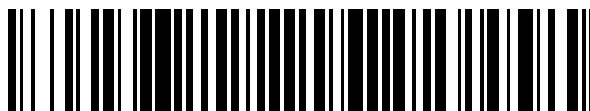


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 225**

51 Int. Cl.:

B29B 9/06	(2006.01) C08J 3/12	(2006.01)
B29B 9/16	(2006.01) B29C 35/16	(2006.01)
F26B 17/00	(2006.01) B29K 23/00	(2006.01)
C08F 10/08	(2006.01) B29C 48/00	(2009.01)
C09J 9/00	(2006.01) B29C 48/05	(2009.01)
C09J 123/20	(2006.01) B29C 48/91	(2009.01)
B29C 48/04	(2009.01)	
B29C 48/92	(2009.01)	
B29K 105/00	(2006.01)	
B29C 71/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2013** **PCT/US2013/042396**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013** **WO13177382**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013** **E 13794138 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019** **EP 2892965**

54 Título: **Proceso para la formación de gránulos de adhesivo termofusible de poli-alfa olefina amorfa, y gránulos producidos de ese modo**

30 Prioridad:

24.05.2012 US 201261651197 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2020

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf , DE

72 Inventor/es:

DESAI, DARSHAK;
HU, YUHONG;
GASPAR, KEN y
HANTWERKER, ED

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 753 225 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

Proceso para la formación de gránulos de adhesivo termofusible de poli-alfa olefina amorfa, y gránulos producidos de ese modo

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de gránulos de adhesivo termofusible basados en poli-alfa-olefina amorfa resistentes a la aglomeración y de flujo libre y a los gránulos de adhesivo fabricados a partir de este proceso.

Antecedentes de la invención

Los adhesivos termofusible se forman y se envasan a menudo en bloques sólidos, por ejemplo, gránulos, cubos, almohadas y bloques. Se prefieren los bloques sólidos con respecto al polvo debido a que hay menor riesgo asociado a la inhalación durante la carga y descarga, y a la conveniencia asociada al almacenamiento y envío. También es deseable que los adhesivos se proporcionen en una forma que se pueda almacenar y a continuación transportar automáticamente y alimentar a los dispositivos de aplicación en un sitio de aplicación. Los gránulos de flujo libre, resistentes a la aglomeración y de flujo libre son deseables para disminuir la interrupción de los operadores de uso final.

Las técnicas convencionales para conformar en gránulos los materiales plásticos blandos y pegajosos, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.041.251, incluyen extruir y cortar los materiales en un fluido de refrigeración, y los gránulos permanecen en el fluido de refrigeración durante al menos varias horas a días. Los gránulos se separan del fluido de refrigeración y se espolvorean con polvo de cera para impartir no adherencia. Las ceras suelen tener alta cristalinidad y, de ese modo ayudan al flujo libre.

El documento de Patente US 2009/0273112 A1 describe un método para la granulación de materiales que de otro modo serían difíciles de granular en una línea de procesamiento de un granulador, incluyendo las etapas de la formación de una masa fundida para que se conforme en gránulos en una mezcladora primaria (10), una extrusora (400) o similar, la granulación del material fundido en un granulador (70) que tiene un troquel (65) de extrusión y el secado de dichos gránulos en un secador (80) o similar, caracterizado porque, antes de la etapa de granulación del material fundido en gránulos, se hace pasar el material fundido a través de un intercambiador (250, 450) de calor ubicado aguas arriba de una extrusora de enfriamiento para enfriar la masa fundida antes de dicha extrusora de enfriamiento, y a continuación se hace pasar dicha masa fundida a través de la extrusora (300) de enfriamiento para aumentar la homogeneidad dispersiva de la masa fundida y enfriar aún más la masa fundida hasta una temperatura apropiada para la granulación extrusional cuando se alimenta la masa fundida a dicho troquel de extrusión del granulador.

El documento de Patente US 2009/203840 A1 desvela un método de procesamiento secuencial múltiple para lograr la cristalización de material polimérico que comprende: proporcionar múltiples pasos de procesamiento secuencial para procesar material polimérico no cristalizado en material polimérico cristalizado y granulado; y operar cada uno de los pasos de procesamiento en condiciones de procesamiento; en donde cada una de las etapas de procesamiento opera al menos una condición diferente de cada una de las otras etapas de procesamiento.

Los adhesivos basados en poli-alfa-olefina amorfa (APAO) tienen baja cristalinidad, son inherentemente blandos y pegajosos, y tienden a la aglomeración (bloqueo) en una gran masa a temperaturas elevadas. Los adhesivos aglomerados interrumpen las operaciones de uso final debido a que la masa aglomerada se tiene que volver a dispersar por la fuerza. Para evitar tal aglomeración, los adhesivos basados en APAO se envasan por lo general en tambores o en forma de cubos, bloques y almohadas individuales con un envase protector; o se transportan en vagones refrigerados y aislados. Debido a las limitaciones anteriores, los adhesivos en gránulos se forman por lo general a partir de adhesivos altamente cristalinos, tales como adhesivos de etileno acetato de vinilo y adhesivos basados en olefinas altamente cristalinas, y no a partir de adhesivos basados en APAO.

Existe la necesidad en la técnica de producir gránulos de adhesivos amorfos basados en poli-alfa-olefina con un rendimiento más rápido que resista la aglomeración. La presente invención satisface esta necesidad.

Breve resumen de la invención

La invención proporciona un proceso para la preparación de gránulos de adhesivo termofusible resistentes a la aglomeración compuestos por polímeros amorfos de poli-alfa-olefina. El proceso incluye

- a) extruir el adhesivo a través de un orificio de una placa matriz sumergida en un fluido de refrigeración, que está a una temperatura T1;
- b) cortar el adhesivo en una pluralidad de gránulos en el fluido de refrigeración;
- c) solidificar los gránulos en un fluido de recristalización a una temperatura T2 durante al menos 30 minutos;

d) separar los gránulos del fluido de recristalización y secar los gránulos, en el que T1 es menor de 7,2 °C (45 °F) y T2 es mayor que T1 en al menos 16,7 °C (30 °F; $T2 = T1 + 30\text{ °F} \approx T1 + 16,7\text{ °C}$), en el que el adhesivo termofusible comprende un polímero amorfo de poli-alfa-olefina, y en el que

5 los gránulos obtenidos tienen un porcentaje medio de deformación inferior a un 40 %, siendo el porcentaje de deformación $(d_0 - d_1) / d_0 \times 100\%$; d_0 es un diámetro inicial y d_1 es un diámetro medido después de la aplicación de un peso de 70 g durante un minuto.

10 Los gránulos resultantes son de flujo libre y no se bloquean, y se pueden almacenar y transportar a temperaturas inferiores a 120 °F durante un período de tiempo prolongado sin que se aglomeren.

Los presentes solicitantes han descubierto que la recristalización de los gránulos a una temperatura de 25 a 40 °C (77-104 °F) aumenta de forma significativa la velocidad de recristalización del adhesivo de días a varias horas. Los presentes solicitantes también han descubierto que los gránulos resultantes tienen unas características de dureza más altas que los gránulos formados convencionalmente en un factor de al menos tres veces.

Breve descripción de los dibujos

20 Las Figuras 1A y 1B son barridos de DSC de adhesivos.
La Figura 2 es un ensayo de barrido de tiempo dinámico de gránulos de adhesivo recristalizados a varias temperaturas.
La Figura 3 muestra el porcentaje de deformación de los gránulos de adhesivo recristalizados a varias temperaturas.

25 Descripción detallada de la invención

Se describe el proceso para la preparación de partículas de gránulos de adhesivo termofusible resistentes a la aglomeración. El proceso produce partículas de gránulos de adhesivo termofusible resistentes a la aglomeración, incluso a temperaturas elevadas de almacenamiento y transporte, es decir, hasta 48,9 °C (120 °F). Además, el proceso produce partículas de gránulos de adhesivo termofusible resistentes a la compresión que pueden conducir a la aglomeración en una gran masa.

35 Cierta composición adhesiva tiene tendencia a aglomerarse a temperaturas elevadas de almacenamiento y transporte, por ejemplo, 48,9 °C (120 °F). Dicha composición adhesiva comprende varios componentes, y la mayoría se basa en polímeros tales como poliolefinas o copolímeros de bloques estirénicos, tales como SBS, SIS, SIBS y las mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, los polímeros representan homopolímeros, copolímeros, terpolímeros o interpolímeros.

40 Cualquier adhesivo que tenga una temperatura de cristalización fría, independientemente de la estructura cristalina o amorfa, se puede utilizar en el adhesivo. Es preferente que el adhesivo termofusible comprenda de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 90 % en peso de un polímero de alfa-olefina. En una realización, el polímero tiene más de un 50 %, preferentemente un 60 % de morfología amorfa. Los polímeros con morfología amorfa tienen un bajo grado de orden estructural, y esta falta de organización da como resultado una cristalinidad no visible. En otra realización, el polímero tiene más de un 30 %, preferentemente un 50 % de morfología semicristalina. Los polímeros con morfología semicristalina consisten en dominios cristalinos y dominios amorfos. Preferentemente, el polímero semicristalino contiene menos de un 30 % de cristalinidad.

50 Los polímeros de poliolefina incluyen copolímeros de C₂ a C₁₂. En una realización, el comonomero de alfa-poliolefina amorfo está compuesto por etileno, propileno, buteno, hexano, 4-metil-1-penteno y/o 1-octeno. Las alfa-olefinas a modo de ejemplo se seleccionan entre el grupo que consiste en etileno, buteno, penteno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, 3,3-dimetilbuteno-1, hepteno-1, hexeno-1, metilhexeno-1, dimetilpenteno-1, trimetilbuteno-1, etilpenteno-1, octeno-1, metilpenteno-1, dimetilhexeno-1, trimetilpenteno-1, etilhexeno-1, metiletilpenteno-1, dietilbuteno-1, propilpentano-1, deceno-1, metilnoneno-1, noneno-1, dimetilocteno-1, trimetilhepteno-1, etilocteno-1, metiletilbuteno-1, dietilhexeno-1, dodeceno-1, y hexadodeceno-1.

60 Las poliolefinas también incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno lineal de baja densidad o copolímeros de etileno con alfa-olefina superior; polipropilenos, que incluyen polipropileno blando, copolímeros aleatorios, copolímeros de impacto o polipropileno heterofásico y polipropileno vulcanizado termoplástico o basado en TPV; polibutenos, que incluyen homopolímeros y copolímeros de poli-1-buteno o poliisobutileno; octeno, monómero de etileno-propileno o EPM, monómero de etileno-propileno-dieno o EPDM y las mezclas de los mismos.

65 Las unidades de comonomero de dieno a modo de ejemplo incluyen divinil benceno, 1,4-hexadieno, 5- 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, y dicitlopentadieno.

En una realización preferente, la poli-alfa-olefina amorfa es un comonomero de etilenos, propilenos y butenos.

El adhesivo termofusible comprende además componentes adicionales, por ejemplo, un agente de adherencia. En una realización, el adhesivo termofusible comprende de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 % en peso de un agente de adherencia, basado en el peso total del adhesivo. Los agentes de adherencia a modo de ejemplo incluyen resinas naturales y modificadas, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos modificadas con fenol, resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos hidrogenados, resinas hidrogenadas y ésteres y colofonias de resinas hidrogenadas. Algunos ejemplos de colofonias y sus derivados incluyen colofonia de madera, *talloil*, colofonio, goma de colofonia, colofonia de madera, resinas de éster de colofonia incluyendo sus ésteres, formas hidrogenadas o deshidenadas; las resinas de terpenos incluyen, por ejemplo, terpenos naturales y sintéticos, politerpenos y ésteres de terpenos; resinas de adherencia alifáticas y aromáticas mixtas aromáticas o aromáticas, tales como polímeros de ciclopentadieno, dicitopentadieno; resinas de estireno, tales como copolímeros de estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, metoxiestireno, butil estireno terciario, cloroestireno; resinas alifáticas de los monómeros 1,3-butadieno, cis-1,3-pentadieno, trans-1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-metil-2-butenos y otros monómeros copolimerizables o resinas alifáticas de hidrocarburos de petróleo.

Preferentemente, el agente de adherencia tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 80 °C a 150 °C (método de anillo y bola, medido de acuerdo con la norma ASTM E28-58).

Opcionalmente, se pueden añadir ceras en cantidades de 0 a aproximadamente un 10 % en peso al adhesivo termofusible. La cera puede ser de origen natural o sintético. Las ceras naturales adecuadas son ceras vegetales, ceras animales, ceras minerales o ceras petroquímicas. Las ceras modificadas químicamente adecuadas son ceras duras, tales como ceras de éster de montano, ceras de sarsol, etc. Las ceras sintéticas adecuadas son ceras de polialquileno y ceras de polietilenglicol. Las ceras preferentes son las ceras petroquímicas, tales como vaselina, microceras y ceras sintéticas, en particular ceras de polietileno (PE), ceras de polipropileno (PP), opcionalmente copolímeros de PE o PP, resinas de Fischer-Tropsch, ceras de parafina o ceras microcristalinas.

Además, se puede agregar hasta aproximadamente un 10 % en peso de un plastificante al adhesivo termofusible. Los plastificantes adecuados son aceites blancos medicinales, aceites minerales nafténicos, ftalatos, adipatos, polipropileno, polibuteno, oligómeros de poliisopreno, oligómeros de poliisopreno y/o polibutadieno hidrogenados, ésteres de benzoato, aceites vegetales o animales y los derivados de los mismos.

El adhesivo termofusible puede comprender además componentes tales como cargas, antioxidantes, adyuvantes, promotores de adhesión, ceras naturales, ceras sintéticas, aceites, polímeros de bajo peso molecular, bloque, antibloque, pigmentos, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores de UV, neutralizadores, lubricantes, agentes de nucleación tensioactivos, poliolefinas oxidadas, poliolefinas modificadas con ácido y/o poliolefinas modificadas con anhídrido. Los aditivos se combinan con los demás componentes del adhesivo en forma de componentes individuales, en mezclas maestras o las combinaciones de los mismos. El experto en la materia conoce la selección y las propiedades. Por lo general, se añaden al adhesivo termofusible en cantidades de hasta aproximadamente un 3 % en peso y preferentemente de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 2 % en peso.

Preferentemente, el adhesivo termofusible es un adhesivo blando, sensible a la presión, que tiene un valor de penetración de la aguja de (i) 8 a 50 dmm después de 1 hora de acondicionamiento a 25 °C, (ii) 10 a 45 dmm después de 4 horas de acondicionamiento a 25 °C, (iii) 10 a 40 dmm después de 24 horas de acondicionamiento a 25 °C. Más preferentemente, el adhesivo termofusible tiene un valor de penetración de aguja de (i) 15 a 40 dmm después de 1 hora de acondicionamiento a 25 °C, (ii) 15 a 40 dmm después de 4 horas de acondicionamiento a 25 °C, (iii) 10 a 30 dmm después de 24 horas de acondicionamiento a 25 °C.

A diferencia de los adhesivos altamente cristalinos, los adhesivos de alto contenido de APAO no tienen una temperatura de recristalización tras enfriarse. Dichos adhesivos basados en APAO tienen temperatura de cristalización en frío, y cualquier adhesivo de fusión en caliente que tenga una temperatura de cristalización en frío se puede utilizar en el proceso descrito para formar gránulos de flujo libre y no bloqueantes. Si bien existen varios métodos conocidos en la técnica para determinar la temperatura de cristalización en frío (Tc), los valores de Tc que se informan en el presente documento se determinan mediante el calorímetro diferencial de barrido (DSC). El adhesivo termofusible se calienta en primer lugar por encima de su temperatura de fusión para eliminar cualquier historial de calentamiento previo, y luego se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea (Tg). La velocidad de cristalización lenta del adhesivo basado en APAO mantiene al adhesivo en un estado amorfo durante el barrido de DSC de enfriamiento. A medida que el adhesivo de fusión en caliente amorfo se calienta lentamente por encima de su temperatura de transición vítrea en un segundo barrido de DSC de calentamiento, las regiones amorfas del adhesivo tienen suficiente energía cinética y libertad de movimiento para organizarse en una forma cristalina. El pico exotérmico observado en el segundo barrido de calentamiento se determina como la temperatura de cristalización en frío. Aunque sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría específica, se cree que la cristalización en frío aumenta la cristalinidad del adhesivo y, por lo tanto, mejora la dureza y la resistencia del adhesivo.

En una realización preferente, la temperatura de cristalización en frío del adhesivo termofusible varía de 82 a 104 °F

(28 a 40 °C).

El proceso para la preparación de partículas resistentes a la aglomeración comprende el corte del adhesivo termofusible en una pluralidad de gránulos en un fluido de refrigeración. El equipo se puede configurar para que la placa matriz se sumerja en el fluido de refrigeración. De acuerdo con la invención, el adhesivo termofusible se extruye a través de un orificio de una placa matriz directamente sumergida en el fluido de refrigeración.

El fluido de refrigeración tiene una primera temperatura, T1, de menos de 45 °F (7,2 °C). El límite inferior depende del fluido, por ejemplo, para el agua, el límite inferior del líquido de refrigeración es de aproximadamente 33 °F (0,5 °C) y debe estar por encima del punto de congelación del líquido de refrigeración. El fluido de refrigeración comprende agua, glicol, nitrógeno líquido, dióxido de carbono comprimido o similares. El fluido de refrigeración puede comprender además composiciones de antibloqueo que inhiben el bloqueo de partículas, es decir, apelmazamiento, aglomeración, agregación y/o adherencia, cuando se reviste al menos parcialmente en la superficie de las partículas en una cantidad suficiente. Las composiciones de antibloqueo incluyen polvos, siliconas, tensioactivos, ceras, polímeros y las combinaciones de los mismos.

Las composiciones de antibloqueo incluyen compuestos orgánicos o inorgánicos tales como los que se seleccionan entre el grupo que consiste en talco, mica, carbonato de calcio, sílice finamente dividida o ahumada, ácidos orgánicos, ésteres orgánicos metálicos, derivados de celulosa, trihidrato de alúmina, polvo de mármol, polvo de cemento, arcilla, feldespato, alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de zinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, dióxido de titanio, titanatos, creta, polímeros tales como polietileno, polipropileno, poliestireno y las combinaciones de los mismos. Las composiciones de antibloqueo se pueden emplear en cualquier forma; sin embargo, por lo general son preferentes los polvos.

Por lo general, una vez que se han cortado los gránulos, se transportan lejos del orificio para evitar que interfieran con el proceso continuo de extrusión/granulación. Los gránulos se pueden transportar lejos del orificio por diversos medios conocidos en la técnica, por ejemplo, alimentación por gravedad, flujo de agua de proceso y similares. Como saben los expertos en la técnica, dependiendo del tamaño y la velocidad del granulador, el flujo de agua del proceso varía de aproximadamente 35 gpm a aproximadamente 350 gpm.

Los adhesivos termofusibles de los gránulos se recristalizan/solidifican en un fluido de recristalización que está a una segunda temperatura, T2. Dependiendo del adhesivo, la temperatura del fluido de recristalización puede variar. En una realización, el fluido de recristalización tiene un intervalo de T2 de 77 a 105 °F (25 a 41 °C). En una realización preferente, el fluido de recristalización tiene una temperatura de cristalización en frío de 82 a 104 °F (28 a 40 °C). En otra realización preferente, la temperatura T2 está en el intervalo de 25 °C a 40 °C (77 °F a 104 °F). En otra realización preferente, la temperatura T2 está en el intervalo de 30 °C a 35 °C (86 °F a 95 °F).

A diferencia de las técnicas convencionales que tienen un impacto en o disminuyen la temperatura general de los gránulos para forzar la recristalización, el presente proceso expone los gránulos a una temperatura de recristalización más alta para acelerar el proceso de solidificación. En el proceso, los gránulos permanecen en el fluido de recristalización con la T2 especificada durante un mínimo de 30 minutos, preferentemente al menos 100 minutos.

Los gránulos se endurecen y se recristalizan en el fluido de recristalización a velocidades al menos tres veces más rápidas que el proceso convencional, y los gránulos tienen suficiente dureza o suficiente baja deformación después de aproximadamente 40, preferentemente 120 minutos, en el fluido de recristalización.

El fluido de recristalización comprende agua, glicol, nitrógeno líquido, dióxido de carbono comprimido y similares. El fluido de recristalización también puede incluir composiciones de antibloqueo.

A continuación, los gránulos recristalizados se separan del fluido de recristalización y se secan. Después del secado, opcionalmente, los gránulos recristalizados se espolvorean y se revisten con composiciones de antibloqueo secas.

La forma de los gránulos se puede variar según el proceso de fabricación. Pueden tener la forma de almohadas pequeñas, preferentemente una forma esférica tal como bolas, o en otra realización preferente, tienen una forma cilíndrica. En tal caso, las dimensiones son diferentes en cada dirección, por ejemplo en una dirección de 25 mm con un diámetro de 2 a 10 mm. No se requiere que la forma de los gránulos sea regular, por ejemplo, una forma esférica se puede comprimir o estirar, las varillas pueden ser simétricas o tener una forma no regular siempre que el tamaño de los granulados no sea demasiado grande. El proceso de fabricación influirá en la forma, por ejemplo, los gránulos se exprimen, se cortan y se separan para dar una forma parcialmente redonda. Es posible, pero no preferente, mezclar diferentes formas y tamaños de gránulos. Otro aspecto de la invención se refiere al tamaño de los gránulos. En una realización, los gránulos tienen un peso mayor de aproximadamente 5 mg, y menor de aproximadamente 200 mg cada uno, preferentemente menor de aproximadamente 100 mg, lo más preferentemente menor de aproximadamente 80 mg. Un tamaño de partícula más pequeño aumenta las propiedades de flujo del material.

En general, los polímeros que comprenden principalmente una morfología amorfa o semicristalina producida de

manera convencional producen por lo general gránulos blandos. Los gránulos blandos tienden a aglomerarse con el almacenamiento a largo plazo y la temperatura elevada. Los gránulos de acuerdo con la invención muestran propiedades de flujo libre a una temperatura de hasta 49 °C (120 °F). Esta propiedad de flujo libre permanece estable también después del almacenamiento a temperatura elevada.

Mientras que el proceso convencional mantiene los gránulos en el fluido de refrigeración para forzar la recristalización, el presente proceso solidifica los gránulos a una temperatura al menos 16,7 °C (30 °F, $T_2 = T_1 + 30\text{ °F} \cong T_1 + 16,7\text{ °C}$) mayor que el fluido de refrigeración. Sorprendentemente, el presente proceso aumenta la velocidad de solidificación del adhesivo termofusible en al menos un factor de tres. Además, los gránulos de adhesivo termofusible hechos a partir del presente proceso tienen valores de deformación porcentual que son al menos tres veces más bajos que los de los gránulos hechos mediante el método convencional, incluso después de recristalizar solo durante aproximadamente 120 minutos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para describir la invención con más detalle. Estos ejemplos, que exponen un modo preferente contemplado actualmente para llevar a cabo la invención, tienen la intención de ilustrar, y no de limitar, la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Penetración de aguja del adhesivo

Las muestras de adhesivo se acondicionaron a 25 °C durante varios tiempos y a continuación se midieron los valores de penetración de la aguja de acuerdo con la norma ASTM D1321 con un penetrómetro. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Penetración de aguja.

Adhesivo	1 h (dmm*)	4 h (dmm*)	24 h (dmm*)
Muestra A (adhesivo de APAO que tiene > 50 % de copolímero de polipropileno-polibuteno)	32	22	19
Muestra B > 50 % de APAO (adhesivo de APAO que tiene > 50 % de copolímero de polipropileno-polibuteno)	33	36	27
Muestra C (> 50 % de APAO (adhesivo de APAO que tiene > 50 % de copolímero de polipropileno-polibuteno)	23	18	16
Muestra Comparativa D (TECHNOMELT® SUPRA TS 100, adhesivo de alta cristalinidad)	4	3	3
Muestra Comparativa E (TECHNOMELT® EASY-PAC 200, adhesivo de alta cristalinidad)	5	4	2
*1 dmm = 0,1 mm			

Las muestras A, B y C tienen valores de penetración de aguja más altos que las muestras comparativas D y E, lo que indica que las muestras A, B y C son más blandas que las muestras comparativas más firmes D y E. Las muestras comparativas D y E se pueden granular con facilidad debido a sus bajos valores de penetración de aguja. Normalmente se entiende en la técnica que los adhesivos más blandos o sensibles a la presión son más difíciles de producir en gránulos sin la formación de bloques.

Ejemplo 2: Determinación de la temperatura de pico de recristalización

Las temperaturas de cristalización en frío de los adhesivos se determinaron mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC), y se resumen en la Tabla 2. Cada adhesivo se fundió a 10 °C/min hasta 180 °C, a continuación se enfrió a 10 °C/min hasta -50 °C y se mantuvo a -50 °C durante 10 minutos. El adhesivo se volvió a calentar a 3 °C/min hasta 180 °C. Usando el software DSC Universal V4.5A de TA Instrument, se determinó que el pico de cristalización en frío (T_c) era la temperatura exotérmica máxima del segundo calentamiento de DSC.

Tabla 2. Temperatura de pico de cristalización en frío

Adhesivo	Temperatura de cristalización en frío (°C)
Muestra A	38
Muestra B	25
Muestra C	35

(continuación)

Adhesivo	Temperatura de cristalización en frío (°C)
Muestra Comparativa D	Ninguna
Muestra Comparativa E	Ninguna

La curva resultante, el enfriamiento y el segundo calentamiento para la Muestra A y la Muestra E se muestran en las Figuras 1A y 1B, respectivamente. Las Muestras A, B y C no tienen ninguna temperatura de recristalización (T_r) durante el enfriamiento. Solo después del segundo calentamiento, se muestra una temperatura de cristalización en frío para las Muestras A, B y C. A diferencia de las muestras A, B y C, las Muestras Comparativas D y E se recristalizan con facilidad después del enfriamiento.

Ejemplo 3

Se produjeron gránulos de adhesivo mediante un granulador piloto con el siguiente proceso:

1. El adhesivo basado en APAO (adhesivo de APAO que tiene > 50 % de copolímero de polipropileno-polibuteno) se cargó en un tanque de mezcla calentado agitado y se fundió a 175 °C.
2. El adhesivo fundido se forzó a través de un orificio (tamaño de 2,8 mm) y se cortó en una corriente de agua de enfriamiento. La corriente de agua de enfriamiento contenía agua a T_1 (4 °C), con un caudal de aproximadamente 55 a aproximadamente 65 gpm para mover los gránulos por la corriente. El tanque de enfriamiento también contenía un 1,0 % de agentes de antibloqueo. Los gránulos fluyeron hacia un tanque de recristalización/solidificación agitado.
3. El tanque de recristalización/solidificación agitado estaba comprendido por agua y agentes de antibloqueo al 1,0 %. La temperatura del tanque de recristalización/solidificación se ajustó a una T_2 de 35 °C.
4. Los gránulos permanecieron en el tanque de recristalización/solidificación durante aproximadamente 120 minutos.

Ejemplo 4: Prueba de barrido de tiempo dinámico

Se sometió a ensayo la curva de barrido de tiempo de los gránulos recristalizados/solidificados a diversas temperaturas T_2 . Se ejecutó el programa de Barrido de tiempo dinámico en ARES M para cada muestra de gránulo. Las muestras de gránulo se calentaron a la temperatura de aplicación (150 °C) entre dos placas paralelas y se enfriaron rápidamente a la temperatura designada de recristalización/solidificación (4,4, 26,7, 29,4, 32,2, 37,8 o 40,6 °C (40, 80, 85, 90, 100 o 105 °F)) y se mantuvieron durante 24 horas (h). Se aplica una frecuencia de 10 rad/s con una tensión constante de un 1,0 % y se registró el módulo a lo largo del tiempo. La Figura 2 muestra el valor de Tan Delta con respecto al tiempo. La temperatura en la que Tan Delta = 1 representa el punto de inflexión del adhesivo como líquido en sólido (los valores mayores que Tan Delta = 1 representan un adhesivo líquido y los valores menores que Tan Delta = 1 representan adhesivo sólido).

Como se muestra en la Figura 2, la recristalización de los gránulos a la temperatura de recristalización convencional (4,4 °C (40 °F)) requirió un período de tiempo significativamente mayor para atravesar el valor Tan Delta = 1, mientras que la solidificación de los gránulos a 32,2 °C (90 °F) aumentó la velocidad de solidificación en al menos un factor de tres. Además, los gránulos se solidificaron significativamente más rápido cuando los gránulos se recristalizaron a 32,2 °C (90 °F) que el proceso convencional.

Ejemplo 5: Tiempo de residencia para alcanzar Tan Delta = 1 en el ensayo de barrido de temperatura y tiempo

Basándose en la prueba de barrido de temperatura y tiempo, el tiempo de residencia que se tardó en conseguir Tan Delta = 1 se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Tiempo de residencia

Adhesivo	Temperatura (°C (°F))	Tiempo de retención para alcanzar Tan δ = 1 (s)
Muestra A	4,4 (40)	4630
	26,7 (80)	3670
	29,4 (85)	2051
	32,2 (90)	1631
	37,8 (100)	1691
	40,6 (105)	2890

(continuación)

Adhesivo	Temperatura (°C (°F))	Tiempo de retención para alcanzar $\tan \delta = 1$ (s)
Muestra B	25,0 (77)	1090
	29,4 (85)	791
	32,2 (90)	491
Muestra C	25,0 (77)	1211
	29,4 (85)	<100
	35,0 (95)	491

Como se muestra en la Tabla 3, la solidificación de la Muestra A para temperaturas iguales o superiores a 26,7 °C (80 °F) disminuyó el tiempo de retención para alcanzar $\tan \delta = 1$ en al menos un 20 %. Además, el aumento de la T2 a más de 29,4 °C (85 °F) y menos de 40,6 °C (105 °F), maximiza la velocidad del proceso de solidificación.

Ejemplo 6: Deformación/Dureza

Se examinó la dureza de los gránulos de la Muestra A por medición de la deformación porcentual de los gránulos solidificados a varias temperaturas de fluido T2. La deformación del gránulo se examinó por medición del diámetro inicial (d_0) con un micrómetro modificado (con imanes y acero). Se colocó un peso de 70 g sobre el gránulo durante un minuto y a continuación se midió el nuevo diámetro (d_1). Se calculó la diferencia porcentual, $(d_0 - d_1) / d_0 \times 100 \%$, para al menos doce muestras de gránulos y la deformación porcentual frente a las temperaturas del fluido de recristalización se muestra en la Figura 3.

La Figura 3 demuestra que la deformación media es la menor cuando se solidifican los gránulos a una T2 de 29,4 °C (85 °F) y 32,2 °C (90 °F). Los gránulos que se solidificaron a 32,2 °C (90 °F) lograron una deformación de menos de aproximadamente un 30 % incluso después de solo aproximadamente 40 minutos. De hecho, la mayoría de los gránulos logran una deformación de menos de aproximadamente un 20 % después de solo aproximadamente 40 minutos cuando se recristalizan a 32,2 °C (90 °F). Por el contrario, los gránulos que se solidificaron a temperaturas de 8,9 °C (48 °F) a 24,4 °C (76 °F) tuvieron un intervalo de deformación de aproximadamente un 60 a aproximadamente un 80 %, incluso cuando se recristalizaron más de 60 minutos.

Además, como se muestra en la Figura 3, los gránulos solidificaron significativamente con mayor rapidez, y con menor deformación, a 29,4 °C (85 °F) y 32,2 °C (90 °F) que los que solidificaron para intervalos de temperatura inferiores.

Ejemplo 7: Bloqueo

El bloqueo se midió colocando aproximadamente 950 g de peso distribuido uniformemente en la parte superior de aproximadamente 200 g de gránulos preparados a partir de la Muestra A solidificada a diversas temperaturas. El dispositivo completo se transfirió a continuación a un horno a 48,9 °C (120 °F) durante 24 horas. El dispositivo se retiró y se enfrió a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). A continuación, los gránulos se observaron visual y manualmente. Se dio una calificación de "fallo" si el adhesivo se encontraba bloqueado, y una calificación de "superado" al adhesivo que se encontraba completamente desbloqueado.

Tabla 4. Resultados de bloqueo de la muestra A para diversas condiciones de proceso

Adhesivo	Condiciones de proceso	Observación de bloqueo	Calificación
Muestra A	T2 = 4,4 °C (40 °F), con tensioactivos	Completamente bloqueado	Fallo
Muestra A	T2 = 15,6 °C (60 °F), con tensioactivos	Parcialmente desbloqueado después de 24 h	Fallo
Muestra A	T2 = 32,2 °C (90 °F), con tensioactivos	Completamente desbloqueado después de 2 h	Superado

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la formación de una pluralidad de gránulos de adhesivo termofusible que comprende las etapas de:

- a) extruir el adhesivo a través de un orificio de una placa matriz sumergida en un fluido de refrigeración, que está a una temperatura T1;
- b) cortar el adhesivo en una pluralidad de gránulos en el fluido de refrigeración;
- c) solidificar los gránulos en un fluido de recristalización a una temperatura T2 durante al menos 30 minutos;
- d) separar los gránulos del fluido de recristalización y secar los gránulos, en el que T1 es menor de 7,2 °C (45 °F) y T2 es mayor que T1 en al menos 16,7 °C (30 °F; $T2 = T1 + 30\text{ °F} \triangleq T1 + 16,7\text{ °C}$), en el que el adhesivo termofusible comprende un polímero amorfo de poli-alfa-olefina, y en el que

los gránulos obtenidos tienen una deformación porcentual media inferior a un 40 %, en donde la deformación porcentual es $(d_0 - d_1) / d_0 \times 100\%$; d_0 es un diámetro inicial y d_1 es un diámetro medido después de la aplicación de un peso de 70 g durante un minuto.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la temperatura T2 está en el intervalo de 25 °C a 40 °C (77 °F a 104 °F).

3. El proceso de la reivindicación 2, en el que la temperatura T2 está en el intervalo de 30 °C a 35 °C (86 °F a 95 °F).

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que los gránulos se mantienen en el fluido de recristalización durante al menos 60 minutos hasta 180 minutos.

5. El proceso de la reivindicación 4, en el que los gránulos se mantienen en el fluido de recristalización durante al menos 100 minutos hasta 150 minutos.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero amorfo de alfa-olefina comprende un comonomero de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, y las mezclas de los mismos.

7. El proceso de la reivindicación 6, en el que el polímero amorfo de alfa-olefina comprende un comonomero de propileno y buteno.

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el adhesivo termofusible tiene un valor de penetración de aguja de (i) 8 a 50 dmm después de 1 h de acondicionamiento a 25 °C, o (ii) 10 a 45 dmm después de 4 h de acondicionamiento a 25 °C, o (iii) 10 a 40 dmm después de 24 h de acondicionamiento a 25 °C.

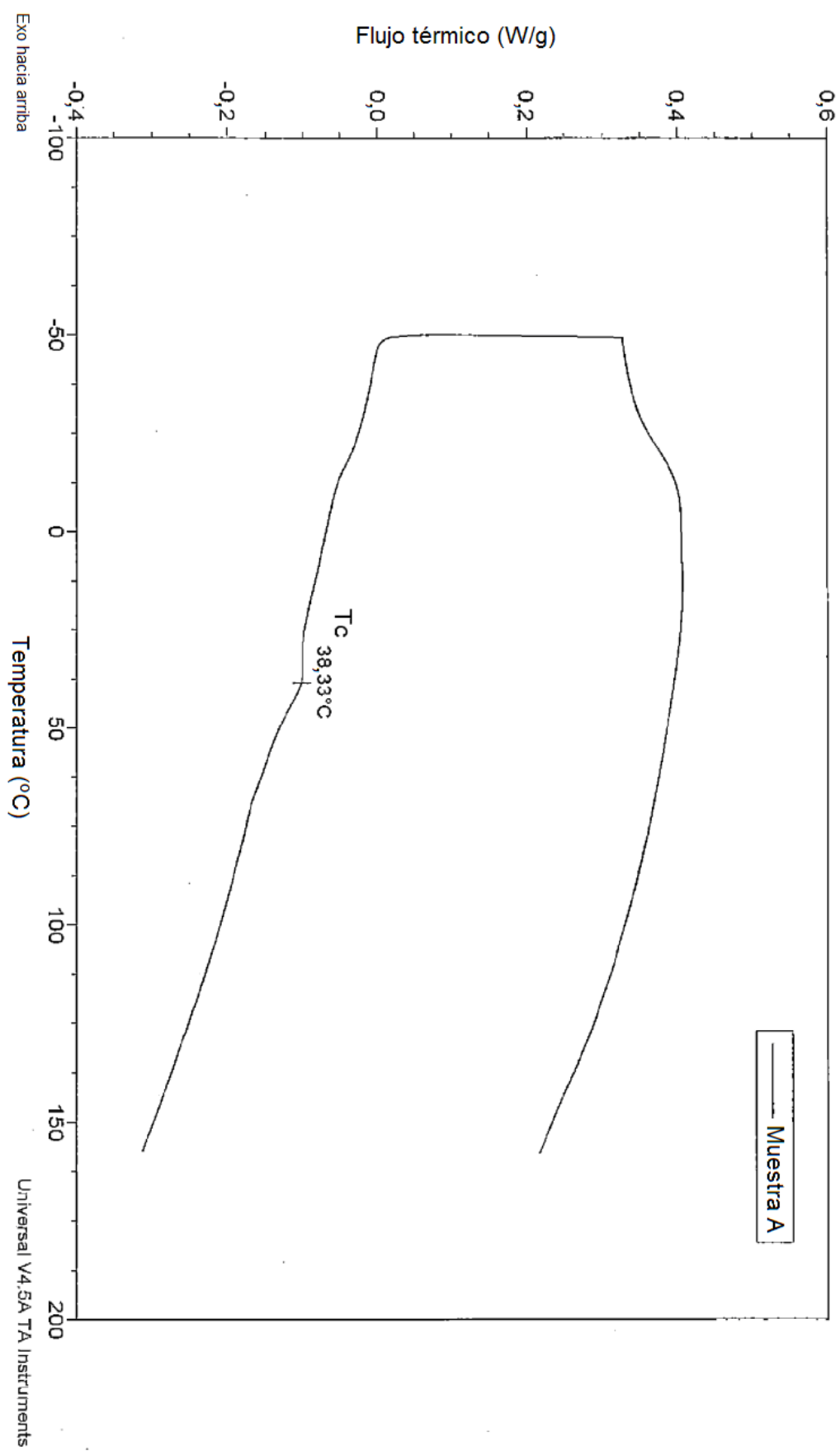
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el adhesivo termofusible tiene un valor de penetración de aguja de (i) 8 a 50 dmm después de 1 h de acondicionamiento a 25 °C, o (ii) 15 a 40 dmm después de 4 h de acondicionamiento a 25 °C, o (iii) 10 a 30 dmm después de 24 h de acondicionamiento a 25 °C.

10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el adhesivo termofusible tiene una temperatura de cristalización en frío de 77 a 105 °F (25 a 41 °C).

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el adhesivo termofusible tiene una temperatura de cristalización en frío de 82 a 104 °F (28 a 40 °C).

12. Una pluralidad de gránulos de adhesivo termofusible obtenibles mediante el proceso de la reivindicación 1, en el que el adhesivo termofusible comprende un polímero amorfo de poli-alfa-olefina, caracterizado porque los gránulos obtenidos tienen una deformación porcentual media inferior a un 40 %, en donde la deformación porcentual es $(d_0 - d_1) / d_0 \times 100\%$; d_0 es un diámetro inicial y d_1 es un diámetro medido después de la aplicación de un peso de 70 g durante un minuto.

Figura 1A



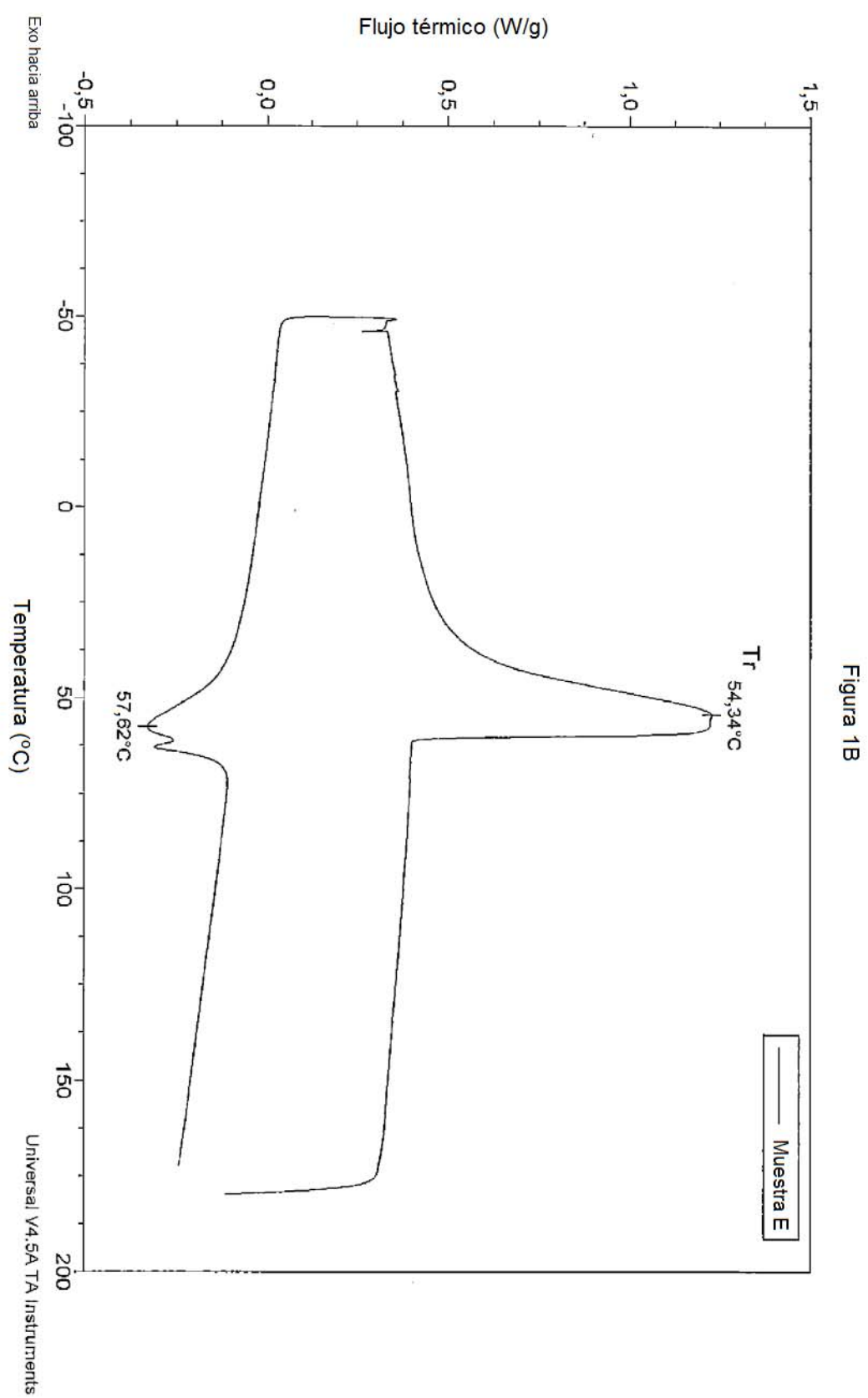


Figura 2

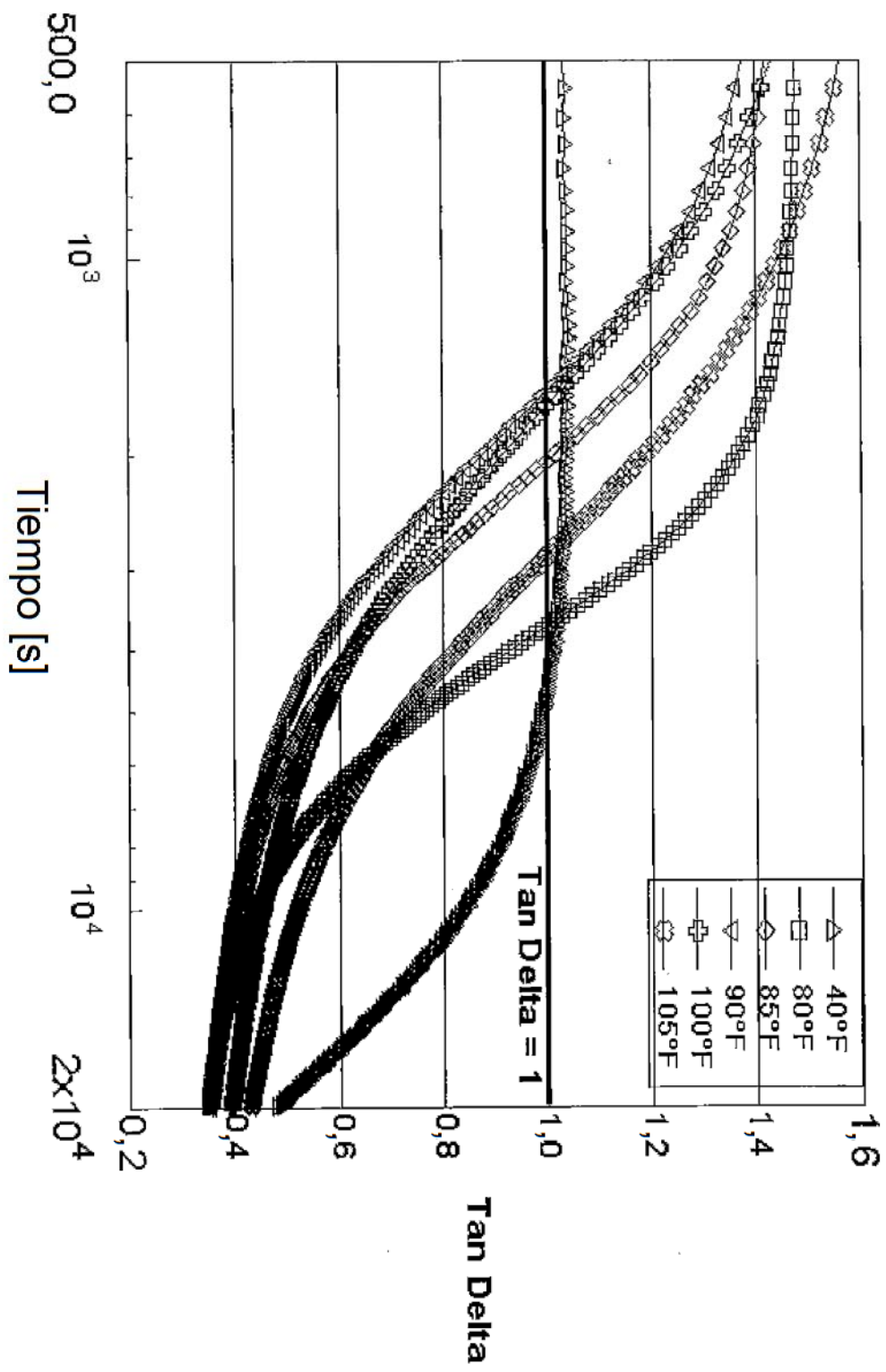


Figura 3

