

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 399**

51 Int. Cl.:

C09J 5/06 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2015** **E 15020024 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 2907857**

54 Título: **Adhesivo de fusión en caliente**

30 Prioridad:

18.02.2014 ES 201430210

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

26.01.2021

73 Titular/es:

FOREST CHEMICAL GROUP S.L. (100.0%)
Polígono Pla de la Vallonga Calle 8 Nave 1A
03113 Alicante, ES

72 Inventor/es:

VEGA HORTELANO, SERGIO

74 Agente/Representante:

MARTÍN ÁLVAREZ, Juan Enrique

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 803 399 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de fusión en caliente

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un adhesivo de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento entre 105-110 °C que comprende un copolímero de EVA con un contenido en acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez en caliente mayor de 400. Asimismo, la invención se refiere también a la aplicación del mismo para el pegado de cartón, papel y papel parafinado entre sí.

Antecedentes de la invención

- 10 Los adhesivos de fusión en caliente se utilizan ampliamente para diversas aplicaciones comerciales tales como el montaje y el envasado de productos, incluyendo operaciones de sellado de estuches y de cierre de cajas de cartón. Tales adhesivos de fusión en caliente se aplican sobre un sustrato cuando se encuentran en un estado fundido, y se enfrían de modo que se pueda establecer una capa de adhesivo.

- 15 La mayoría de los adhesivos de fusión en caliente disponibles en el mercado requieren temperaturas de 177 °C o superiores para garantizar el fundido completo de todos los componentes, y también para conseguir una viscosidad de aplicación satisfactoria. La necesidad de temperaturas tan elevadas no está exenta de problemas. Las temperaturas altas aumentan los riesgos para los operarios con respecto tanto a quemaduras como a la inhalación de componentes volátiles residuales. Además, el uso de temperaturas altas requiere más energía, implicando demandas superiores en la instalación de fabricación. Aunque las formulaciones de adhesivo que pueden ser aplicadas a temperaturas inferiores a 151 °C pueden ser preparadas usando componentes de bajo peso molecular o componentes con un alto contenido en cera, la viscosidad de la aplicación puede verse afectada, dando como resultado una pérdida de algunas de las propiedades del adhesivo, por ejemplo, su tenacidad, resistencia al calor y, muchas veces, la adhesión específica a un sustrato. Aunque se pueden añadir componentes más blandos o más amorfos para mejorar la adhesión, estos componentes reducen la resistencia efectiva al calor.

- 20 Otro problema de los adhesivos de fusión en caliente es el consumo de energía asociado a su uso. Cuanto mayor sea su punto de reblandecimiento, mayor será el consumo durante su aplicación en el pegado; a su vez, cuanto mayor sea su capacidad de calor específico, mayor será el consumo de energía para mantener la temperatura de aplicación.

- 25 Los adhesivos de fusión en caliente se formulan a partir de diferentes copolímeros, resinas de hidrocarburos, ceras y agentes conservantes y antioxidantes. El estado de la técnica utiliza adhesivos que contienen polímeros tales como etileno acetato de vinilo, etileno metil acrilato, ácido etileno acrílico, polietileno, polipropileno, etileno 2-etilhexilo acrilato o etileno n-butil acrilato, etc. Además, las propiedades de los adhesivos dependen de la concentración de los monómeros, es decir, del porcentaje de acetato de vinilo, metil acrilato, ácido acrílico, 2-etilhexilo, etileno o n-butil acrilato.

- 30 Asimismo, un copolímero de EVA con un 28% en acetato de vinilo puede presentar diferentes valores de índice de fluidez en caliente (MFI), de por ejemplo 400, 600, 800, 900 o 1000.

Los adhesivos basados en etileno vinil acetato son los preferidos debido a que este polímero es el más barato. Sin embargo, los adhesivos que comprenden EVA tienen puntos de reblandecimiento de aproximadamente 177 °C y, por consiguiente deben ser aplicados a una temperatura mayor de 177 °C.

- 35 El documento de patente ES 2298661 describe un adhesivo de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento de 110 °C que hace uso de colofonias. El documento de patente EP727470 describe adhesivos de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento menor de 125 °C que hace uso de etileno/n-butil acrilato (EnBA). Sin embargo, tanto el EnBA como las colofonias son caros, lo que hace que el producto final sea más costoso.

- 40 El documento de patente EP1099742 describe adhesivos de fusión en caliente que comprenden un 5-60% de etileno acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo mayor del 30%, con punto de reblandecimiento de 130 °C. Este documento de patente, concretamente en la fórmula del Ejemplo 16, divulga que la adhesión no es aceptable cuando el contenido de acetato de vinilo es menor del 30%. El experto en la materia podrá por tanto deducir que para pegar sustratos polares (cartón, papel) entre sí, se debe utilizar adhesivos de EVA con un contenido en acetato de vinilo mayor del 40%.

- 45 El documento de patente WO 9935205 describe una composición que contiene EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28%, y un índice de fluidez en caliente de 400, pero este documento de patente no describe el punto de reblandecimiento del adhesivo.

El documento de patente US 8076407 describe formulaciones de EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez en caliente de 400, preparado por medio de una mezcla a 140-180 °C, es decir, este documento

de patente no describe en detalle el punto de reblandecimiento del adhesivo, y podría ser mayor de 120 °C en cualquier caso.

El documento US2005/012169 describe un adhesivo de fusión en caliente basado en copolímero de etileno-2-etilhexil acrilato que encuentra su uso en 15 aplicaciones de envasado donde se requiere una alta resistencia al calor, así como una buena tolerancia al frío.

Existe una necesidad de encontrar adhesivos de fusión en caliente baratos, con un punto de reblandecimiento de 100-110 °C, con una viscosidad 1000-1200 cP, y con buena adhesividad, y que no se vuelva marrón y pueda ser aplicado a una temperatura de 140 °C.

Breve descripción de la invención

La presente invención resuelve los problemas mencionados con anterioridad mediante una selección de las concentraciones y los rangos de los componentes utilizados en los adhesivos de fusión en caliente. Mediante la selección de la concentración de EVA, del contenido de acetato de vinilo y del índice de fluidez, se obtiene un adhesivo de fusión caliente con una viscosidad de 1100 cP a una temperatura de 140 °C, una temperatura de reblandecimiento de 105-110 °C y con óptimas propiedades adhesivas, sin utilizar colofonias ni otros copolímeros que puedan hacer que el producto sea costoso.

Otra ventaja de la invención es que reduce la cantidad de adhesivo utilizada durante el proceso de pegado en un 30-60%.

Los adhesivos de la invención tienen una viscosidad de 110-1200 cP a 145 °C

En una realización, los adhesivos de la invención tienen una capacidad de calor específico promedio menor de 2000 J/kg·K a 140 °C.

La invención proporciona también un proceso para unir dos sustratos de cartón, papel o papel de parafina entre sí, que comprende:

- Fundir los adhesivos de la invención a una temperatura de 120-160 °C y aplicarlos sobre una superficie, y
- Presionar durante 2 segundos.

En una realización del proceso de la invención, la temperatura de aplicación es de 140-145 °C.

La invención proporciona también cartón, papel o papel de parafina obtenibles por medio del proceso de la invención. Finalmente, otra ventaja de la presente invención consiste en que proporciona un adhesivo de fusión en caliente con una capacidad de calor específico promedio menor de 2000 J/kg·K, lo que da como resultado un menor consumo de energía durante el proceso de pegado en comparación con los adhesivos descritos en el estado de la técnica, los cuales tienen una capacidad de calor específico promedio de aproximadamente 2300 J/kg.K.

En otros aspectos, la invención se refiere a los sustratos pegados entre sí con los adhesivos descritos en la invención.

Descripción detallada de la invención

Todos los documentos de patente citados en la memoria se incorporan aquí en su totalidad como referencias. Todos los porcentajes se refieren a peso/peso.

Los adhesivos están formulados con el uso de un copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA) con un contenido de acetato de vinilo del 28%, una resina de hidrocarburos C5/C9, cera microcristalina y una cera Fisher-Tropsh.

Los adhesivos de la invención pueden comprender adicionalmente un antioxidante o un estabilizante convencional. Estos componentes se añaden para proteger el adhesivo frente a la degradación producida por su reacción con el oxígeno inducida por el calor o luz.

El copolímero de EVA con un contenido de acetato de vinilo del 28% debe tener un índice de fluidez en caliente (MFI) mayor que 400 y, preferentemente mayor que 900.

Las resinas de hidrocarburos utilizadas tienen un índice de reblandecimiento de aproximadamente 100 °C, la cera microcristalina tiene un punto de gota de 70-76 °C y la cera Fisher-Tropsh tiene una penetración de aguja de 1 milímetro.

La temperatura de reblandecimiento obtenida en los adhesivos de la invención está comprendida entre 105-110 °C. Con la reducción de la temperatura de reblandecimiento en los adhesivos, éstos pueden ser aplicados a una temperatura más baja con el consiguiente ahorro de energía. Además, los adhesivos descritos muestran una viscosidad adecuada para la aplicación de los mismos.

Los adhesivos descritos en la presente memoria se aplican a temperaturas de entre 120-160 °C, preferentemente

entre 140-145 °C. Los tiempos de contacto entre los sustratos son de aproximadamente 2 segundos sin perder adhesión. Los ensayos realizados sobre diferentes sustratos muestran una buena adhesión.

Sorprendentemente, conforme a un primer aspecto de la invención, la formulación adhesiva que contiene:

- 5
 - entre 32-40% de EVA (28% acetato de vinilo, Índice de fluidez en caliente mayor de 900),
 - entre 40-50% de resina de hidrocarburos C5/C9 con un punto de fusión de 100 °C,
 - 10-15% de cera Fisher-Tropsch,
 - 4-6% de cera microcristalina con un punto de gota de 70-76 °C, y
 - 0-2% de antioxidantes,

10 y en particular cuando el índice de fluidez en caliente (MFI) del 28% de acetato de vinilo es 1000, muestra un punto de reblandecimiento entre 105-110 °C y permite reducir la cantidad de adhesivo aplicado cuando se pegan artículos de cartón entre sí en más de un 30% en comparación con las formulaciones que contienen más del 40% de EVA (28% de acetato de vinilo, índice de fluidez en caliente de 400). En otras palabras, el lecho de adhesivo formado cuando se aplica dicho adhesivo es más estrecho.

15 Las caídas de consumo de energía descritas en la presente memoria, cuando se trata de los adhesivos que se describen, pueden llegar al 30% usando los adhesivos aplicados a 140 °C con respecto a los del estado de la técnica aplicados a 170 °C. El ahorro de energía se debe a la reducción de la temperatura de trabajo, que muestra una diferencia de 30 °C, y además, a que el adhesivo de la invención tiene una capacidad de calor específico promedio a 140 °C menor que los adhesivos descritos en el estado de la técnica, los cuales tienen un valor promedio de alrededor de 2300 J/kg·K en el rango de temperaturas de hasta 170 °C.

20 Los adhesivos descritos en la presente memoria se fabrican mediante los métodos descritos en el estado de la técnica. Los componentes se introducen en una mezcladora a una temperatura de 120 °C, y la mezcla se reacción se agita durante 25-30 minutos.

Ejemplo 1. Formulaciones utilizadas en la invención

Fórmula 1

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-1000 MFI	37
Velrez 5/9 Q6-100	Resina de hidrocarburos	C5/C9 100 °C	46
QT-590	Cera microcristalina	70-76°C punto de gota	6
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm de penetración de aguja	10
Kingnox 10	Antioxidante		1

25

Fórmula 2 – Ejemplo de referencia

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-1000 MFI	32
Velrez 5/9 Q6-100	Resina de hidrocarburos	C5/C9 100 °C	52
QT-590	Cera microcristalina	70-76 °C punto de gota	5
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mmde penetración de aguja	10
Kingnox 10	Antioxidante		1

Fórmula 3

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-1000 MFI	40
Velrez 5/9 Q6-100	Resina de hidrocarburos	C5/C9 100 °C	40.5
QT-590	Cera microcristalina	70-76 °C punto de gota	5
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm de penetración de aguja	14
Kingnox 10	Antioxidante		0.5

30

ES 2 803 399 T3

Fórmula de referencia, equivalente al documento US8076407, Ejemplos 1-6

Producto comercial	Descripción	Características	% (p/p)
PA 447	EVA	28% VA-400 MFI	40
Velrez 5/9 Q6-100	Resina de hidrocarburos	C5/C9 100 °C	40
QT-590	Cera microcristalina	70-76°C punto de gota	5
Sasolwax H1	Cera Fisher-Tropsch	1 mm de penetración de aguja	14
Kingnox 10	Antioxidante		1

Ejemplo 2. Viscosidad a diferentes temperaturas

Muestra: Fórmula 2

T (°C)	Husillo	Velocidad (rpm)	Viscosidad (cP)
130	S27	50	2330
135	S27	100	1760
140	S27	100	1470
145	S27	100	1190
150	S27	100	1070
155	S27	100	885

5

Ejemplo 3. Ensayos de adhesión a 145 °C

Muestra: Fórmula 1:

Fórmula	Adhesión	Rotura
Cartón - Papel	Muy buena	Rotura
Cartón – Cartón	Muy buena	Rotura
Cartón – Papel de parafina	Muy buena	Rotura
Cartón – Cartón de parafina	Buena	Rotura

Ejemplo 4. “Set time” a 145 °C

10

El ensayo muestra los tiempos de contacto entre los substratos

Muestra	Tiempo (s)
Fórmula 1	2
Fórmula 2	2
Fórmula 3	2
Evaluación global	Buena

Ejemplo 5. Temperatura de reblandecimiento

Muestra	Temperatura (°C)
Fórmula 1	107
Fórmula 2	105
Fórmula 3	108

15

Ejemplo 6. Estabilidad térmica

Después de almacenar las muestras 180 °C en una estufa de aire forzado durante 24 horas

Muestra	Observaciones
Fórmula 1	Sin que se vuelva marrón
Fórmula 2	Sin que se vuelva marrón

Ejemplo 7. Cantidad de adhesivo en el pegado

- 5 Se aplicaron adhesivos conforme a las fórmulas 1-3 y a la fórmula de referencia sobre cajas de 40 x 30 x 14 centímetros. La cantidad de adhesivo utilizada durante el proceso de pegado fue:

Muestra	Referencia	Fórmula 1	Fórmula 2	Fórmula 3
Tª del tanque (°C)	175	160	150	160
Tª de la boquilla (°C)	170	160	160	150
Presión de bomba (bar)	2	2	2	2
Cantidad de adhesivo (g)	7.04	5.75	4.63	4.71

Se observa que cuando se usan las formulaciones de la invención, se obtienen ahorros de adhesivo de entre un 18% y un 35%, dependiendo de las condiciones de trabajo, en comparación con la formulación de referencia.

10 Ejemplo 8. Ahorro de energía

Se calcularon los consumos de energía de los adhesivos descritos en la fórmula 1 y una formulación de referencia con un punto de fusión de 170 °C. La formulación de referencia tenía la siguiente composición:

28% VA-400 MFI	35,0%
Resina de hidrocarburos C5/C9	44.5%
15 Cera Fisher-Tropsch	20,0%
Antioxidante	0.5%

Se utilizó un equipo Micron10 a la capacidad máxima de fusión. Las etapas llevadas a cabo fueron:

1. Conexión del equipo a la temperatura de trabajo de 140 °C o 170 °C,
2. Mantenimiento de la temperatura de trabajo durante 5 horas para evaluar las pérdidas de energía sin carga,
3. Llenado del equipo con los adhesivos y el relleno,
4. Determinación de la velocidad máxima de bombeo,
5. Medición del adhesivo bombeado mediante pesadas,
6. Determinación de la capacidad máxima de fusión del equipo,
7. Cálculo del gasto de energía del equipo para mantener dicha capacidad máxima de fusión.

- 25 Para la fórmula 1, la capacidad máxima de fusión fue de 13,8 kg/h, el consumo de energía fue de 1167 W·h y la capacidad máxima de fusión fue de aproximadamente 85 W·h/kg. Además, la capacidad de calor específico promedio obtenido fue aproximadamente de 2000 J/kg·K.

- 30 Para la fórmula de referencia, la capacidad máxima de fusión fue de 14 kg/h, el consumo de energía fue de 1660 W·h y la capacidad máxima de fusión fue de aproximadamente 118,5 W·h/kg. Además, la capacidad de calor específico promedio obtenido fue aproximadamente de 2300 J/kg·K.

Los resultados anteriores mostraron ahorros de energía de un 30% cuando se aplicaron los adhesivos descritos en la presente memoria a 140 °C.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Adhesivo de fusión en caliente con un punto de reblandecimiento de 105-110 °C que contiene: 32-40% de un copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA), 40-50% de una resina de hidrocarburos C5/C9 con un punto de fusión de 100 °C, 4-6% de cera microcristalina con un punto de gota de 70-76 °C, un 10-15% de cera Fischer-Tropsch y un 0,2% de antioxidantes, caracterizado porque el copolímero de EVA tiene un contenido de acetato de vinilo del 28% y un índice de fluidez en caliente mayor de 900.
- 2.- Los adhesivos según la reivindicación 1, con una viscosidad de 1100-1200 cP a 145 °C.
- 10 3.- Los adhesivos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque tienen una capacidad de calor específico promedio de 2000 J/kg·K a 140 °C.
- 4.- Un proceso para unir entre sí dos sustratos de cartón, papel o papel de parafina, que comprende:
- fundir los adhesivos según las reivindicaciones 1-3 a una temperatura de 120-160 °C y aplicarlos sobre una superficie, y
 - presionar durante 2 segundos.
- 15 5.- El proceso según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de aplicación es de 140-145 °C.
- 6.- Cartón, papel o papel de parafina obtenibles según las reivindicaciones 4-5.