiedades atractivas del adhesivo termofusible.

55

El segundo bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 1 kg/mol. Si el peso molecular del primer bloque es demasiado bajo, no se obtienen las propiedades ventajosas del polímero en los adhesivos termofusibles. Se puede preferir que el peso molecular promedio en número del segundo bloque sea de al menos 2 kg/mol.

- 5 El límite superior del peso molecular del segundo bloque se rige por el peso molecular del polímero total. En general, el peso para el segundo bloque es como máximo de 50 kg/mol, en particular como máximo 30 kg/mol, en algunas realizaciones como máximo 10 kg/mol.

10 La relación en peso entre el primer bloque en el copolímero y el segundo bloque en el copolímero en general es tal que el segundo bloque constituye 10-90 % en peso del total del primer bloque y el segundo bloque, en particular 15-80 % en peso.

Se puede preferir que el segundo bloque constituya 20-60 % en peso del peso total del polímero, en algunas realizaciones 25-40 % en peso.

15 El peso molecular del copolímero está generalmente entre 2 y 100 kg/mol. Si el peso molecular del copolímero es demasiado bajo, no se obtiene un adhesivo termofusible con buenas propiedades. Si el peso molecular del copolímero es demasiado alto, la viscosidad de la composición puede ser demasiado alta para una procesabilidad adecuada. Se puede preferir que el peso molecular del polímero esté en el intervalo de 5-75 kg/mol, en particular 5-50 kg/mol, más en particular 10-30 kg/mol.

20 El copolímero puede comprender bloques adicionales que no son copolímero amorfo de ácido láctico y un monómero polimerizable adicional con un peso molecular promedio en número de 2-20 kg/mol ni polímero de ácido poliláctico seleccionado de ácido poli-L-láctico (PLLA) y ácido poli-D-láctico (PDLA) con un peso molecular promedio en número de 1-10 kg/mol. Como tal, no se presume que bloques adicionales contribuyan al efecto de la presente invención, se prefiere que el copolímero se construya en al menos 60 % en peso a partir de primeros bloques y segundo bloques, en particular al menos 70 % en peso, más en particular al menos 80 % en peso, incluso más en particular al menos 90 % en peso. Se prefiere particularmente que el copolímero consista en primeros y segundos bloques como se describe anteriormente.

25 El copolímero de bloques utilizado en la presente invención es termoplástico. En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término polímero termoplástico se refiere a un polímero que es sólido a temperatura ambiente, se convierte en flexible, moldeable, o líquido por encima de una temperatura específica, y vuelve al estado sólido por debajo de dicha temperatura, y en el que estas etapas de calentamiento y enfriamiento se pueden repetir.

30 En el contexto de la presente memoria descriptiva, con el término peso molecular se pretende hacer referencia al peso molecular promedio en número M_n , que es el peso molecular promedio estadístico de todas las cadenas de polímero en la muestra, y se define por:

$$M_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni}$$

35 en el que M_i es el peso molecular de una cadena y N_i es el número de cadenas de ese peso molecular. M_n puede predecirse mediante mecanismos de polimerización y se mide por procedimientos que determinan el número de moléculas en una muestra de un peso dado; por ejemplo, procedimientos coligativos tal como ensayo de grupo terminal. Si se mencionada el M_n para una distribución de peso molecular, hay un número igual de moléculas a ambos lados de M_n en la distribución. En el contexto de la presente memoria descriptiva, M_n se determina por Cromatografía de Permeación en Gel Relativa (GPC) utilizando cloroformo como disolvente y fase de corrida, utilizando poliestireno como referencia. La detección se realiza a través de Índice de Refracción. El peso molecular se puede determinar en el polímero durante o después de la síntesis. Cuando sólo el polímero completo está disponible, se puede correlacionar nuevamente a la estructura original con espectrometría de masas (MS), NMR, LC, combinado con calorimetría diferencial de barrido (DSC) y GPC. El copolímero de bloques se puede obtener por polimerización secuencial en la que, en una primera etapa, los monómeros que componen el primer o el segundo bloque se combinan en condiciones de polimerización con formación de un bloque de polímero. Después, los monómeros que constituyen el otro bloque se añaden al bloque de polímero bajo condiciones de polimerización que resultan en la formación del bloque de polímero adicional, conectado al primer bloque formado. Se puede preferir comenzar con la síntesis del bloque amorfo. Se ha encontrado que la viscosidad del copolímero que contiene un primer y segundo bloque (mutuamente unidos químicamente) es menor que la viscosidad de una mezcla de los primeros y segundos bloques de polímero individuales (mutuamente no unidos químicamente). Esto tiene la ventaja de que el copolímero puede fabricarse en un equipo menos complejo que una mezcla de los primeros y segundos bloques de polímero.

55 Dado que el primer y segundo bloques se construyen con polímeros que son conocidos en la técnica, está dentro del alcance de aquellos con experiencia en la técnica seleccionar las condiciones de polimerización adecuadas para

formar los bloques respectivos. Los aditivos adecuados tal como iniciadores y catalizadores también son conocidos en la técnica.

5 En una realización, el copolímero descrito anteriormente se combina en una composición de adhesivo termofusible con una unidad de ácido poliláctico (PLAU), que tiene una estereoquímica que es opuesta a la estereoquímica de al menos un segundo bloque en el copolímero. En otras palabras, si el segundo bloque es un bloque de PLLA, la PLAU es la unidad PDLA. A la inversa, si el segundo bloque es un bloque PDLA, la PLAU es una unidad de PLLA.

Se ha encontrado que la adición de una unidad de ácido poliláctico tal adicional conduce a una reducción del tiempo de fraguado, lo que es ventajoso en muchas aplicaciones.

10 La PLAU, si se utiliza, se añade en una cantidad de 0,5-20 % en peso, calculada sobre el peso del copolímero de bloques total.

15 En esta realización de la presente invención, si la cantidad de PLAU está por debajo de 0,5% en peso, calculada sobre el peso del copolímero de bloques total, generalmente no se obtiene la reducción del tiempo de fraguado de la composición. Por otro lado, si la cantidad de PLAU está por encima de 20 % en peso, su presencia puede comenzar a interferir con las propiedades de la composición, lo que da lugar a, por ejemplo, una viscosidad a bajo cizallamiento que es demasiado alta.

Se puede preferir que la PLAU esté presente en una cantidad de 1-10 % en peso de copolímero de bloques.

20 Como se indicó anteriormente, la PLAU tiene una estereoquímica que es opuesta a la del segundo bloque en el copolímero. Aunque la PLLA y PDLA son opciones viables para el segundo bloque del copolímero desde un punto de vista técnico, Se puede preferir que el segundo bloque del copolímero sea PLLA y la PLAU sea PDLA. Esto se debe a que la PLLA se deriva de ácido L-láctico, que tiene una mayor disponibilidad en el mercado que el ácido D-láctico. Dado que hay más del segundo bloque en la composición que PLAU, se prefiere el uso de PLLA para el segundo bloque y PDLA para la PLAU.

25 PLLA se define como un PLA en el que al menos 90% de los monómeros de ácido láctico son monómeros de ácido L-láctico, en particular al menos 95%, más en particular al menos 98%. PDLA se define como un PLA en la que al menos 90% de los monómeros de ácido láctico son monómeros de ácido D-láctico, en particular al menos 95%, más en particular al menos 98%. Para el efecto de la presente invención, se prefieren porcentajes más altos.

La PLAU generalmente tiene un peso molecular promedio en número de al menos 0,75 kg/mol. Si el Mn del polímero de ácido láctico adicional es demasiado bajo, el efecto de la reducción el tiempo de fraguado no se obtiene en la medida deseada.

30 La PLAU, si está presente, preferentemente tiene un Mn en el intervalo de 0,75 a 10 kg/mol. Cuando el Mn del segundo polímero de ácido láctico es demasiado alto, puede ser difícil asegurar una presencia homogénea del polímero de ácido láctico adicional en la composición de adhesivo. Además, la viscosidad del producto final puede llegar a ser demasiado alta. Por otro lado, un Mn que es más alto que el límite inferior de 0,75 kg/mol puede ayudar a reducir el tiempo de fraguado de la composición. Se puede preferir que la PLAU tenga un Mn en el intervalo de 1,5 a 7,5 kg/mol.

35 La PLAU que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la invención puede estar en la forma de un polímero PLLA o PDLA. También es posible, sin embargo, que la PLAU esté presente en un polímero que también abarque otras unidades. Por ejemplo, una unidad de PLLA puede estar presente como un bloque en un polímero que comprende también bloques de polímero de ácido láctico que contiene menos de 90% de unidades de un solo tipo de estereoquímica. Un ejemplo de un bloque de este tipo es un bloque obtenido por polimerización de meso-lactida (que contiene 50% de monómero de ácido L-láctico y 50% de monómero de ácido D-láctico). En general, la PLAU está presente en un polímero que comprende al menos 70 % en peso de monómeros derivados de ácido láctico, ya sea en la PLAU o en el polímero, pero no en la PLAU. Se puede preferir que la PLAU esté presente en un polímero que comprende al menos 80% en peso de monómeros derivados de ácido láctico, en particular al menos 90% en peso.

En una realización, la PLAU está presente en un polímero del que constituye al menos 80 % en peso, en particular al menos 90 % en peso.

40 La composición termofusible puede comprender aditivos conocidos en la técnica para su adición a composiciones adhesivas termofusibles. Los aditivos adecuados incluyen agentes de pegajosidad que mejoran las propiedades de adhesión de la composición, plastificantes para reducir la Tg de la composición, ceras para ayudar a mejorar el tiempo de fraguado y reducir la viscosidad, aceites para ajustar la viscosidad, materiales de carga para proporcionar volumen a la composición, estabilizadores tal como antioxidantes para aumentar la estabilidad de la composición, agentes colorantes, agentes de reología para ajustar el comportamiento de flujo, etc. Estos componentes y sus efectos son conocidos en la técnica, y no requieren ninguna explicación adicional en la presente.

55 La composición de adhesivo puede fabricarse mediante la combinación de los diversos ingredientes en la fase

líquida.

5 En una realización, en una primera etapa se proporciona el copolímero de bloques en la fase líquida, y los componentes adicionales de la composición, por ejemplo, el ácido poliláctico adicional, si se utiliza, y, si se utilizan, uno o más de los componentes adicionales descritos anteriormente, se añaden al mismo, ya sea en la fase sólida o en la fase líquida, para formar una composición líquida.

El polímero de ácido láctico adicional, si se utiliza, se añade preferentemente en la fase líquida a una temperatura relativamente alta en condiciones que garanticen una mezcla rápida de los componentes de mezcla.

10 Se puede preferir que el copolímero de bloques y, si está presente, la PLAU descrita anteriormente constituyan en conjunto al menos 50 % en peso del adhesivo termofusible no reactivo, preferentemente al menos 60 % en peso, más en particular al menos 70 % en peso, incluso más en particular al menos 80 % en peso. En algunas realizaciones, el adhesivo termofusible consiste en al menos 90 % en peso del total de copolímero de bloques y, si está presente, PLAU, o incluso al menos 95 % en peso.

15 La presente invención también se refiere al uso de la composición de adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo la invención para unir sustratos. Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento para disponer sustratos en una posición fija con respecto a otros, que comprende las etapas de aplicar una cantidad de una composición de adhesivo termofusible no reactivo como se describe anteriormente en forma líquida sobre una superficie de un primer sustrato, aplicar una superficie de un segundo sustrato sobre la cantidad de composición de adhesivo termofusible no reactivo, y enfriar el conjunto de sustratos y composición de adhesivo termofusible no reactivo a una temperatura por debajo del punto de fusión de la composición de adhesivo termofusible no reactivo.

20 Las composiciones adhesivas termofusibles de la presente invención son adecuadas para adherir una amplia variedad de sustratos. Los sustratos adecuados incluyen sustratos de cartón o papel, opcionalmente proporcionados con una capa de un material de revestimiento de polímero, por ejemplo, una poliolefina, más preferentemente un polietileno, o una polilactida. Los sustratos adecuados también incluyen plásticos, en particular objetos de, por ejemplo, poliolefinas o ácido poliláctico, textiles, láminas utilizadas en empaques, por ejemplo, las láminas utilizadas en los empaques de flores o plantas, pero también soportes de alfombras. Los sustratos adecuados incluyen además láminas metálicas.

En una realización, los sustratos son parte de un empaque.

30 Debido a su potencial de biodegradabilidad, la composición de adhesivo de acuerdo con la invención es particularmente atractiva para su uso en la adhesión de sustratos que son en sí mismos biodegradables, por ejemplo, los sustratos a base de celulosa tal como papel y cartón, y los sustratos de plástico biodegradable, tal como sustratos que comprenden polímeros de ácido poliláctico.

Es claro para aquellos con experiencia en la técnica que diversas realizaciones de la presente invención se pueden combinar, a menos que se excluyan mutuamente.

La presente invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo, sin limitarse a este o por este.

35 **Ejemplo 1: Síntesis y Propiedades del Polímero**

Copolímeros que comprenden un primer bloque de un polímero amorfo de ϵ -caprolactona/ácido láctico y un segundo bloque de ácido poli-L-láctico se sintetizaron de la siguiente manera:

40 En un recipiente de reacción, se combinaron L-lactida (disponible comercialmente de Corbion Purac bajo el nombre comercial Puralact B3, grado de pureza óptica > 95%) y ϵ -caprolactona (disponible de Perstorp UK) a temperatura ambiente con 1-hexadecanol utilizado como iniciador de polimerización y 0,20 % en peso de antioxidante Irgafos 126 (BASF). El recipiente se purgó varias veces con nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 160°C con una velocidad de aproximadamente 5°C/min. Cuando la agitación se hizo posible debido a la fusión de los sólidos, la mezcla se agitó a 150 a 200 rpm. Cuando la temperatura de la mezcla alcanzó 160°C, se añadieron 50 ppm de hexanoato de estaño(II)etilo como catalizador. La temperatura se aumentó a 180°C a una velocidad de aproximadamente 5°C/min. Cuando la temperatura alcanza 180°C, se se alcanza la temperatura de reacción. Este punto se establece como t=0. En t=2 h y t=3,5h 50 ppm de catalizador adicional. La reacción se dejó continuar bajo mezcla continua a una velocidad máxima de 400 rpm. La reacción se continuó durante 4 horas a 180°C, y luego durante la noche a 160°C. Esto resultó en la síntesis del primer bloque, cuya composición se confirmó por GPC, LC, y análisis de DCS.

50 Para sintetizar el segundo bloque, se añadió monómero de lactida, y se ajustó la concentración de catalizador de hexanoato de estaño(II)etilo a 150 ppm. La temperatura de reacción se mantuvo a 160°C. Después de 2,5 horas, se añadieron 225 ppm del desactivador de catalizador ADK STAB AX-71. La mezcla se dejó reaccionar durante 30 minutos a 300 a 400 rpm. Después de 30 minutos, se aplicó vacío durante 1 hora para eliminar el exceso de monómero libre y nitrógeno del producto. Después, el vacío se liberó y se añadió 1,0 % en peso de estabilizador térmico Stabaxol I. La mezcla se hizo reaccionar durante 30 minutos a 300-400 rpm. Después, el producto se retiró

del recipiente de reacción, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se realizó un análisis de DSC con el siguiente programa en un TA Instrument Q-serie DSC 2000: -50°C, 10°C/min a 180°C, -10°C/min a -50°C, 10°C/min a 180°C.

La composición y propiedades de los diversos polímeros se presentan en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Muestra	Tamaño del bloque amorfo (Mn, kg/mol)	Contenido de lactida en el bloque amorfo (% en peso)	Tamaño del bloque PLA (Mn, kg/mol)	Tg (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Entalpía de Tm (J/g)
1	9	60	3,5	4,8	134,4	98,1	10,5
2	12	50	4	-19,3	122,8	N/A	9,7
3	14	50	6	-16,2	138,0	81,6	15,0

Ejemplo 2: Composiciones de adhesivo y pruebas

Las formulaciones se hicieron con los siguientes materiales de partida:

Como resina termoplástica se utilizó un copolímero de bloques de caprolactona y ácido láctico, que comprende un primer bloque de 12 kg/mol con una relación en peso de monómero de caprolactona:ácido L-láctico 50:50, y un segundo bloque de PLLA de 4 kg/mol. El copolímero tiene un Mn en peso molecular de 16 kg/mol. El polímero se preparó por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Adicionalmente, como PLAU, se utilizó un PDLA (iniciado con alcohol cetílico) con un Mn de 2,0 kg/mol.

Se prepararon tres composiciones, a saber, la composición A, que contiene el copolímero pero no la PLAU y las composiciones B y C, que ambas contienen el copolímero y diferentes cantidades de PLAU. Todas las composiciones se prepararon mezclando la resina termoplástica con la PLAU en la fase líquida hasta que se obtuvo una mezcla homogénea con agitación.

Las composiciones se probaron de acuerdo con un procedimiento manual de la siguiente manera: Una línea con una longitud de 50 mm de la formulación de adhesivo a probar se aplicó a 165°C sobre un sustrato de cartón corrugado, perpendicular a la estructura corrugada del cartón. Pasado un segundo se dobló el cartón, aplicando de esta manera el segundo sustrato, y se aplicó una presión media a la unión. Después de un tiempo de fraguado específico, se retiró la presión y se desgarró la unión. Después, se evaluó la unión para verificar si se logró al menos 50% de desgarro de fibra y si el adhesivo se mantuvo intacto. Esta prueba se realizó varias veces para determinar el tiempo de fraguado, es decir, el tiempo más corto en el que se obtuvo un 50% de desgarro de fibra. Cuando se redujo el experimento a 1 segundo del tiempo de fraguado, la prueba se realizó por triplicado para confirmar. Se aceptaron pequeñas variaciones dado que era una prueba manual.

Tabla 1

	Copolímero (% en peso)	PLA (% en peso)	Tiempo de fraguado
A	100	-	30-40
B	99,0	1,0	15-20
C	97,0	3,0	5-8

Como puede observarse en la Tabla 1, las Composiciones B y C, que contienen la PLAU muestran un tiempo de fraguado sustancialmente mejorado en comparación con el tiempo de fraguado de la Composición A. La Composición C, que tiene un contenido ligeramente mayor de PLAU que la Composición B, tiene un tiempo de fraguado que es aún más bajo.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termofusible que comprende un copolímero que comprende un primer bloque y un segundo bloque, en el que
- el primer bloque es un copolímero amorfo de ácido láctico y un monómero polimerizable adicional y
- 5 - el segundo bloque es un polímero de ácido poliláctico seleccionado de ácido poli-L-láctico (PLLA) y ácido poli-D-láctico (PDLA),
- el primer bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 0,5 kg/mol y el segundo bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 1 kg/mol,
- 10 Mn se determina por Cromatografía de Permeación en Gel Relativa (GPC) utilizando cloroformo como disolvente y fase de corrida, utilizando poliestireno como referencia, con detección a través de Índice de Refracción.
2. Adhesivo termofusible de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero polimerizable adicional se selecciona de ácido glicólico, ácido succínico, trietilenglicol, caprolactona, y otros monómeros de éster cíclico, y mezclas de los mismos, en particular caprolactona.
- 15 3. Adhesivo termofusible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el primer bloque comprende 10-90 % en peso de monómero derivado de ácido láctico, preferentemente 25-75 % en peso, y 90-10 % en peso de otro monómero polimerizable, preferentemente 75-25 % en peso.
- 20 4. Adhesivo termofusible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la relación entre el primer bloque en el copolímero y el segundo bloque en el copolímero es tal que el segundo bloque constituye 10-90 % en peso del total del primer bloque y el segundo bloque, en particular 15-80 % en peso, más en particular 20-60 % en peso, aún más en particular 25-40 % en peso, el peso molecular promedio en número del primer bloque es preferentemente de al menos 1 kg/mol, específicamente al menos 2 kg/mol, más específicamente al menos 5 kg/mol, y preferentemente como máximo 20 kg/mol, y el peso molecular promedio en número del segundo bloque es preferentemente 1-10 kg/mol.
- 25 5. Adhesivo termofusible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2-70 kg/mol, en particular 5-50 kg/mol, más en particular 5-30 kg/mol.
6. Adhesivo termofusible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además 0,5-20 % en peso, calculado sobre el peso del copolímero de una unidad de ácido poliláctico (PLAU), que tiene una estereoquímica que es opuesta a la estereoquímica del segundo bloque en el copolímero.
- 30 7. Adhesivo termofusible de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la PLAU, si está presente, tiene un Mn en el intervalo de 0,75 a 10 kg/mol.
8. Adhesivo termofusible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero y la PLAU, si están presentes, constituyen en conjunto al menos 50 % en peso del adhesivo, preferentemente al menos 60 % en peso, más en particular al menos 70 % en peso, incluso más en particular al menos 80 % en peso.
- 35 9. Procedimiento de fabricación de un adhesivo termofusible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de combinar y mezclar el copolímero y, si está presente, la PLAU, para formar una composición líquida.
- 40 10. Procedimiento para disponer sustratos en una posición fija con respecto a otros, que comprende las etapas de aplicar una cantidad de un adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en forma líquida sobre una superficie de un primer sustrato, aplicar una superficie de un segundo sustrato sobre la cantidad de composición de adhesivo termofusible no reactivo, y enfriar el conjunto de sustratos y composición de adhesivo termofusible no reactivo a una temperatura por debajo del punto de fusión de la composición de adhesivo termofusible no reactivo.
- 45 11. Uso de un adhesivo termofusible no reactivo de un copolímero que comprende un primer bloque y un segundo bloque, en el que
- el primer bloque es un copolímero amorfo de ácido láctico y un monómero polimerizable adicional y
 - el segundo bloque es un polímero de ácido poliláctico seleccionado de ácido poli-L-láctico (PLLA) y poli-D-láctico (PDLA),
- 50 el primer bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 0,5 kg/mol y el segundo bloque tiene un peso molecular promedio en número de al menos 1 kg/mol,

Mn se determina por Cromatografía de Permeación en Gel Relativa (GPC) utilizando cloroformo como disolvente y fase de corrida, utilizando poliestireno como referencia, con detección a través de Índice de Refracción.

5 **12.** Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el monómero polimerizable adicional se selecciona de ácido glicólico, ácido succínico, trietilenglicol, caprolactona, y otros monómeros de éster cíclico, y mezclas de los mismos, en particular, caprolactona, el primer bloque comprende preferentemente 10-90 % en peso de monómero derivado de ácido láctico, preferentemente 25-75 % en peso, y 90-10 % en peso de otro monómero polimerizable, preferentemente 75-25 % en peso.

10 **13.** Uso de acuerdo con la reivindicación 11, de 12, en el que la relación entre el primer bloque en el copolímero y el segundo bloque en el copolímero es tal que el segundo bloque constituye 10-90 % en peso del total del primer bloque y el segundo bloque, en particular 15-80 % en peso, más en particular 20-60 % en peso, aún más en particular 25-40 % en peso, el peso molecular promedio en número del primer bloque es preferentemente de al menos 1 kg/mol, específicamente al menos 2 kg/mol, más específicamente al menos 5 kg/mol, y preferentemente como máximo 20 kg/mol, y el peso molecular promedio en número del segundo bloque preferentemente es 1-10 kg/mol, y en el que el copolímero tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de 2-70 kg/mol, en particular 5-50 kg/mol, más en particular 5-30 kg/mol.