



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 329**

51 Int. Cl.:
B42C 9/00 (2006.01)
B42C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02784197 .2**
96 Fecha de presentación : **21.10.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1438200**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **Procedimiento de encuadernación.**

30 Prioridad: **24.10.2001 US 763**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2009

73 Titular/es: **National Starch and Chemical
Investment Holding Corporation
1000 Uniqema Boulevard
New Castle, Delaware 19720, US**

72 Inventor/es: **Carter, Dave G.;
Graham, Malcolm y
Tagesen, Kim**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 320 329 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

Procedimiento de encuadernación.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de encuadernación. Más específicamente, la invención se refiere al uso de un adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, es decir, curable por humedad, como imprimación en el cuerpo de un libro para, por ejemplo, mejorar el procedimiento de contorneado de libros de cubierta dura. La invención también se refiere a productos, incluyendo libros de cubierta tanto dura como blanda, construidos con el uso de esa imprimación.

Antecedentes de la invención

En los últimos años, ha crecido un interés sustancial en las industrias de encuadernación, publicación e impresión, y en el área de las artes gráficas en general con respecto al desarrollo de composiciones adhesivas mejoradas que dan lugar por sí mismas a procedimientos de encuadernación.

La fabricación de las tapas se refiere a la producción de la tapa o la cubierta, es decir, la carcasa exterior, de un libro de tapa dura. Durante este procedimiento, el material que forma la cubierta exterior del libro se une a láminas de adhesión para formar una cubierta “dura”. Normalmente, el material de la cubierta se pasa por un transportador, tiempo durante el cual las láminas de adhesión se acoplan sobre el material de la cubierta recubierto con adhesivo. El material de la cubierta en exceso se pliega sobre la lámina de adhesión en un procedimiento en dos etapas conocido como “plegado” en el que bien los lados se doblan en primer lugar y los extremos se doblan en segundo lugar dando como resultado una superposición de los extremos sobre los lados, o bien los extremos se doblan en primer lugar y los lados en segundo lugar.

En los procedimientos de encuadernación, se apilan juntas una serie de “cuadernillos”, es decir, hojas de papel, para formar el cuerpo de un libro que se mantiene unido mediante una grapa. A continuación el cuerpo del libro se corta en la zona del lomo para retirar cualquier doblez de las hojas que se haya producido en el procedimiento de apilamiento. A continuación se aplica pegamento en el lomo del libro. El pegamento del lomo puede ser un adhesivo fundido caliente, un adhesivo acuoso o un adhesivo fundido caliente reactivo. Opcionalmente se puede aplicar una imprimación al lomo antes de la aplicación del pegamento. El propósito de la imprimación es asegurar una mejor adhesión del pegamento del lomo y el lomo. Una vez que se ha aplicado el pegamento del lomo, se aplica el material de la cubierta al cuerpo del libro para crear un libro con tapas. Se conoce un procedimiento de ensamblaje de libros por el documento US 4960295 A.

Para un libro de cubierta dura, normalmente el cuerpo del libro unido a continuación se somete a un procedimiento de contorneado convencional para contornear el lomo del libro acabado. Una de las dificultades encontradas en el contorneado de libros unidos por fundido caliente reactivo fuera de línea es que se requiere una cantidad de calor importante para ablandar el adhesivo una vez curado. Para el contorneado de libros en línea antes de que el adhesivo fundido caliente reactivo se haya curado existen dificultades en la retención de la forma contorneada debido a la lenta cristalización del adhesivo a medida que se enfría.

Durante el procedimiento de colocación de la carcasa, el cuerpo del libro contorneado se lamina hacia el interior de la cubierta (carcasa) de un libro de tapa dura recubriendo el exterior de las hojas de los extremos del cuerpo del libro con el adhesivo, y a continuación uniendo la cubierta a las hojas de los extremos.

Así existe una necesidad en la técnica de un sistema que se pueda usar en procedimientos de encuadernación en los que libros ensamblados se puedan someter a un procedimiento de contorneado ya sea en línea o fuera de línea sin el uso de calor adicional o riesgo de laxitud del contorneado.

Resumen de la invención

La invención proporciona un procedimiento de encuadernación mejorado.

Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de mejora del procedimiento de contorneado de libros de cubierta dura en los que se usa un adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, es decir, curable por humedad, como imprimación en el cuerpo de un libro. A continuación se aplica un fundido caliente termoplástico convencional en la parte superior del fundido caliente curable por radiación, o reactivo, antes de que se coloque el material de cubierta. A continuación el libro se puede someter a un procedimiento de contorneado convencional, en línea o fuera de línea, sin el uso de calor adicional o riesgo de laxitud del contorneado. Un fundido caliente preferido para uso como imprimación en la práctica de la invención es un fundido caliente reactivo.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento mejorado para la unión de libros de cubierta blanda en el que se usa un fundido caliente reactivo como imprimación sobre el cuerpo de un libro. A continuación se aplica un fundido caliente termoplástico convencional en la parte superior del fundido caliente reactivo antes de que se coloque el material de cubierta. Cuando se usa en la fabricación de libros de cubierta blanda, la imprimación

fundida caliente reactiva proporcionará una buena adhesión y resistencia a la temperatura mientras que el adhesivo termoplástico ayudará a incrementar la resistencia a la tracción de la página inicial mientras reduce el coste global del adhesivo comparado con un sistema que solamente usa un fundido caliente reactivo.

- 5 Otro aspecto más de la invención se refiere a libros ensamblados, libros de tanto cubierta dura como de cubierta blanda, en los que el cuerpo del libro tiene recubierta sobre al menos una de sus superficies una capa de un fundido caliente curable por radiación o reactivo y una capa de un fundido caliente termoplástico.

Descripción detallada de la invención

- 10 La invención se refiere a un sistema adhesivo adecuado para uso en encuadernación. En la práctica de la invención, un adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, preferentemente un adhesivo fundido caliente reactivo se usa como imprimación sobre el cuerpo de un libro. A continuación se aplica un fundido caliente termoplástico convencional sobre la parte superior del fundido caliente curable por radiación o reactivo antes de que se coloque el material de cubierta.

- 15 Se ha descubierto que la imprimación del fundido caliente reactivo curará y formará una unión duradera, dando un libro de lomo flexible. El fundido caliente termoplástico comprenderá la mayoría de la capa adhesiva y permitirá someter al libro a un procedimiento de contorneado fuera de línea para libros de cubierta dura.

- 20 Como es sabido en la técnica, una de las dificultades encontradas con el contorneado de libros unidos por fundido caliente reactivo fuera de línea es que se requiere una cantidad importante de calor para ablandar el adhesivo una vez curado. Ahora se ha descubierto que el uso del fundido caliente reactivo solo como imprimación, eliminará esta dificultad.

- 25 También es conocido en la técnica que el contorneado de libros en línea antes de que se haya curado el adhesivo presenta dificultades, en particular en términos de retención de la forma contorneada debido a la lenta cristalización del adhesivo a medida que se enfría. Se ha descubierto que el adhesivo termoplástico usado en la práctica de la invención cristaliza rápidamente y mantiene la forma contorneada. Además, se puede producir una pequeña cantidad de reticulado entre el fundido caliente reactivo y el fundido caliente termoplástico en la interfaz adhesiva, mejorando adicionalmente la durabilidad del lomo del libro.

- 30 La invención requiere el uso de un fundido caliente curable por radiación o reactivo, es decir curable por humedad, más preferentemente un fundido caliente curable por humedad, como primer componente y un fundido caliente termoplástico como componente del pegamento del lomo. La aplicación de la imprimación (fundido caliente curable) y del pegamento del lomo (fundido caliente termoplástico) normalmente se lleva a cabo mediante un rodillo. Alternativamente, como apreciará alguien experto en la técnica, el adhesivo se puede aplicar al sustrato mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica, e incluye, sin limitación, recubrimiento a través de una ranura, pulverización mecánica, extrusión, pulverización atomizada, huecograbado (transferencia con maquinaria de modelado) y serigrafía.

- 35 En la práctica de la invención, la capa de imprimación se aplicará entre 1 aproximadamente y 10 g por metro cuadrado aproximadamente. La capa superior termoplástica se aplicará a la capa de imprimación directamente o por laminación de un papel precubierto. La cantidad de la capa superior estará entre 50 aproximadamente y 100 g por metro cuadrado aproximadamente. Un componente de la capa de imprimación preferentemente será reactivo con un componente de la capa superior. Una capa superior preferida para uso en la práctica de la invención es un adhesivo basado en etilvinilacetato.

- 40 A continuación se describen diversos tipos de fundidos calientes curables por radiación o reactivos y fundidos calientes termoplásticos que se pueden usar en la práctica de la invención.

50 Imprimación

- Los adhesivos fundidos calientes curables que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen tanto adhesivos fundidos calientes curables por radiación como adhesivos fundidos calientes reactivos (es decir, curables por humedad). El término "curable" se usa en el presente documento en su sentido convencional, que significa capaz de formar reticulados covalentes. En un adhesivo fundido caliente curable por radiación o por humedad, el reticulado se produce por una serie de mecanismos que dependen de la formulación, tal como por exposición a radiación UV o por exposición a humedad. En los adhesivos fundidos calientes curables por radiación, el reticulado se produce tras la exposición a la radiación actínica y/o ionizante. El término "radiación" se usa en el presente documento para incluir radiación actínica tal como radiación ultravioleta y radiación ionizante creada por la emisión de electrones o partículas nucleares altamente aceleradas tales como neutrones, partículas alfa, etc. Los adhesivos de poliuretano fundidos calientes reactivos dependen de la presencia de humedad para su curación, que se obtiene de los sustratos o de la atmósfera, y supone el reticulado para formar adhesivos duros y resistentes. Los adhesivos fundidos calientes reactivos también se denominan fundidos calientes de poliuretano y se prefieren para uso como imprimación.

- 65 Los adhesivos fundidos calientes curables usados en la práctica de la invención pueden ser, de manera deseable, sensibles a la presión o semi-sensibles a la presión. Como se usa en el presente documento, el término "adhesivo sensible a la presión" se refiere a un material viscoelástico que se adhiere instantáneamente a la mayoría de sustratos

ES 2 320 329 T3

con la aplicación de una ligera presión y permanece pegado permanentemente. Un polímero es un adhesivo sensible a la presión dentro del significado del término según se usa en el presente documento si tiene las propiedades de un adhesivo sensible a la presión *per se* o funciona como un adhesivo sensible a la presión al mezclarlo con agentes de pegajosidad, plastificantes u otros aditivos. Un adhesivo semi-sensible a la presión es aquel que posee temporalmente una pegajosidad suficiente para unirse permanentemente al sustrato. Después de este tiempo el adhesivo aún permanece pegado permanentemente pero no de manera suficiente para crear una unión fuerte. Los adhesivos semi-sensibles a la presión habitualmente se usan como fundidos calientes normales. Esto es, la unión se produce mientras el adhesivo aún está fundido. El hecho de que la pegajosidad de unión se extienda hasta la fase de solidificación genera la oportunidad de unirlo a lo largo de un amplio intervalo del procedimiento. No se pueden cubrir estos tipos de adhesivo y crear posteriormente una unión con ellos como sucede con un verdadero adhesivo sensible a la presión.

Los adhesivos fundidos calientes de poliuretano están compuestos de polímeros de poliuretano isocianato terminales, a menudo denominados “prepolímeros”, que reaccionan con la humedad superficial o ambiental para extender la cadena y formar un segundo polímero de poliuretano.

A diferencia de los adhesivos fundidos calientes convencionales, que se pueden calentar hasta un estado líquido y enfriarse hasta un estado sólido repetidamente, un fundido caliente reactivo experimenta una reacción química irreversible hasta una forma “curada” sólida una vez dispensado en presencia de humedad ambiente.

Los prepolímeros de uretano son aquellos usados convencionalmente en la producción de composiciones de adhesivo fundido caliente de poliuretano. Para preparar los prepolímeros de uretano se puede usar cualquier compuesto adecuado que contenga dos o más grupos isocianato. Normalmente se usan entre 5 aproximadamente y 75 partes en peso aproximadamente de un isocianato.

El poliisocianato orgánico que se puede usar para llevar a la práctica la invención incluye alquilen diisocianatos, cicloalquilen diisocianatos, diisocianatos aromáticos y diisocianatos alifáticos-aromáticos. Los ejemplos específicos de compuestos adecuados que contienen isocianato incluyen, pero no están limitados a, etilen diisocianato, etiliden diisocianato, propilen diisocianato, butilen diisocianato, trimetilen diisocianato, hexametilen diisocianato, toluen diisocianato, ciclopentilen-1,3-diisocianato, ciclohexilen-1,4-diisocianato, ciclohexilen-1,2-diisocianato, 4,4'-difenilmetan diisocianato, 2,2-difenilpropan-4,4'-diisocianato, xililen diisocianato, 1,4-naftilen diisocianato, 1,5-naftilen diisocianato, *m*-fenilen diisocianato, *p*-fenilen diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobencen-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 2,4-tolilen diisocianato, diclorohexametilen diisocianato, furfuriliden diisocianato, 1-clorobencen-2,4-diisocianato, 4,4',4''-triisocianatotrifenilmetano, 1,3,5-triisocianato-benceno, 2,4,6-triisocianato-tolueno, 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2',5,5-tetraisocianato, y similares. Aunque tales compuestos están disponibles comercialmente, los procedimientos para su síntesis son muy conocidos en la técnica. Los compuestos que contienen isocianato preferidos son el metilendibisfenildisocianato (MDI), isoforondisocianato (IPDI) y toluen diisocianato (TDI).

Más habitualmente, el prepolímero se prepara mediante la polimerización por condensación de un poliisocianato con un poliol, más preferentemente la polimerización de un diisocianato con un diol. Los polioles usados incluyen polihidroxietéres (polialquilen éter glicoles o polihidroxi polialquilen éteres sustituidos o sin sustituir), polihidroxi poliésteres, los aductos óxido de etileno o de propileno de polioles y los ésteres monosustituidos de glicerol, así como sus mezclas. El poliol normalmente se usa en una cantidad de entre 1 aproximadamente y 70 partes en peso aproximadamente.

Ejemplos de poliéter polioles incluyen un poliéter lineal y/o ramificado con un número plural de enlaces éter y al menos 2 grupos hidroxilo, y que sustancialmente no contiene un grupo funcional distinto a los grupos hidroxilo. Los ejemplos del poliéter poliol pueden incluir polioxialquilen poliol tal como polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y similares. Además, también se puede emplear un homopolímero o un copolímero de los polioxialquilen polioles. Copolímeros particularmente preferibles de los polioxialquilen polioles pueden incluir un aducto de al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,3-glicerina, 1,2,6-hexanotriol, trimetilolpropano, trimetiloletano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilendiamina y etanolamina; con al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

Comercialmente están disponibles una serie de polioles adecuados. Sólo a modo de ejemplo, se pueden mencionar CP4701 (Dow Chemicals), Nix 11-34 (Union Carbide Corp), Desmofen 3900 (Bayer), Propilan M12 (Lankro Chemicals), Highflex 303 (Daichi Kogyo Seiyaku K. K.) y Daltocel T 32-75 (ICI). También son adecuados “polioles poliméricos”, es decir, polioles injertados que contienen una proporción de un monómero de vinilo, polimerizado *in situ*, por ejemplo, Nix 34-28.

Los poliésteres polioles se forman de la condensación de uno o más alcoholes polihídricos que tienen entre 2 y 15 átomos de carbono con uno o más ácidos policarboxílicos que tienen entre 2 y 14 átomos de carbono. Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol tal como 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, 1,4,6-octanotriol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecanodiol, octanodiol, cloropentanodiol, glicerol monoalil éter, glicerol monoetil éter, dietilenglicol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano y similares. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido

dodecilmaleico, ácido octadecilmaleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido trimelítico, ácido tricarbálico, ácido 3,3'-tiodipropiónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-3,5-ciclohexadien-1,2-dicarboxílico y los anhídridos de ácido, cloruros de ácido y ésteres de ácido correspondientes, tales como anhídrido ftálico, cloruro de ftaloilo y el dimetiléster del ácido ftálico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos que contienen no más de 14 átomos de carbono y los ácidos dicarboxílicos aromáticos que contienen no más de 14 átomos.

Además, los prepolímeros de uretano se pueden preparar mediante la reacción de un poliisocianato con un compuesto que contiene poliamino o polimercapto tal como diamino polipropilenglicol o diamino polietilenglicol o polietiléteres tales como los productos de condensación de tiodiglicol solo o en combinación con otros glicoles tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol o con otros compuestos polihidroxi descritos anteriormente. De acuerdo con una forma de realización de la invención, el polímero acrílico que contiene hidroxilo puede funcionar como componente polioli, en cuyo caso, no es necesario añadir polioli adicional a la reacción.

Además, se pueden usar pequeñas cantidades de compuestos dihidroxi, diamino, o aminohidroxi de bajo peso molecular tales como glicoles saturados e insaturados, por ejemplo, etilenglicol o sus condensados tales como dietilenglicol, trietilenglicol, y similares; etilendiamina, hexametildiamina y similares; etanolamina, propanolamina, N-metildietanolamina y similares.

El adhesivo fundido caliente reactivo también se puede modificar mediante la incorporación de polímeros acrílicos, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.021.507 y en la patente de EE.UU. N° 5.866.656, y/o mediante la incorporación de copolímeros de etilenvinilacetato.

En una forma de realización preferida de la invención, el uretano se modifica mediante la incorporación de resinas acrílicas, en particular copolímeros que contienen grupos hidroxilo reactivos y grupos acrílicos no reactivos. Preferentemente entre el 0 aproximadamente y el 80% aproximadamente, más preferentemente entre el 0 aproximadamente y el 40% aproximadamente, lo más preferentemente entre el 15 aproximadamente y el 35% aproximadamente, en peso del polímero acrílico hidroxilado y/o no hidroxilado está presente en la composición adhesiva.

En las composiciones de la presente invención virtualmente se puede utilizar cualquier monómero etilénicamente insaturado que contenga una funcionalidad hidroxilo superior a uno. Los utilizados más habitualmente son ésteres C₁ a C₁₂ sustituidos con sustituidos con hidroxilo de ácidos acrílicos y metacrílicos incluyendo, pero no limitado a, metil acrilato, etil acrilato, n-butil acrilato, 2-etilhexil acrilato, isobutil acrilato, n-propil o iso-propil acrilato sustituidos con hidroxilo o los metacrilatos correspondientes. También se pueden usar mezclas de monómeros de (met)acrilato compatibles. Monómeros adicionales que se pueden usar incluyen los ésteres vinílicos sustituidos con hidroxilo (acetato de vinilo y propionato de vinilo), vinil éteres, fumaratos, maleatos, estireno, acrilonitrilo, etc. así como sus comonómeros.

Si se usan en forma de monómeros, estos monómeros se mezclan con otros comonómeros copolimerizables formulados para tener un amplio intervalo de valores de T_g, por ejemplo entre -48°C y 105°C aproximadamente, preferentemente entre 15°C y 85°C. Los comonómeros adecuados incluyen los ésteres C₁ a C₁₂ de ácidos acrílicos y metacrílicos incluyendo, pero no limitado a metil acrilato, etil acrilato, n-butil acrilato, isobutil acrilato, 2-etilhexil acrilato, n-propil o iso-propil acrilato o los metacrilatos correspondientes. También se pueden usar mezclas de monómeros de (met)acrilato compatibles. Monómeros adicionales que se pueden usar incluyen los ésteres de vinilo (acetato de vinilo y propionato de vinilo), vinil éteres, fumaratos, maleatos, estireno, acrilonitrilo, etileno, etc. así como sus comonómeros.

Los monómeros que contienen hidroxilo pueden ser iguales o diferentes de los monómeros usados en el resto de la polimerización acrílica. Los monómeros particulares seleccionados dependerán, en gran parte, del uso final para el cual está previsto el adhesivo. Así, los adhesivos a usar en aplicaciones sensibles a la presión o en aplicaciones en las que se requiere la adhesión a un metal se seleccionarán para obtener un polímero con una T_g inferior de la que puede ser deseable en aplicaciones no sensibles a la presión o aquellas que implican sustratos unidos más fácilmente.

Cuando el adhesivo se ha de preparar utilizando los monoméricos, los monómeros respectivos se pueden añadir a los polioli y se pueden polimerizar en ellos antes de la formación del prepolímero o se pueden añadir al prepolímero ya formado y posteriormente se puede llevar a cabo la polimerización acrílica. En el caso de prepolímeros que contienen poliamino o polimercapto, la polimerización vinílica *in situ* se debe llevar a cabo sólo en el prepolímero preformado.

El monómero etilénicamente insaturado que contiene hidroxilo se polimeriza usando procedimientos de polimerización por radicales libres convencionales a un peso molecular relativamente bajo. Con el fin de clarificar el presente documento, por "bajo peso molecular" se quiere decir pesos moleculares medios en número en el intervalo de 2000 a 25.000 aproximadamente, preferentemente de 4000 a 15.000. La distribución del peso molecular se caracteriza mediante cromatografía de exclusión molecular usando un gel PL, una micro columna Mixed 10, un detector Shimadzu Modelo RID 6A con un disolvente portador de tetrahidrofurano a una velocidad de flujo de 1 mililitro por minuto. El bajo peso molecular se obtiene monitorizando y controlando cuidadosamente las condiciones de reacción y, en general, llevando a cabo la reacción en presencia de un agente de transferencia de la cadena tal como dodecilmalecapto. Después de la polimerización del monómero(s) etilénicamente insaturado, se añade el poliisocianato y cualquier principio adicional necesario para la reacción de formación del prepolímero de uretano y esa reacción se lleva a cabo

ES 2 320 329 T3

usando procedimientos de polimerización por condensación convencionales. De esta forma, el prepolímero de uretano isocianato terminal resultante forma el adhesivo fundido caliente de curación reactivo descrito anteriormente que contiene entre el 10% y el 70% aproximadamente del prepolímero de uretano y del 30% al 90% del polímero de bajo peso molecular que contiene hidroxilo.

También es posible polimerizar el polímero de bajo peso molecular en presencia del prepolímero de uretano isocianato terminal ya formado. Este procedimiento presenta el inconveniente de someter al prepolímero a un calentamiento innecesario durante la polimerización acrílica, calentamiento que podría dar como resultado la ramificación, el incremento de la viscosidad, el agotamiento de los grupos isocianato necesarios y la posible gelificación. Aunque estas desventajas están sometidas a control, se requiere un control más riguroso de las condiciones comparado con la polimerización en los componentes uretano no isocianato funcionales. Cuando la reacción se lleva a cabo en el poliol u otro componente que no contiene isocianato, también existe la ventaja de viscosidades de reacción inferiores y una exposición reducida a vapores de isocianato debido a la menor cantidad de calor necesario.

Opcionalmente, la función que contiene hidroxilo se puede introducir en el adhesivo en forma de polímeros que contienen hidroxilo de bajo peso molecular prepolymerizados. En este último caso, los polímeros típicos incluyen butil acrilato hidroxilo sustituido, copolímeros de butil acrilato/metil acrilato hidroxilados, copolímeros de etil acrilato/metil metacrilato hidroxilados, y similares, polímeros con un peso molecular medio en número de 2000 a 25.000 y un número de hidroxilos de 5 a 15. Si se usan en forma de polímeros de bajo peso molecular, los polímeros se pueden mezclar con el poliol antes de su reacción con el isocianato o se pueden añadir directamente al prepolímero isocianato terminal.

Los adhesivos preferidos de la invención normalmente comprenden entre 5 aproximadamente y 50 partes en peso aproximadamente de un isocianato, entre 1 aproximadamente y 70 partes en peso aproximadamente de un poliol, y entre 0 aproximadamente y 80 partes en peso aproximadamente de un copolímero acrílico. El poliol puede ser un poliéster poliol, un poliéter poliol o una de sus combinaciones.

Aunque los adhesivos se pueden usar directamente como se ha descrito anteriormente, si se desea, los adhesivos de la presente invención también se pueden formular con aditivos convencionales que son compatibles con la composición. Tales aditivos incluyen agentes plastificantes, agentes de pegajosidad compatibles, catalizadores, agentes de relleno, antioxidantes, pigmentos, promotores de la adhesión, estabilizantes y similares. Los adhesivos fundidos calientes reactivos de la invención también pueden contener componentes retardantes de la llama. Se pueden añadir aditivos retardantes de la llama conocidos en la técnica por conferir resistencia al fuego a composiciones de poliuretano. Los aditivos convencionales que son compatibles con una composición según esta invención se pueden determinar de manera simple combinando un aditivo potencial con la composición y determinando si son compatibles. Un aditivo es compatible si es homogéneo dentro del producto.

Aunque se prefieren para uso fundidos calientes curables por humedad, también se pueden usar adhesivos curables por radiación en la puesta en práctica del adhesivo. Los adhesivos curables por radiación preferidos comprenden al menos un copolímero en bloque con un elevado contenido en vinilo. Se prefieren copolímeros de estireno-butadieno-estireno y/o copolímeros de estireno-isopreno-estireno en bloque con un elevado contenido en vinilo. Aunque se prefieren para uso copolímeros en bloque radiales y lineales, se pueden usar otras morfologías de copolímeros en bloque como reconocerán aquellos expertos en la técnica. El término copolímeros en bloque incluye copolímeros dibloque, tribloque y multibloque.

Los ejemplos de adhesivos fundidos calientes curables por radiación que se pueden usar en la práctica de la invención normalmente comprenderán entre el 5% aproximadamente y el 40% en peso aproximadamente de al menos un copolímero de estireno-butadieno en bloque con un elevado contenido en vinilo; entre el 30% aproximadamente y el 80% en peso aproximadamente de al menos un agente de pegajosidad sólido; entre el 0,05% aproximadamente y el 5% en peso aproximadamente de al menos un fotoiniciador; hasta el 15% en peso aproximadamente de al menos un copolímero de estireno-butadieno-estireno lineal o de estireno-butadieno multibloque, con un elevado contenido en vinilo; hasta el 15% en peso de al menos un copolímero de estireno-butadieno-estireno convencional con un bajo contenido en vinilo y un elevado contenido en dibloque o un copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno; hasta el 40% en peso aproximadamente de al menos un aceite o un agente de pegajosidad líquido; y hasta el 3% en peso aproximadamente de al menos un antioxidante.

Los copolímeros en bloque de estireno-butadieno con un elevado contenido en vinilo adecuados incluyen, pero no están limitados a, copolímeros de estireno-butadieno multibloque radial de cuatro brazos que comprenden el 60% de vinilo, el 26% de estireno y una distribución de pesos moleculares relativamente amplia ($M_n = 94.200$ y $PM = 276.100$). Tales copolímeros en bloque incluyen el SR8296 disponible en Firestone.

Los copolímeros en bloque de estireno-butadieno lineales con un elevado contenido en vinilo lineal adecuados incluyen, pero no están limitados a, copolímeros de estireno-butadieno multibloque lineales con el 57% de vinilo, el 44% de estireno, un índice fundido = 13 (cond. G), ($PM = 85.000$ y $M_n = 54.000$). Tales copolímeros incluyen el STERION 857 disponible en Firestone.

Los copolímeros en dibloque de estireno-butadieno-estireno convencionales con un bajo contenido en vinilo y un elevado contenido en dibloque adecuados, o SIS, incluyen Asaprene JT38; Kraton D1119; Quintac SL117; SR 8219.

ES 2 320 329 T3

Los copolímeros multibloque se pueden preparar mediante una variedad de procedimientos. Uno de esos procedimientos se describe en la patente de EE.UU. N° 3.937.760 (The Firestone Tire & Rubber Company). Un copolímero multibloque típico es el SR8296. Éste es un copolímero de estireno-butadieno multibloque radial de cuatro brazos que comprende el 60% de vinilo, el 26% de estireno y una distribución de pesos moleculares relativamente amplia ($M_n = 94.200$ y $PM = 276.100$) y está disponible en Firestone.

Las resinas de pegajosidad hidrogenadas sólidas son útiles en la composición curable por radiación de la invención en concentraciones que abarcan entre el 30% en peso aproximadamente y el 80% en peso aproximadamente, preferentemente en cantidades que abarcan entre el 45% en peso aproximadamente y el 70% aproximadamente, más preferentemente entre el 50% en peso aproximadamente y el 65% en peso aproximadamente.

Las resinas de pegajosidad representativas incluyen resinas hidrocarbonadas C_5/C_9 , politerpenos sintéticos, colofonia, ésteres de colofonia, terpenos naturales, y similares. Más particularmente, las resinas de pegajosidad útiles incluyen cualquier resina compatible o sus mezclas tales como (1) resinas naturales y modificadas incluyendo colofonia de miera, colofonia de madera, colofonia de tall-oil, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, y colofonia polimerizada; (2) glicerol y ésteres de pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, incluyendo el glicerol éster de colofonia de madera clara, el glicerol éster de colofonia hidrogenada, el glicerol éster de colofonia polimerizada, el pentaeritritol éster de colofonia hidrogenada, y el pentaeritritol éster modificado con grupos fenólicos de colofonia; (3) copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, tales como estireno/terpeno y alfametil estireno/terpeno; (4) generalmente se producen resinas de politerpeno en la polimerización de hidrocarburos de terpeno, tales como el monoterpeno bicíclico conocido como pineno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts a temperaturas moderadamente bajas; también están incluidas las resinas de politerpeno hidrogenadas; (5) las resinas de terpeno modificadas con grupos fenólicos y sus derivados hidrogenados tales como, por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación, en un medio ácido, de un terpeno bicíclico y un fenol; (6) resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos que resultan de la polimerización de monómeros constituidos principalmente de olefinas y diolefinas; también están incluidas las resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos hidrogenados; y (7) resinas de hidrocarburos de petróleo cíclicos y sus derivados hidrogenados. También están incluidas las resinas C_5 cíclicas o acíclicas y resinas acíclicas o cíclicas modificadas con grupos aromáticos. Se prefieren las resinas cíclicas o C_5 hidrogenadas, tales como ESCOREZ 5400 (Exxon), la resina cíclica modificada con grupos aromáticos hidrogenados ESCOREZ 5600 (Exxon). Para algunas formulaciones pueden ser necesarias las mezclas de dos o más de las resinas de pegajosidad descritas anteriormente.

Los fotoiniciadores normalmente se emplean en concentraciones que abarcan del 0,05% en peso aproximadamente al 5% en peso aproximadamente, preferentemente en cantidades que abarcan del 0,2% en peso aproximadamente al 3% en peso aproximadamente, más preferentemente del 0,5% en peso aproximadamente al 1,5% en peso aproximadamente. La concentración se elige basándose en el grosor de la aplicación de la composición curable por radiación sin curar. También se pueden usar combinaciones de dos o más fotoiniciadores. Los ejemplos comerciales incluyen Irgacure 651, 184 y 1700 y Darocur 1173, disponible en Ciba-Geigy así como Genocure LBP disponible en Rahn, y Esacure KIP150 disponible en Sartomer. Otros ejemplos de fotoiniciadores incluyen benzofenona, bencildimetilcetal, isopropiltioxantona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)fosfina, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, óxidos de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-4-(4-morfolinil)fenil-1-butanona, alfa,alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 2-metil-1-4-(metiltio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona, y 2-hidroxi-1-4-(hidroxietoxi)fenil-2-metil-1-propanona.

Se pueden usar combinaciones de fotoiniciadores para conseguir la mejor curación posible de las composiciones adhesivas. Los fotoiniciadores preferentemente se usan en la menor cantidad necesaria para conseguir la iniciación de la curación a la velocidad de línea del procedimiento. El procedimiento de curación generalmente es más eficiente en ausencia de oxígeno, por ejemplo, en presencia de nitrógeno, puesto que generalmente se requiere una mayor cantidad de fotoiniciador en presencia de oxígeno.

El adhesivo fundido caliente de la presente invención también puede comprender del 0% en peso aproximadamente al 40% en peso aproximadamente de un diluyente oleoso. Los aceites plastificantes o extensores adecuados incluyen oligómeros de olefina y polímeros de bajo peso molecular así como aceites vegetales y animales y sus derivados. Los aceites derivados del petróleo que se pueden emplear son materiales con un punto de ebullición relativamente alto que solamente contienen una pequeña proporción de hidrocarburos aromáticos (preferentemente inferior al 30% y, más particularmente, inferior al 15% en peso del aceite). Alternativamente, el aceite puede ser completamente no aromático. Los oligómeros adecuados incluyen polipropilenos, polibutenos, poliisopreno hidrogenado, polibutadieno hidrogenado, o similares, con unos pesos moleculares medios entre 350 aproximadamente y 10.000 aproximadamente. Se prefieren el LUMINOL T350, un aceite mineral disponible en Petrocanada y KAYDOL OIL disponible en Witco Corporation.

Normalmente se añaden antioxidantes a los compuestos disponibles comercialmente para proteger los principios frente a la degradación durante la preparación y uso de las composiciones adhesivas, sin interferir no obstante con la curación por irradiación del polímero. Las combinaciones de antioxidantes a menudo son más eficaces debido a los diferentes mecanismos de degradación a los que se someten los diversos polímeros. Ciertos fenoles impedidos, compuestos organometálicos, aminas aromáticas, fosfitos aromáticos, y compuestos de azufre son útiles para este propósito. Los ejemplos de tipos eficaces de estos materiales incluyen antioxidantes fenólicos, tiocompuestos, y tris(fenil nonilado)fosfitos.

ES 2 320 329 T3

Los ejemplos de antioxidantes disponibles comercialmente incluyen IRGANOX 1010 (pentaeritritil-tetraquis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato]; IONOL (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol); IONOX 330 (3,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-*p*-hidroxibencil)-1,3,5-trimetilbenceno); y POLYGARD HR (tris-(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfita).

5 Para asegurar la estabilidad térmica a largo plazo, en general se incluye en las composiciones adhesivas entre el 0,1% aproximadamente y el 3% en peso aproximadamente de uno o más antioxidantes, preferentemente entre el 0,4% en peso aproximadamente al 1,5% en peso aproximadamente.

10 Opcionalmente se pueden añadir materiales adicionales a la composición adhesiva hasta el 15% en peso aproximadamente, preferentemente del 5% en peso aproximadamente al 10% en peso aproximadamente, dependiendo del uso final previsto del adhesivo. Esos materiales adicionales incluyen, sin limitación, copolímeros en bloque de hidrocarburos aromáticos monovinílicos y dienos conjugados tales como poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poli-
15 estireno-poliisopreno-poliestireno, poli(alfa-metil-estireno)-polibutadieno-poli(alfa-metil-estireno), poli(alfa-metil-estireno)-poliisopreno-poli(alfa-metil-estireno), así como sus modificaciones hidrogenadas, por ejemplo, poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno y poliestireno-poli(etileno-propileno)-poliestireno. Estos copolímeros se pueden preparar mediante los procedimientos enseñados, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 3.239.478; 3.247.269; 3.700.633; 3.753.936; y 3.932.327, y están disponibles en diversos fabricantes, incluyendo Shell Chemical Co. bajo la marca comercial KRATON.

20 Otros ejemplos no limitantes de materiales adicionales incluyen copolímeros aleatorios de SBR con bajos (<20%) o elevados (>20%) contenidos en vinilo, disponibles con el nombre comercial DURADENE en Firestone (estos copolímeros con un elevado contenido en vinilo son reactivos y contribuyen al reticulado del sistema); copolímeros EPDM que pueden reaccionar en la red polimérica a través de posiciones insaturadas, y análogos saturados (por ejemplo, caucho EP) que pueden modificar el desprendimiento y la pegajosidad del adhesivo y que están disponibles en Exxon con el nombre comercial VISTALON; caucho de butilo, que es un copolímero de isopreno e isobutileno y está disponible en la Exxon Chemical Company con el nombre comercial SB BUTYL; Poliisobutileno, disponible en la Exxon Chemical Company con el nombre comercial VISTANEX; y poliisopropileno líquido tal como está disponible en Kuraray Inc. con el nombre comercial LIR.

30 Además de los materiales adicionales descritos anteriormente, las diversas composiciones de la presente invención pueden incluir otros aditivos conocidos por aquellos expertos en la materia. Estos aditivos pueden incluir, pero no están limitados a, pigmentos, agentes de relleno, aditivos fluorescentes, aditivos fluidizantes y nivelantes, agentes humectantes, tensioactivos, agentes antiespumantes, modificadores de la reología, estabilizantes, y antioxidantes. Los aditivos preferidos son aquellos que no presentan una absorción apreciable en las longitudes de onda de interés.

35 Los ejemplos de pigmentos y materiales de relleno incluyen, pero no están limitados a, dióxido de titanio, sílice pirógena amorfa hidrófoba, sílice precipitada amorfa, negro de carbón, y polvos de polímero. Los ejemplos de aditivos fluidizantes y nivelantes, agentes humectantes, y agentes antiespumantes incluyen siliconas, hidrocarburos, compuestos que contienen flúor, y polímeros y copolímeros que no son de silicona tales como copoliacrilatos.

40 Otros materiales que se pueden añadir opcionalmente a la composición adhesiva incluyen resinas en bloque terminales que son sustancialmente aromáticas. Ejemplos de esas resinas en bloque terminales se pueden preparar a partir de cualquier monómero sustancialmente aromático con un grupo insaturado polimerizable. Los ejemplos típicos de esos monómeros aromáticos incluyen los monómeros estirénicos, estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno, metoxi estireno, terc-butil estireno, cloroestireno, etc. monómeros de indeno incluyendo indeno, y metil indeno. La resina en bloque terminal aromática preferentemente está presente en cantidades del 5 al 20% en peso. Se prefieren HERCOLITE 240 o KRISTALEX 5140, las dos que son resinas de alfa-metilestireno disponibles en Hercules, Inc.

50 En una forma de realización preferida de la presente invención la composición adhesiva comprende entre el 20% aproximadamente y el 30% en peso aproximadamente de copolímero de estireno-butadieno en bloque con el 60% en peso aproximadamente de vinilo y el 26% en peso aproximadamente de estireno; entre el 45% aproximadamente y el 60% en peso aproximadamente de una resina de pegajosidad hidrogenada; entre el 0,5% aproximadamente y el 1,5% en peso aproximadamente de un fotoiniciador; entre el 10% aproximadamente y el 20% en peso aproximadamente de un aceite mineral blanco; entre el 0% aproximadamente y el 0,5% en peso aproximadamente de un antioxidante acrílico; entre el 0% aproximadamente y el 0,5% en peso aproximadamente de un antioxidante tioéster, y entre el 0% aproximadamente y el 0,5% en peso aproximadamente de un antioxidante fenol impedido; y entre el 0% aproximadamente y el 10% en peso aproximadamente de un copolímero dibloque.

60 Las composiciones adhesivas de la invención se preparan mediante procedimientos convencionales. A modo de ejemplo, los copolímeros en bloque, la resina de pegajosidad y otros componentes deseados se pueden mezclar a una temperatura elevada, (por ejemplo, una temperatura de 300°F -150°C- aproximadamente) usando un extrusor, un mezclador de hoja en Z u otro dispositivo de mezcla convencional. Un procedimiento preferido emplea el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. N° 3.937.760.

65 *Fundido caliente termoplástico*

Los adhesivos fundidos calientes son materiales 100% sólidos que no contienen o requieren ningún disolvente y son sólidos a temperatura ambiente. Durante la aplicación de calor, un adhesivo fundido caliente se funde a estado

líquido o fluido, forma en la que se aplica a un sustrato. Durante el enfriamiento, el adhesivo fundido caliente recupera su forma sólida, recobrando así su fuerza cohesiva. Los adhesivos fundidos calientes se pueden calentar hasta un estado líquido y se pueden enfriar hasta un estado sólido repetidamente.

5 En la práctica de la invención se puede usar cualquier polímero base adecuado para uso en la formulación de adhesivos fundidos calientes, como es bien sabido por aquellos expertos en la técnica. Tales polímeros incluyen poliolefinas amorfas, polímeros que contienen etileno y copolímeros en bloque elastoméricos, así como sus mezclas. Se pueden usar composiciones adhesivas fundidas calientes basadas en copolímeros de etileno/acetato de vinilo, polipropileno isotáctico o atáctico, copolímeros en bloque de estireno-butadieno, de estireno-isopreno, o de estireno-etileno-butileno A-B-A o A-B-A-B o sus mezclas. Además del polímero base, las composiciones adhesivas fundidas calientes de la invención también pueden contener agentes de pegajosidad, aceites y/o ceras así como aditivos convencionales incluyendo agentes estabilizantes, antioxidantes, pigmentos y similares.

15 Los polímeros que contienen etileno se usan habitualmente en la fabricación de adhesivos fundidos calientes. El adhesivo de la invención puede comprender al menos un copolímero de etileno, y puede comprender una mezcla de dos o más polímeros. El término copolímero de etileno, como se usa en el presente documento, se refiere a homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de etileno. Los ejemplos de copolímeros de etileno incluyen copolímeros con uno o más monómeros polares que pueden copolimerizar con etileno, tales como acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos, o ácido acrílico o metacrílico o sus ésteres con metanol, etanol u otros alcoholes. Se incluyen el etilenvinilacetato, etilenmetilacrilato, etilen-n-butilacrilato, ácido etilenacrílico, etilenmetacrilato y sus mezclas. En la práctica de la invención se pueden usar copolímeros aleatorios y en bloque, así como sus mezclas.

Se pueden usar adhesivos basados en copolímeros en bloque elastoméricos. Estos polímeros incluyen los copolímeros en bloque o multibloque con la configuración general: A-B-A o A-B-A-B-A-B- en las que los bloques del polímero A son bloques de polímero no elastomérico que, como homopolímeros, tienen unas temperaturas de transición vítrea por encima de 20°C, mientras que los bloques del polímero elastomérico B son butadieno o isopreno o butadieno-isopreno que está parcial o sustancialmente hidrogenado. Además, pueden ser lineales o ramificados. Las estructuras ramificadas típicas contienen una porción elastomérica con al menos 3 ramificaciones que pueden extenderse hacia fuera desde una zona central o se pueden acoplar juntas de otra forma.

30 Los bloques no elastoméricos pueden comprender homopolímeros o copolímeros de monómeros vinílicos tales como vinil arenos, vinil piridinas, vinil haluros y vinil carboxilatos, así como monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácidos acrílicos, etc. Los hidrocarburos aromáticos monovinílicos incluyen particularmente aquellos de la serie del benceno tales como el estireno, vinil tolueno, vinil xileno, etil vinil benceno así como compuestos monovinílicos bicíclicos tales como vinil naftaleno y similares. Otros bloques del polímero no elastomérico pueden proceder de alfa-olefinas, óxidos de alquileo, acetales, uretanos, etc.

El componente del bloque elastomérico del copolímero puede ser isopreno o butadieno que puede estar o no estar hidrogenado. Esta hidrogenación puede ser parcial o sustancialmente completa. Se pueden emplear condiciones seleccionadas, por ejemplo, para hidrogenar el bloque elastomérico mientras no se modifiquen los bloques poliméricos de vinil areno. Se pueden seleccionar otras condiciones para hidrogenar de forma sustancialmente uniforme a lo largo de la cadena polimérica, tanto los bloques elastoméricos como no elastoméricos que están siendo hidrogenados hasta prácticamente el mismo grado, que puede ser parcial o sustancialmente completo.

45 Lo normal de los copolímeros en bloque elastoméricos útiles en el presente documento son el poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-poliisopreno-poliestireno y por ejemplo, poliestireno-poli(etilenbutileno)-poliestireno y poliestireno-poli(etilenpropileno)-poliestireno. Estos copolímeros se pueden preparar usando los procedimientos mostrados, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 3.239.478; 3.427.269; 3.700.633; 3.753.936; y 3.932.327. Alternativamente, se pueden obtener en la Shell Chemical Co. bajo las marcas comerciales Kraton 1101, 1102, 1107, 1650, 1652 y 1657; en Enichem bajo los nombres comerciales Europrene Sol-T; y en Firestone bajo el nombre comercial Stereon 840A.

Se pueden preparar otras composiciones adhesivas según la invención usando, como polímero base, poliolefinas amorfas o sus mezclas. Las poliolefinas amorfas se preparan mediante la polimerización estereoespecífica de polipropileno. Los productos comerciales adecuados incluyen P 1010 de Eastman. Los copolímeros de polipropileno y etileno amorfos, polipropileno y buteno amorfos y polipropileno y hexeno amorfos son adecuados como polímero base, como lo son los terpolímeros de polipropileno, buteno y etileno. Los ejemplos comerciales incluyen Rextac 2315 (copolímeros de polipropileno y etileno amorfos) disponible en Rexene, Rextac 2730 (copolímero de polipropileno y buteno amorfos) también disponible en Rexene y Vestoplast 750 y 708 (terpolímeros de polipropileno, buteno y etileno amorfos) disponibles en Huls.

También se pueden usar mezclas de cualquiera de los materiales base anteriores, tales como mezclas de etilen-n-butilacrilato y etilenvinilacetato y etilenvinilacetato y polipropileno atáctico para preparar composiciones adhesivas fundidas calientes. En todos los casos, los adhesivos se pueden formular con resinas de pegajosidad, plastificantes, ceras y/u otros aditivos convencionales en cantidades variables, como es sabido por aquellos expertos en la materia, y según lo necesario para las formulaciones particulares, por ejemplo, una formulación adhesiva sensible a la presión.

Las resinas de pegajosidad útiles en las composiciones adhesivas de esta invención incluyen resinas hidrocarbonadas, politerpenos sintéticos, ésteres de colofonia, terpenos naturales, y similares. Más particularmente, y dependiendo del polímero base particular, las resinas de pegajosidad útiles pueden incluir cualquier resina compatible con sus mezclas, tales como colofonias naturales y modificadas incluyendo, por ejemplo, colofonia de miera, colofonia de madera, colofonia de tall-oil, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, y colofonia polimerizada; ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, incluyendo, por ejemplo, como el éster de glicerol de colofonia de madera clara, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, y el éster de pentaeritritol modificado con grupos fenólicos de colofonia; copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, incluyendo, por ejemplo, estireno/terpeno y alfa-metilestireno/terpeno; resinas de politerpeno con un punto de ablandamiento, determinado mediante el procedimiento ASTM E28-58T, de entre 80°C y 150°C aproximadamente; resinas de terpeno modificadas con grupos fenólicos y sus derivados hidrogenados incluyendo, por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación, en medio ácido, de un terpeno bíciclico y un fenol; resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos con un punto de ablandamiento de bola y anillo de entre 70°C y 135°C aproximadamente; resinas de hidrocarburos de petróleo aromáticos y sus derivados hidrogenados; y resinas de hidrocarburos de petróleo alicíclicos y sus derivados hidrogenados. Para algunas formulaciones pueden ser necesarias mezclas de dos o más de las resinas de pegajosidad descritas anteriormente.

En la composición también están presentes diversos aceites plastificantes o extensores en cantidades del 5% al 30% aproximadamente, preferentemente del 5% al 25%, en peso para proporcionar una acción humectante y/o un control de la viscosidad. Se pueden usar niveles incluso superiores en casos en los que se emplea un copolímero en bloque que contiene un bloque medio hidrogenado como polímero base adhesivo. Lo anterior incluye de forma general no sólo los aceites plastificantes usuales sino que también contempla el uso de oligómeros de olefina y polímeros de bajo peso molecular así como aceites vegetales y animales y sus derivados. Los aceites derivados del petróleo que se pueden emplear son materiales con un punto de ebullición relativamente elevado que sólo contienen una pequeña proporción de hidrocarburos aromáticos (preferentemente inferior al 30% y, más particularmente, inferior al 15% en peso del aceite). Alternativamente, el aceite puede ser totalmente no aromático. Los oligómeros pueden ser polipropilenos, polibutadienos, poliisopreno hidrogenado, polibutadieno hidrogenado, o similares con unos pesos moleculares medios entre 350 aproximadamente y 10.000 aproximadamente. Los aceites vegetales y animales incluyen ésteres de glicerilo de los ácidos grasos habituales y sus productos de polimerización.

También se pueden usar diversas ceras derivadas del petróleo en cantidades inferiores al 15% en peso aproximadamente de la composición para conferir fluidez en el estado fundido del adhesivo y flexibilidad a todo el adhesivo, y para servir como agente humectante para unir fibras celulósicas. El término "cera derivada del petróleo" incluye tanto parafina como ceras microcristalinas con puntos de fusión dentro del intervalo de 54°C a 107°C (130°F a 225°F) así como ceras sintéticas tales como polietileno de bajo peso molecular o ceras Fisher-Tropsch.

En las composiciones adhesivas descritas en el presente documento también se puede incluir un antioxidante o un estabilizante en cantidades de hasta el 3% en peso aproximadamente. Entre los antioxidantes o estabilizantes aplicables están fenoles impedidos y fenoles multifuncionales de elevado peso molecular tales como fenoles que contienen azufre y fósforo. Los fenoles impedidos representativos incluyen: 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno; pentaeritritoltetraquis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato; n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenol)-propionato; 4,4'-metilenbis(2,6-terc-butilfenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-*o*-cresol); 2,6-di-terc-butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5-triazina; di-n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfonato; (2-octiltio)-etil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato y sorbitolhexa[3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-propionato].

A la composición adhesiva de la invención también se le pueden añadir otros aditivos usados convencionalmente en adhesivos fundidos calientes para satisfacer las diferentes propiedades y cumplir los requerimientos de aplicación específicos. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, agentes de relleno, pigmentos, modificadores del flujo, colorantes, que se pueden incorporar en mayor o menor cantidad a la formulación adhesiva, dependiendo del propósito.

Los adhesivos fundidos calientes se pueden preparar usando técnicas conocidas en la técnica. Normalmente, las composiciones adhesivas se preparan mezclando los componentes en el fundido a una temperatura de 100°C a 200°C aproximadamente hasta que se obtenga una mezcla homogénea, dos horas aproximadamente. Se conocen diversos procedimientos de mezcla y es satisfactorio cualquier procedimiento que produzca una mezcla homogénea.

La invención se puede ilustrar mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se produjeron a mano 10 libros de muestra en una máquina de encuadernación convencional. Se aplicó PUR-FECT 282, un adhesivo fundido caliente reactivo disponible en la National Starch and Chemical Company, al libro de muestra, a un peso de recubrimiento de 0,1 mm de grosor. Inmediatamente se aplicó un fundido caliente basado en etilvinilacetato (TWINFLEX R513, disponible en la National Starch and Chemical Company) sobre la parte superior del fundido caliente reactivo para incrementar el grosor del adhesivo total hasta 0,7 mm. Se usó un material de revestimiento como cubierta y los libros de muestra se dejaron durante 8 semanas. Los cuerpos del libro ensamblados a continuación se sometieron a un procedimiento estándar en el que se contorneó el lomo y se añadió una cubierta

ES 2 320 329 T3

dura al libro. No fue necesario calor ni procesamiento adicional. Los libros contorneados eran de alta calidad, dando una resistencia a la tracción en las páginas y una adhesión equivalente a libros unidos solamente con fundido caliente reactivo.

5 Ejemplo 2

Se produjeron a mano libros de muestra de cubierta blanda en una máquina de encuadernación convencional. Se aplicó PURFECT 254, un adhesivo fundido caliente reactivo disponible en la National Starch and Chemical Company, al libro de muestra hasta un grosor de 0,1 mm. Inmediatamente se aplicó un fundido caliente basado en etilenvinilacetato (INSTANT-FLEX 123), disponible en la National Starch and Chemical Company sobre la parte superior del fundido caliente reactivo para incrementar el grosor del adhesivo total hasta 0,7 mm. Se aplicó una cubierta blanda convencional y los libros se sometieron a un procedimiento de guillotinado convencional a una velocidad de 6500 grapas por hora. Los libros finalizados tenían un lomo cuadrado agradable al tacto y la resistencia a la tracción de la página era excelente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de mejora del procedimiento de contorneado de libros de cubierta dura que comprende la aplicación de un fundido caliente curable por radiación o reactivo, curable por humedad, como capa de imprimación sobre una superficie del cuerpo de un libro, la aplicación a dicha capa de imprimación de un fundido caliente termoplástico, la aplicación de un material de cubierta y el sometimiento del libro a un procedimiento de contorneado convencional, que comprende el reticulado del adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, curable por humedad, por exposición a radiación UV, radiación actínica y/o radiación ionizante o humedad, y en el que el procedimiento de contorneado convencional se lleva a cabo sin el uso de calor adicional.

10 2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que se aplica un fundido caliente reactivo como capa de imprimación.

15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el fundido caliente termoplástico comprende etilenvinilacetato.

20 4. Un procedimiento para ensamblar libros que comprende la aplicación de un fundido caliente curable por radiación o reactivo, curable por humedad, como capa de imprimación sobre el cuerpo de un libro, la aplicación a dicha capa de imprimación de un fundido caliente termoplástico, y la aplicación de un material de cubierta, que comprende el reticulado del adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, curable por humedad, por exposición a la radiación UV, radiación actínica y/o radiación ionizante o humedad.

25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que se aplica un fundido caliente reactivo como capa de imprimación.

6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el fundido caliente termoplástico comprende etilenvinilacetato.

7. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el libro es un libro de cubierta dura.

30 8. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el libro es un libro de cubierta blanda.

35 9. Un libro de cubierta dura preparado usando el procedimiento de la reivindicación 7, dicho libro que comprende un cuerpo del libro que tiene sobre una de sus superficies un sistema adhesivo que comprende una capa de un adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, curable por humedad, que se ha entrecruzado por exposición a radiación UV, radiación actínica y/o radiación ionizante, o humedad, y una capa de un adhesivo fundido caliente termoplástico.

40 10. Un libro de cubierta blanda preparado usando el procedimiento de la reivindicación 8, dicho libro que comprende un cuerpo del libro que tiene sobre una de sus superficies un sistema adhesivo que comprende una capa de un adhesivo fundido caliente curable por radiación o reactivo, curable por humedad, que se ha entrecruzado por exposición a radiación UV, radiación actínica y/o radiación ionizante, o humedad, y una capa de un adhesivo fundido caliente termoplástico.

45

50

55

60

65