

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 700**

51 Int. Cl.:

C09J 167/00 (2006.01)

C09J 167/04 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016 PCT/EP2016/071142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055044**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016 E 16769888 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3356489**

54 Título: **Adhesivo termofusible no reactivo con mejorador de tiempo de fraguado**

30 Prioridad:

01.10.2015 EP 15187977

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

10.06.2020

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM BV (100.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL**

72 Inventor/es:

**SCHAEKENS, CHRIS, FRANCOIS, HUBERT;
GOBIUS DU SART, GERRIT y
BRAAM, KEVIN, BERNARDUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 765 700 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 mejorador de tiempo de fraguado

La invención se refiere a un adhesivo termofusible no reactivo con un tiempo de fraguado mejorado. La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de tal adhesivo termofusible no reactivo, y a su uso.

5 Como se usa en el presente documento, "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, enfriado para obtener un sólido. Después de que el adhesivo termofusible se solidifica al enfriarse 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
10 adhesivo y el sustrato sobre el cual se aplica el adhesivo, el adhesivo termofusible se puede denominar adhesivo termofusible no reactivo.

Los adhesivos termofusible se usan a menudo para unir dos sustratos entre sí para mantener los dos sustratos en una relación fija entre sí. Los adhesivos termofusible también se usan en artículos que incluyen una capa no tejida para unir la capa no tejida y una capa de película de polímero. Los adhesivos termofusible se utilizan además para adherir construcciones de empaques, por ejemplo bolsa, caja, cartón, caja y bandeja juntas para construir el empaquetamiento, cerrar el empaquetamiento o ambos. También se utilizan como adhesivos sensibles a la presión para cintas y etiquetas.
15

El documento US5753724 describe una composición adhesiva termofusible que comprende un polímero de ácido poliláctico y un poliéster termoplástico de grado de resina o de alto peso molecular, que es, por ejemplo, un poliéster uretano termoplástico, una resina de ácido poliláctico o una resina termoplástica PHBV.
20

El documento WO2008/044651 describe un adhesivo biodegradable a base de ácido poliláctico que contiene una composición de resina de ácido poliláctico que está compuesta sustancialmente de un ácido poliláctico cristalino, un ácido poliláctico no cristalino y un plastificante.

El documento WO2005/056680 describe un adhesivo termofusible biodegradable para su uso en aplicaciones médicas, que tiene un punto de fusión en el intervalo de 57-100 °C y que se basa en mezclas de polímeros que consisten en copolímeros de caprolactona o copolímeros de caprolactona y policaprolactona.
25

El documento US 2009/0234042 describe mezclas transparentes de carbonato de polipropileno con ácido poliláctico. Las mezclas se usan, por ejemplo, en empaques en forma de espumas o películas sólidas o rígidas. El uso como adhesivo no se describe.

30 El documento US5252642 describe un ácido poliláctico modificado por impacto degradable que comprende una mezcla de una mezcla física de ácido poliláctico y elastómero compatible con la mezcla. El ácido láctico, lactida y los oligómeros de ácido láctico se pueden agregar como plastificantes. Las composiciones se procesan mediante procesamiento en estado fundido para formar artículos poliméricos desechables.

Un adhesivo termofusible no reactivo debe cumplir una serie de requisitos para ser adecuado para aplicaciones comerciales. En primer lugar, como será evidente, las propiedades de adhesión del adhesivo con el uso tienen que ser buenas. La pérdida de adherencia puede causar, por ejemplo, la apertura de empaques, lo cual es inaceptable tanto durante como después de la producción.
35

Además, los adhesivos termofusible se proporcionan convencionalmente en forma de gránulos, que se fundirán antes de su uso. Estos gránulos deben ser estables durante el almacenamiento. Es decir, los gránulos no pueden adherirse entre sí en gran medida, ya que esto impedirá el manejo adecuado de los gránulos. Para obtener esta característica, es importante asegurarse de que el adhesivo termofusible no muestre flujo a temperatura ambiente.
40

Una propiedad importante adicional 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, ya que gobierna el tiempo requerido para presionar los dos sustratos intercalando el adhesivo. El tiempo de fraguado puede ser del orden de segundos.
45

Por otro lado, aunque el tiempo de fraguado a menudo tiene que ser muy corto, el adhesivo debe mostrar algo de tiempo abierto. El tiempo abierto 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 período de tiempo después de la aplicación del adhesivo sobre el sustrato portador durante el cual se puede aplicar el sustrato de cobertura mientras se obtiene una buena adhesión.
50

Una propiedad adicional que puede ser deseable para los adhesivos termofusible es un cierto grado de biodegradabilidad. Cuando el adhesivo termofusible se usa en la fabricación de objetos que se van a compostar, es importante que el adhesivo se pueda degradar dentro del mismo período de tiempo que el resto del objeto. Esta

característica puede ser de particular relevancia cuando el adhesivo termofusible se usa en la fabricación de material de empaque.

Además, se prefiere que el adhesivo termofusible sea al menos parcialmente derivable de recursos renovables.

5 Existe la necesidad en la técnica de un adhesivo termofusible no reactivo que combine un buen rendimiento adhesivo con una buena estabilidad de almacenamiento resultante de un bajo flujo de frío y, en algunas realizaciones, un tiempo de fraguado corto, en el que el adhesivo es al menos parcialmente basado en polímeros que pueden prepararse a partir de recursos renovables. La presente invención proporciona tal adhesivo.

La presente invención proporciona un adhesivo termofusible no reactivo que comprende

10 - 10-90 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa que es compatible con ácido poliláctico,

- 10-90 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de una unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU) seleccionada de ácido poli-L-láctico (PLLAU) y ácido poli-D-láctico (PDLAU), teniendo la unidad un peso molecular promedio en número de al menos 0,75 kg/mol, y

15 - 0,5-20 % en peso, calculado sobre el peso de la primera PLAU, de una segunda unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU) seleccionada de ácido poli-L-láctico (PLLAU) y ácido poli-D-láctico (PDLAU), teniendo la unidad un peso molecular promedio en número de al menos 0,75 kg/mol, en el que cuando la primera PLAU es PLLAU, la segunda PLAU es PDLAU y cuando la primera PLAU es PDLAU, la segunda PLAU es PLLAU.

20 El adhesivo termofusible de la presente invención comprende PLA que puede derivarse de recursos renovables. Además, el PLA es biodegradable y, dependiendo de la naturaleza de la resina termoplástica amorfa y los otros componentes en la composición, se puede obtener una composición completamente biodegradable. Además, el adhesivo combina un buen rendimiento adhesivo con una buena estabilidad de almacenamiento como resultado de un bajo flujo en frío. Se ha encontrado que la presencia de este segundo PLAU conduce a una disminución del tiempo de fraguado, lo cual es ventajoso en muchas aplicaciones.

25 El adhesivo termofusible no reactivo de la presente invención comprende una unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU). Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU) se refiere a una unidad de polímero que comprende al menos 90 % en peso de monómeros de ácido láctico, en particular al menos 95 % en peso, más en particular al menos 98 % en peso de monómeros de ácido láctico. Los monómeros de ácido láctico en la PLAU pueden originarse del propio ácido láctico, pero se obtienen preferiblemente de la lactida, el dímero cíclico del ácido láctico. Es bien conocido el uso de lactida en la producción de (co)polímeros de ácido poliláctico, mediante técnicas de polimerización por apertura de anillo.

30 Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, una unidad de ácido poli-L-láctico (PLLAU) se define como una PLAU en la que al menos el 90 % de los monómeros de ácido láctico son monómeros de ácido L-láctico, en particular al menos el 95 %, más en particular al menos 98 %. Por el contrario, dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, una unidad de ácido poli-D-láctico (PDLAU) se define como una PLAU en la que al menos el 90 % de los monómeros de ácido láctico son monómeros de ácido D-láctico, en particular al menos el 95 %, más en particular al menos 98 %. Para el efecto de la presente invención, se prefieren porcentajes más altos ya que se cree que la combinación de unidades con una pureza estereoquímica más alta conduce a tiempos de fraguado mejorados.

35 Como se indicó anteriormente, la composición adhesiva termofusible no reactiva comprende 10-90 % en peso, preferiblemente 30-70 % en peso y más preferiblemente 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de una unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU) con un peso molecular promedio en número de al menos 0,75 kg/mol. Esta PLAU en lo siguiente también se indicará como la primera PLAU, ya que la composición también contiene una segunda PLAU.

40 De acuerdo con la presente invención, la composición también comprende una segunda PLAU, que está presente en una cantidad de 0,5-20 % en peso de la primera PLAU. Si la cantidad de la segunda PLAU es inferior al 0,5 % en peso, la disminución en el tiempo de fraguado de la composición generalmente no se obtiene. Por otro lado, si la cantidad de la segunda PLAU es superior al 20 % en peso, su presencia puede comenzar a interferir con las propiedades de la composición, lo que resulta, por ejemplo, en una viscosidad de bajo cizallamiento que es demasiado alta.

45 Puede preferirse que la segunda PLAU esté presente en una cantidad de 1-10 % en peso, más preferiblemente 2 - 8 % en peso y lo más preferiblemente 3 - 6 % en peso, de la primera PLAU.

50 La primera PLAU es PLLAU o PDLAU, y la segunda PLAU tiene la estereoquímica opuesta. Si bien PLLAU y PDLAU son opciones viables para la primera PLAU desde un punto de vista técnico, puede preferirse que la primera PLAU sea PLLAU y la segunda PLAU sea PDLAU. Esto se debe a que el PLLA se deriva del ácido L-láctico, que tiene una mayor disponibilidad en el mercado que el ácido D-láctico.

Ambas unidades de PLA tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 0,75 kg/mol. Si el Mn de cualquiera de las unidades de PLA está por debajo de este valor, no se obtendrá el efecto de la presente invención.

5 La primera PLAU tiene preferiblemente un Mn en el intervalo de 0,75 a 10 kg/mol. Cuando el Mn de la primera PLAU es demasiado alto, puede ser difícil formular una composición con una viscosidad aceptable. Por otro lado, un Mn que es superior al límite inferior de 0,75 kg/mol puede ayudar a reducir el tiempo de fraguado de la composición. Se puede preferir que la primera PLAU tenga un Mn en el intervalo de 1,5 a 7,5 kg/mol, y más preferido en el intervalo de 2,0 – 3,0 kg/mol, y lo más preferiblemente 2,5 kg/mol.

10 La segunda PLAU tiene preferiblemente un Mn en el intervalo de 0,75 a 10 kg/mol. Cuando el Mn de la segunda PLAU es demasiado alto, puede resultar difícil garantizar una presencia homogénea de la segunda PLAU en la composición adhesiva. Además, la viscosidad del producto final puede llegar a ser demasiado alta. Por otro lado, un Mn que es superior al límite inferior de 0,75 kg/mol puede ayudar a reducir el tiempo de fraguado de la composición. Se puede preferir que la segunda PLAU tenga un Mn en el intervalo de 1,5 a 7,5 kg/mol y más preferido en el intervalo de 2,5 – 4,0 kg/mol, lo más preferiblemente 3,5 kg/mol.

15 En una realización, se prefiere que los valores de Mn de la primera y segunda PLAU en el adhesivo estén en el mismo intervalo. Más precisamente, se prefiere que el Mn de la PLAU más grande sea como máximo 2,5 kg/mol más grande que el Mn de la PLAU más pequeña, en particular como máximo 2,0 kg/mol. Puede preferirse que el Mn de la PLAU más grande sea como máximo 1,5 kg/mol más grande que el Mn de la PLAU más pequeña. Parece que hacer coincidir los pesos moleculares de los dos tipos de PLAU de esta manera ayuda a asegurar que la composición tenga una viscosidad adecuada.

20 Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en número Mn es el peso molecular promedio estadístico de todas las cadenas de polímeros en la muestra, y se define por:

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

25 en la que Mi es el peso molecular de una cadena y Ni es el número de cadenas de ese peso molecular. El Mn puede predecirse mediante mecanismos de polimerización y se mide mediante procedimientos que determinan el número de moléculas en una muestra de un peso dado; por ejemplo, procedimientos coligativos tal como el ensayo de grupo final. Si se cita Mn para una distribución de peso molecular, hay números iguales de moléculas a cada lado de Mn en la distribución. En el contexto de la presente memoria descriptiva, Mn se determina por Cromatografía por Permeación en Gel Relativa (GPC) usando cloroformo como disolvente y fase de ejecución, usando poliestireno como referencia. La detección es a través del índice de refracción.

30 Las unidades de PLA utilizadas en la composición de acuerdo con la invención pueden estar en forma de polímeros de PLLA y PDLA, respectivamente, sin embargo, también es posible que las unidades estén presentes en polímeros que también abarcan otras unidades. Por ejemplo, una unidad PLLA puede estar presente como un bloque en un polímero el cual también comprende bloques de polímero de ácido láctico que contiene menos del 90 % de unidades de un solo tipo de estereoquímica. Un ejemplo de tal bloque sería 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).

35 En general, la PLAU está presente en un polímero que comprende al menos el 70 % en peso de monómeros derivados del ácido láctico, ya sea en la PLAU o en el polímero pero no en la PLAU. Puede preferirse que la PLAU esté presente en un polímero que comprenda al menos 80 % en peso de monómeros derivados del ácido láctico, en particular al menos 90 % en peso. Se observa que, en el contexto de la presente memoria descriptiva, el polímero que comprende la PLAU y la resina termoplástica amorfa son componentes separados.

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

45 En general, la primera PLAU y la segunda PLAU están presentes en diferentes polímeros, ya que se cree que esto hace que la composición adhesiva sea más fácil de fabricar y permite una mayor flexibilidad para ajustar la composición para satisfacer las necesidades específicas de la composición final.

El adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la invención comprende resina termoplástica amorfa.

Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, una resina termoplástica amorfa se define como una resina termoplástica que tiene una entalpía de fusión de como máximo 2,0 J/gramo. Esto se determina a través de DSC.

50 Se prefiere que la resina termoplástica amorfa tenga una entalpía de fusión de como máximo 1,0 J/gramo, ya que se cree que un menor grado de cristalinidad, como se evidencia por una menor entalpía de fusión, evita que el adhesivo se vuelva quebradizo y de como resultado un adhesivo termofusible con mejores propiedades de adhesión.

Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término polímero termoplástico se refiere a un polímero que es sólido a temperatura ambiente, se vuelve maleable, moldeable o líquido por encima de una temperatura

específica, y regresa al estado sólido por debajo de dicha temperatura, y en la que se calienta y las etapas de enfriamiento pueden repetirse.

5 Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término "compatible con ácido poliláctico" significa que una mezcla de la resina termoplástica amorfa y las unidades de PLA tal como ocurrirán en el adhesivo termofusible es estable tanto bajo condiciones de fusión como a temperatura ambiente. Estable significa que tras el almacenamiento a temperatura ambiente durante 30 días y bajo condiciones de fusión durante 72 horas, no se produce separación de fases y la emulsión o suspensión permanece homogénea.

10 Está dentro del ámbito de la persona experta determinar si el polímero termoplástico es compatible con ácido poliláctico mediante pruebas simples, por ejemplo, colocando una cantidad, por ejemplo, 50 ml de la composición adhesiva en un frasco de vidrio en un horno a una temperatura por encima de la temperatura de fusión (sin agitación) y la evaluación visual de las propiedades del producto. La temperatura utilizada en la prueba debe corresponder a una temperatura a la que el adhesivo se pueda utilizar en operaciones comerciales.

15 La resina termoplástica amorfa generalmente tiene un Mn en el intervalo de 10 a 100 kg/mol, dependiendo de la naturaleza de la resina. Si el peso molecular es demasiado bajo, las propiedades adhesivas de la composición adhesiva pueden ser inaceptables. Si el peso molecular es demasiado alto, la viscosidad de la composición puede ser inaceptablemente alta. Puede preferirse que el Mn esté en el intervalo de 10 a 50 kg/mol, en particular en el intervalo de 10 a 30 kg/mol, y más particularmente aproximadamente 15 kg/mol.

20 Las resinas termoplásticas amorfas adecuadas para su uso en adhesivos termofusibles son conocidas en la técnica y están disponibles comercialmente. Por ejemplo, las resinas termoplásticas amorfas adecuadas incluyen poliésteres, poliamidas, poliácridatos, poliolefinas, polímeros de acetato de etilvinilato y polímeros poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato). Las resinas termoplásticas amorfas preferidas incluyen copolímeros de ácido láctico (generalmente derivados de lactida) y monómeros reactivos adicionales. Estos se discutirán con más detalle a continuación. También se pueden aplicar combinaciones de dos o más resinas.

25 Las cantidades respectivas de polímero termoplástico y unidades de PLA pueden variar dentro de amplios intervalos. En una realización, el adhesivo termofusible no reactivo de la invención comprende 20-80 % en peso, en particular 30-70 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa y 20-80 % en peso, en particular 30-70 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, del total de las primera y segunda unidades de PLA.

30 En algunas realizaciones, puede preferirse que el adhesivo termofusible no reactivo de la invención comprenda 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa y 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, del total de primera y segunda unidades de PLA.

En una realización, la resina termoplástica amorfa es un copolímero aleatorio de ácido láctico, preferiblemente derivado de lactida, y uno o más monómeros reactivos adicionales. El copolímero aleatorio tiene una entalpía de fusión de como máximo 2,0 J/g, como se especifica anteriormente para la resina termoplástica amorfa.

35 Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el monómero reactivo adicional se define como un monómero que no es un monómero de ácido láctico y que es capaz de polimerizar con monómeros de ácido láctico (generalmente en forma de lactida) para formar un polímero.

40 Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el monómero reactivo adicional se define como un monómero que no es un monómero de ácido láctico y que es capaz de polimerizar con monómeros de ácido láctico (generalmente en forma de lactida) para formar un polímero.

Los monómeros reactivos adicionales adecuados pueden seleccionarse de monómeros que tienen un solo grupo alcohol y un solo grupo de ácido carboxílico. Ejemplos representativos de tales monómeros son el ácido glicólico (a menudo en forma de glicólido, el diéster cíclico del ácido glicólico), lactonas y ácido mandélico.

45 Se pueden seleccionar monómeros reactivos adicionales interesantes de monómeros que tienen dos grupos alcohol en combinación con monómeros que tienen dos grupos de ácido carboxílico. Estos dos monómeros deben combinarse en aproximadamente una relación molecular 1:1, por ejemplo, entre 0,8:1 y 1,2:1, por lo que se prefiere un ligero exceso del monómero de dialcohol. Por lo tanto, en una realización, la relación molar entre diol y ácido dicarboxílico está en el intervalo de por encima de 1:1 a 1,2:1, en particular, por encima de 1:1 a 1,1:1.

50 Ejemplos de monómeros adecuados que tienen dos grupos hidroxilo son etanodiol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol tales como neopentilglicol y hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido succínico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido málico.

En general, el monómero reactivo tiene entre 2 y 20 átomos de carbono (C2-C20), más específicamente entre 2 y 10 átomos de carbono (C2-C10). En todos los casos, las cadenas C pueden ser lineales o ramificadas e incluir también otros sustituyentes adecuados.

5 En este momento, los copolímeros de ácido láctico (generalmente derivados de lactida) y uno o más monómeros reactivos adicionales seleccionados del grupo de ácido glicólico (a menudo en forma de glicólido, el diéster cíclico del ácido glicólico), lactonas, en particular la caprolactona y el ácido mandélico se consideran preferidos. El uso de un copolímero de ácido láctico y caprolactona como monómero reactivo adicional se considera particularmente preferido. Esta realización se discute con más detalle a continuación.

10 Cuando se usa un copolímero aleatorio de ácido láctico y monómero reactivo adicional como resina termoplástica, el polímero generalmente comprende 10-90 % en peso de monómero de ácido láctico y 90-10 % en peso de monómeros reactivos adicionales. Se puede preferir que el copolímero aleatorio comprenda al menos 20 % en peso de monómero de ácido láctico, en particular al menos 40 % en peso de monómero de ácido láctico, en algunas realizaciones al menos 50 % en peso de monómero de ácido láctico. En una realización, el polímero comprende como máximo 80 % en peso de monómero de ácido láctico. El resto siempre está compuesto de monómero reactivo
15 adicional.

Los monómeros de ácido láctico que pueden estar presentes en la resina termoplástica utilizada en la presente invención pueden derivarse de ácido D-láctico, ácido L-láctico y combinaciones de los mismos. Se puede preferir el uso de ácido L-láctico en vista de su amplia disponibilidad.

20 En una realización, la resina termoplástica amorfa comprende un copolímero de ácido láctico y caprolactona como monómero reactivo adicional.

Los intervalos generales indicados anteriormente para el copolímero aleatorio de ácido láctico y monómero reactivo adicional también se aplican a este copolímero de ácido láctico y caprolactona. Para este copolímero específico se prefiere que comprenda 40-80 % en peso de monómero de ácido láctico, en particular monómero de ácido L-láctico, y 60-20 % en peso de caprolactona. Se considera particularmente preferido que este copolímero comprenda 50-70
25 % en peso de monómero de ácido láctico, en particular monómero de ácido L-láctico, y el resto de caprolactona.

En cuanto al peso molecular: aunque los intervalos generales indicados anteriormente para la resina termoplástica amorfa también se aplican a este copolímero específico, puede preferirse que el copolímero de monómero de ácido láctico y caprolactona tenga un Mn en el intervalo de 10 a 50 kg/mol, en particular 10-40 kg/mol.

30 Si bien los intervalos generales dados anteriormente también se aplican, cuando se usa un copolímero de caprolactona y ácido láctico en la presente invención, se prefiere que el adhesivo termofusible no reactivo de la invención comprenda 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa y 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de las primera y segunda unidades de PLA.

35 En general, la resina termoplástica y las unidades de polímero de ácido poliláctico juntas constituirán al menos el 50 % en peso de la composición adhesiva de acuerdo con la invención. Como la resina termoplástica y las unidades de polímero de ácido poliláctico juntas proporcionan un adhesivo termofusible no reactivo con propiedades deseables, generalmente se prefiere que la resina termoplástica y las unidades de polímero de ácido poliláctico juntas constituyan al menos el 60 % en peso de composición adhesiva, más en particular al menos 70 % en peso, incluso más en particular al menos 80 % en peso.

40 La composición termofusible puede comprender aditivos conocidos en la técnica para su adición a composiciones adhesivas termofusible. Los aditivos adecuados incluyen agentes que aumentan la 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, agentes de carga para proporcionar volumen a la composición, estabilizadores tales como antioxidantes para aumentar la estabilidad de la composición, agentes colorantes, agentes reológicos para ajustar el comportamiento del flujo, etc.

45 Estos componentes y sus efectos son conocidos en la técnica y no requieren aclaraciones adicionales en este documento.

Los agentes que aumentan la pegajosidad útiles son del tipo de resina de colofonia sintética (con ejemplos como Permalyne 5095® y Permalyne 5110®), el tipo de resinas alifáticas C5/C9 (con ejemplos como Piccotac 9095-E®, Piccotac 8090-E®, Piccotac 7590®, Piccotac 6095®, Piccotac 1125® y Piccotac 5090®), el tipo de ésteres de colofonia hidrogenada (con ejemplos como Foralyn 5020-F®, éster de colofonia, Sylvatic RE12®, Sylvatic RE 5S® y Sylvatic RE 85S®), el tipo fenólico terpénico (con ejemplos como Sylvares TP115P® y Sylvares TP2040HM®) y el tipo de resina fenólica estirenada (con ejemplos como Zonatac NG98®). Los plastificantes útiles son citrato de trietilo (tal como en Citrofol AI Regular®), tris(2-etilhexil)O-acetilcitrato (tal como en Citrofol AHII®), citrato de tributilo (tal como en Citrofol BI) y Tributil O-cetilcitrato ATBC (tal como en Citrofol BII®). Las ceras útiles son cera de parafina, cera microcristalina y cera sintética. Agentes de carga útiles y/o modificadores de la reología son tiza, barita, cuarzo,
55 yeso, óxido de calcio, óxido de magnesio, sílice. Los estabilizadores adecuados son antioxidantes, tales como:

Irganox 1010 (Pentaerythritol Tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hidroxifenil)propionato). Los depuradores de ácido adecuados son carbodiimidias.

5 El adhesivo termofusible de la presente invención generalmente tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 80-220 °C, más en particular en el intervalo de 120-200 °C. Si la temperatura de fusión es demasiado baja, el adhesivo puede fundirse bajo condiciones de uso. Las altas temperaturas de fusión pueden ser poco atractivas en vista del consumo de energía requerido y la estabilidad de la aplicación.

El adhesivo termofusible de la presente invención generalmente tiene un tiempo de fraguado de menos de 15 segundos, en particular menos de 10 segundos. El tiempo de fraguado puede ser incluso más corto, tal como menos de 8 segundos. El tiempo de fraguado se puede determinar como se describe en el Ejemplo 1.

10 El adhesivo termofusible de la presente invención generalmente tiene una viscosidad inferior a 8000 mPa.s, preferiblemente inferior a 4000 mPa.s, en particular inferior a 2000 mPa.s. La viscosidad generalmente es superior a 500 mPa.s. Por debajo de 500 mPa.s, la composición puede ser demasiado líquida a la temperatura de aplicación, lo que daría como resultado un "corrimento" del adhesivo. Una viscosidad superior a 8000 mPa.s puede ser demasiado alta para permitir una fácil aplicación del adhesivo termofusible. La viscosidad se puede determinar de acuerdo con ASTM-D 3236-15, a una temperatura de 175 °C usando el husillo 21.

15 La composición adhesiva se puede fabricar combinando los diversos ingredientes en la fase líquida. En una realización, en una primera etapa, la resina termoplástica se proporciona en la fase líquida, y la PLAU se agrega a la misma, ya sea en la fase sólida o en la fase líquida, para formar una composición líquida. Cuando se usan tanto una primer PLAU como una segunda PLAU, se prefiere en una primera etapa combinar la resina termoplástica y una de la primera o segunda PLAU para obtener una mezcla líquida, y en una segunda etapa agregar otra de la primera o segunda PLAU. El último componente se agrega preferiblemente en la fase líquida a temperatura relativamente alta bajo condiciones de mezcla que aseguran una mezcla rápida de los componentes. Más preferiblemente, la segunda PLAU se agrega primero a la resina termoplástica. Después de homogeneizar la resina y la segunda PLAU, se agrega la primera PLAU. Agregar los componentes en esta secuencia hace que se evite la formación de grumos en las mezclas.

20 La invención también se refiere al uso de la composición adhesiva termofusible no reactiva de acuerdo con la invención para unir sustratos entre sí. Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para disponer sustratos en una posición fija entre sí, que comprende las etapas de aplicar una cantidad de una composición adhesiva termofusible no reactiva como se describe anteriormente en forma líquida sobre una superficie de un primer sustrato, aplicando una superficie de un segundo sustrato sobre la cantidad de composición adhesiva termofusible no reactiva, y enfriando el conjunto de sustratos y la composición adhesiva termofusible no reactiva a una temperatura por debajo del punto de fusión de la composición adhesiva termofusible no reactiva.

25 Las composiciones adhesivas termofusible de esta invención son adecuadas para adherir una amplia variedad de sustratos. Los sustratos adecuados incluyen sustratos de cartón o papel, opcionalmente provistos de una capa de un material de recubrimiento de polímero, por ejemplo una poliolefina, más preferiblemente 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 empaques de flores o plantas, pero también respaldos de alfombras. Los sustratos adecuados incluyen además láminas de metal y madera.

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

35 Debido a su biodegradabilidad, la composición adhesiva de acuerdo con la invención, especialmente cuando la resina termoplástica es el copolímero de ácido láctico y caprolactona descrita anteriormente, es particularmente atractiva para su uso en la adhesión de sustratos que son en sí mismos biodegradables, por ejemplo, sustratos a base de celulosa tales como papel y cartón, y sustratos plásticos biodegradables, tales como sustratos que comprenden polímeros de ácido poliláctico.

40 Para el experto en la técnica estará claro que se pueden combinar diversas realizaciones de la presente invención, a menos que sean mutuamente excluyentes.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, sin estar limitados a los mismos ni por los mismos.

50 **Ejemplo 1**

Las formulaciones se hicieron a partir de los siguientes materiales de partida:

Como resina termoplástica se usó un copolímero aleatorio de caprolactona y ácido láctico, que comprende 30 % en peso de caprolactona y 70 % en peso de ácido láctico. El copolímero tenía un peso molecular Mn de 15 kg/mol. El copolímero se fabricó por polimerización por apertura de anillo de caprolactona y lactida.

Como primera PLAU, se usó un PLLA (iniciado con alcohol cetílico) con un Mn de 2,5 kg/mol.

Como segunda PLAU se usó un PDLA (iniciado con alcohol cetílico) con un Mn de 3,5 kg/mol.

5 Se prepararon tres composiciones, a saber, la composición A, que contenía la primera PLAU pero no la segunda PLAU y las composiciones B y C, las cuales contienen la primera PLAU y diferentes cantidades de la segunda PLAU. Todas las composiciones se prepararon mezclando la resina termoplástica con la primera PLAU en la fase líquida hasta que se obtuvo una mezcla homogénea, seguido, para las composiciones B y C, por la adición de la segunda PLAU bajo agitación.

10 Las composiciones se probaron en una unidad de prueba de adhesivo de la siguiente manera: se aplicó una línea con una longitud de 140 mm del adhesivo a probar a 165 °C sobre un sustrato de cartón. Después de un tiempo de apertura fijo de 0,5 segundos, se aplicaron cinco secciones de 25 mm de un segundo sustrato de cartón sobre el adhesivo con una velocidad de contacto de 0,5 m/s y se mantuvieron a una presión de 0,5 kg/25 mm.

15 Después de una evaluación inicial, las cinco uniones se rompieron secuencialmente a 1 m/s. El tiempo de fraguado se definió como el tiempo que requirió la unión bajo presión para asegurar que, tras la ruptura, se obtuviera el desgarro de la fibra del sustrato de cartón, mientras que el adhesivo fraguado permaneció intacto. Se realizaron tres pruebas replicadas para cada adhesivo.

Tabla 1

	Resina termoplástica (% en peso)	Primer PLA (% en peso)	Segundo PLA (% en peso)	Tiempo de fraguado (s)
A	50	50	-	7,6
B	49,5	49,5	1	6,7
C	48,5	48,5	3	4,3

20 Como puede apreciarse en la Tabla 1, las composiciones B y C, que contienen tanto la primera PLAU como la segunda PLAU muestran un tiempo de fraguado más bajo que la Composición A, que no contiene una segunda PLAU. La Composición C, que tiene un contenido ligeramente mayor de la segunda PLAU que la Composición B, tiene un tiempo de fraguado que es incluso más bajo que el de la Composición B.

Ejemplo 2

25 Para ilustrar realizaciones adicionales de la presente invención, las composiciones se prepararon en base a un número de resinas termoplásticas. La composición y el peso molecular (Mn) de las diversas resinas se dan en la Tabla 2. Todas las resinas eran copolímeros amorfos. En la Tabla 2, los porcentajes en peso se calculan sobre las cantidades de monómero antes de la síntesis. El total de los porcentajes en peso es superior al 100 % debido a la eliminación de agua durante la reacción de esterificación/polimerización.

Tabla 2

Resina	Composición	Mn (kg/mol)
1	Trietilenglicol (65,34 % en peso) y ácido succínico (49,87 % en peso)	8,0
2	ácido succínico (32,79 % en peso), ácido isoftálico (31,55 % en peso), neopentilglicol (31,55 % en peso), y hexanodiol (20,95 % en peso)	8,0

ES 2 765 700 T3

(continuación)

Resina	Composición	Mn (kg/mol)
3	Ácido adípico (40,02 % en peso, neopentilglicol (40,02 % en peso), y lactida (29,81 % en peso)	8,0

Se combinaron con, como primera PLAU, un PLLA (iniciado con alcohol cetílico) con un Mn de 2,5 kg/mol, y opcionalmente con, como segunda PLAU, un PDLA (iniciado con alcohol cetílico) con un Mn de 3,5 kg/mol .

- 5 Se prepararon y probaron diversas composiciones, con y sin una segunda PLAU. La prueba se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se usaron diferentes temperaturas de aplicación. La Tabla 3 a continuación da para cada experimento. La siguiente tabla proporciona la composición del adhesivo, la temperatura de aplicación y el tiempo de fraguado.

Tabla 3

	Tipo y cantidad (% en peso) de resina termoplástica (% en peso)	Primer PLA (% en peso)	Segundo PLA (% en peso)	Temperatura de aplicación (°C)	Tiempo de fraguado (s)
E	tipo 1, 50	50	-	175	8
F	tipo 1, 48,5	48,5	3	175	5
G	tipo 2, 50	50	-	190	5
H	tipo 2, 48,5	48,5	3	190	3
I	tipo 3, 50	50	-	160	8
J	tipo 3, 48,5	48,5	3	160	6

10

Como se puede apreciar en los resultados de la Tabla 3, la adición de una segunda PLAU siempre da como resultado una disminución en el tiempo de fraguado.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termofusible no reactivo que comprende:
 - 10-90 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa que es compatible con ácido poliláctico;
- 5 - 10-90 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de una unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU) seleccionada de ácido poli-L-láctico (PLLAU) y ácido poli-D-láctico (PDLAU), teniendo la unidad un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 0,75 kg/mol; y,
 - 0,5-20 % en peso, preferiblemente 1-10 % en peso, calculado sobre el peso de la primera PLAU, de una segunda unidad de polímero de ácido poliláctico (PLAU) seleccionada de ácido poli-L-láctico (PLLAU) y ácido poli-D-láctico (PDLAU), teniendo la unidad un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos 0,75 kg/mol, en la que cuando la primera PLAU es PLLAU, la segunda PLAU es PDLAU y cuando la primera PLAU es PDLAU, la segunda PLAU es PLLAU, en la que el peso molecular promedio en número se mide como se indica en la descripción.
- 10
- 15 2. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera PLAU es PLLAU y en el que la segunda PLAU es PDLAU.
3. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la primera PLAU y/o la segunda PLAU tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 0,75 a 10 kg/mol, en particular de 1,5 a 7,5 kg./mol.
- 20 4. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina termoplástica amorfa tiene un Mn en el intervalo de 10 a 100 kg/mol, preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 kg/mol, en particular en el intervalo de 10 a 30 kg/mol.
5. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:
 - 20-80 % en peso, en particular 30-70 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa; y,
- 25 20-80 % en peso, en particular 30-70 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, del total de las primera y segunda unidades de PLA.
6. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende:
 - 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa; y,
- 30 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, del total de las primera y segunda unidades de PLA.
7. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina termoplástica amorfa es un copolímero aleatorio de ácido láctico y monómero reactivo adicional.
8. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el copolímero aleatorio de ácido láctico y monómero reactivo adicional comprende 10-90 % en peso de monómero de ácido láctico y 90-10 % en peso de monómeros reactivos adicionales, en particular al menos 20 % en peso de monómero de ácido láctico, más en particular al menos 40 % en peso de monómero de ácido láctico, en algunas realizaciones al menos 50 % en peso de monómero de ácido láctico y/o como máximo 80 % en peso de monómero de ácido láctico.
- 35
9. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que el monómero reactivo adicional comprende caprolactona.
- 40 10. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el copolímero de monómero de ácido láctico y caprolactona tiene un Mn en el intervalo de 10 a 50 kg/mol, en particular 10-40 kg/mol, y/o el adhesivo termofusible no reactivo comprende 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de resina termoplástica amorfa y 40-60 % en peso, calculado sobre el peso del adhesivo, de las primera y segunda unidades de PLA.
- 45 11. Adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina termoplástica y las unidades de polímero de ácido poliláctico juntas forman al menos 50 % en peso del adhesivo, preferiblemente al menos 60 % en peso, más en particular al menos 70 % en peso, incluso más en particular al menos 80 % en peso.
- 50 12. Procedimiento de fabricación de un adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de combinar y mezclar la resina termoplástica, la primera PLAU y la segunda PLAU, para formar una composición líquida.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que en una primera etapa, la resina termoplástica y una de la primera o segunda PLAU se combinan para obtener una mezcla líquida, y en una segunda etapa se agrega la otra de la primera o segunda PLAU, con el este último componente siendo añadido preferiblemente en la fase líquida, para formar una mezcla homogénea.

5 14. Procedimiento para organizar los sustratos en una posición fija entre sí, que comprende las etapas de:

aplicar una cantidad de un adhesivo termofusible no reactivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en forma líquida sobre una superficie de un primer sustrato;

aplicar una superficie de un segundo sustrato sobre la cantidad de adhesivo termofusible no reactivo; y,

10 enfriar el conjunto de sustratos y adhesivo termofusible no reactivo a una temperatura inferior al punto de fusión de la composición adhesiva termofusible no reactiva.