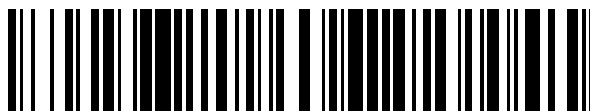


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 565**

51 Int. Cl.:

C09J 123/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014** **E 14382034 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 2902461**

54 Título: **Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
26.04.2018

73 Titular/es:

REPSOL, S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES

72 Inventor/es:

CAVEDA CEPAS, SUSANA;
RUIZ ORTA, CAROLINA;
RODRIGUEZ GUADARRAMA, LUIS ANTONIO;
MONTALVO BARROSO, BEATRIZ;
PEÑA GARCÍA, BEGOÑA;
SIERRA ESCUDERO, CARMEN y
MARTÍN MARTÍNEZ, JOSÉ MIGUEL

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 665 565 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 sensible a la presión de fusión en caliente

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición de adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente (HM PSA, "*hot melt pressure sensitive adhesive*") así como a su fabricación y uso. La invención también se refiere a materiales de envasado que comprenden dicho adhesivo sensible a la presión.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente son sólidos a temperatura ambiente y autoadhesivos que forman uniones con prácticamente todos los sustratos cuando se aplica presión. Se usan ampliamente para aplicaciones o bien permanentes o bien reversibles.

Estos adhesivos también encuentran aplicación en envases resellables, tales como en la industria de envasado de alimentos, donde el usuario puede volver a sellar el envase tras su uso conservando así la frescura y permitiendo un fácil acceso al producto. Por ejemplo, el documento US 3,330,670 da a conocer envases que pueden volverse a cerrar para productos perecederos que tienen un adhesivo sensible a la presión, comprendiendo dicho adhesivo del 50 al 70% en peso de una resina adherente ("tackifier"), del 10 al 15% en peso de una resina de etileno-acetato de vinilo y del 5 al 20% en peso de un plastificante.

Aunque estos envases resellables son ahora muy comunes, son deseables todavía nuevos adhesivos que permitan optimizar el proceso de apertura y/o las propiedades del envase. En este sentido, se necesitan todavía adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente adicionales que permitan una buena adhesión al mismo tiempo que mantengan buenas propiedades de procesamiento y servicio. También es deseable que el adhesivo tenga transparencia y buena estabilidad, incluyendo buena resistencia a la radiación UV a la que se expondrán los envases, proporcione películas de alta calidad sin defectos y/o proporcione películas reciclables.

El documento US 2009/0270540 se refiere a adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente que comprenden un copolímero de bloque de estireno, una resina adherente, un plastificante y del 1 al 30% en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (copolímero EVA). Según este documento, cantidades superiores de EVA en la composición podrían influir negativamente en la adhesión en frío.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los inventores han encontrado una composición de adhesivo con un excelente nivel de adhesión y muy buenas propiedades de procesamiento y servicio. Estos adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente son particularmente útiles en envases resellables para productos alimenticios.

Por tanto, en un primer aspecto la invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente que comprende:

- a) del 45 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso;
 - b) del 30 al 45% en peso de al menos una resina adherente;
 - c) del 0,1 al 10% en peso de al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno;
 - d) del 0 al 5% en peso de al menos un plastificante; y
 - e) opcionalmente, uno o más aditivos adicionales;
- en el que la suma es igual al 100%.

Preferiblemente, el adhesivo comprende al menos un plastificante y al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno.

En otro aspecto, la invención se refiere a una película multicapa que comprende el adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del adhesivo de la invención o de la película multicapa de la invención para unir sustratos.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un material de envasado, preferiblemente un envase resellable, que comprende el adhesivo de la invención o la película multicapa de la invención.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar el adhesivo de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las composiciones de adhesivo de la invención presentan un excelente nivel de adhesión. Adicionalmente, estas composiciones presentan buenas propiedades de procesamiento y servicio, tales como por ejemplo viscosidad, punto de reblandecimiento, permitiendo por tanto su uso como adhesivos sensibles a la presión (PSA) para unir sustratos.

Los inventores han observado que se obtienen composiciones de adhesivo excelentes usando la combinación reivindicada de componentes. En particular, se observan niveles mejorados de adhesión para composiciones que tienen de un 45 a un 65% en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, y de un 30 a un 45% en peso de una resina adherente, al mismo tiempo que se mantienen buenas propiedades de procesamiento y servicio. Este nivel de adhesión disminuye para composiciones que tienen cantidades inferiores de copolímero de etileno-acetato de vinilo o cantidades inferiores de resina adherente. Además, pueden obtenerse adhesivos adecuados con la presencia de sólo cantidades bajas de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS).

Por tanto, en un primer aspecto la invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente que comprende:

- a) del 45 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso;
 - b) del 30 al 45% en peso de al menos una resina adherente;
 - c) del 0,1 al 10% en peso de al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno;
 - d) del 0 al 5% en peso de al menos un plastificante; y
 - e) opcionalmente, uno o más aditivos adicionales;
- en el que la suma es igual al 100%.

Copolímero de etileno-acetato de vinilo

El al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) usado en el adhesivo de la invención tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso basándose en la suma de los monómeros. En una realización particular, tiene un contenido en acetato de vinilo en el intervalo del 30 al 90% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 30 al 50% en peso e incluso más preferiblemente en el intervalo del 30 al 40% en peso.

El al menos un copolímero EVA está presente en la composición de la invención en una cantidad de entre el 45 y el 65% en peso, basándose en el peso total de la composición de adhesivo. En una realización particular, está presente en una cantidad de entre el 50 y el 65% en peso. En otra realización, está presente en una cantidad de entre el 50 y el 60% en peso.

En una realización particular, el adhesivo de la invención comprende desde el 50 hasta el 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un contenido en acetato de vinilo en el intervalo del 30 al 70% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 50% en peso.

En una realización particular de la invención, la composición de adhesivo comprende como copolímero de etileno-acetato de vinilo sólo los que tienen un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso basándose en la suma de los monómeros. Preferiblemente, sólo los que tienen un contenido en acetato de vinilo en el intervalo del 30 al 90% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 30 al 50% en peso e incluso más preferiblemente en el intervalo del 30 al 40% en peso.

Resina adherente

La al menos una resina adherente está presente en el adhesivo de la invención en una cantidad del 30% al 45% en peso, basándose en el peso total de la composición de adhesivo. En una realización particular, está presente en una cantidad de entre el 35 y el 45% en peso, preferiblemente entre el 35 y el 40% en peso.

El término "resina adherente" se reconoce en la técnica e incluye las sustancias que proporcionan pegajosidad a la composición de adhesivo de fusión en caliente. La resina adherente puede ser, pero no se limita a, resinas de colofonia, resinas hidrocarbonadas, resinas de terpeno y derivados de las mismas.

En una realización, la resina adherente se selecciona de resinas de colofonia, resinas de éster de colofonia, resinas de colofonia parcial o completamente hidrogenadas, resinas de colofonia desproporcionadas, resinas de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenadas, resinas de éster de colofonia desproporcionadas; resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, derivados de las mismas y resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas parcial o completamente hidrogenadas; resinas de terpeno, polímeros y copolímeros de terpeno, resinas de terpeno modificadas con fenol y derivados hidrogenados de las mismas.

En una realización particular, la al menos una resina adherente es una resina hidrocarbonada o un derivado de la misma. Preferiblemente, se selecciona de resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, derivados de las mismas y resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas parcial o completamente

5

hidrogenadas.

En una realización, la al menos una resina adherente es una resina hidrocarbonada cicloalifática o un derivado de la misma, tal como una resina hidrocarbonada cicloalifática modificada aromática.

10 En una realización particular, la al menos una resina adherente es resina de colofonia o un derivado de la misma. Preferiblemente, se selecciona de resina de colofonia, resina de colofonia parcial o completamente hidrogenada, resina de colofonia desproporcionada, resina de éster de colofonia, resina de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenada y resina de éster de colofonia desproporcionada.

15 En una realización, la al menos una resina adherente es una resina de éster de colofonia o un derivado de la misma, tal como una resina de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenada o una resina de éster de colofonia desproporcionada. Preferiblemente, es una resina de éster de colofonia hidrogenada, tal como un éster de glicerol de colofonia hidrogenada.

20 En otra realización, la resina adherente es una mezcla de una resina de colofonia o un derivado de la misma, y una resina hidrocarbonada o un derivado de la misma, tal como se definió anteriormente.

En una realización de la invención, la composición de adhesivo comprende como resina adherente sólo una resina de colofonia o un derivado de la misma, tal como una resina de colofonia parcial o completamente hidrogenada, resina de colofonia desproporcionada, una resina de éster de colofonia, una resina de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenada o una resina de éster de colofonia desproporcionada. Preferiblemente, sólo una resina de éster de colofonia o un derivado de la misma, tal como una resina de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenada o una resina de éster de colofonia desproporcionada. Más preferiblemente, sólo una resina de éster de colofonia hidrogenada, tal como un éster de glicerol de colofonia hidrogenada.

30

En una realización particular, la relación en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con respecto a una resina adherente en la composición de adhesivo es de 2:1 a 1:1. Preferiblemente, es de entre 1,75:1 y 1,25:1, más preferiblemente entre 1,6:1 y 1,2:1.

35 En una realización particular, el adhesivo de la invención comprende del 50 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso; y del 30 al 40% en peso de al menos una resina adherente, preferiblemente de una resina de colofonia o un derivado de la misma, tal como una resina de éster de colofonia hidrogenada.

40

Copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno

Los inventores han observado que pueden obtenerse propiedades adhesivas adecuadas con las composiciones de la invención con la presencia de sólo pequeñas cantidades de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS). De este modo, pueden obtenerse adhesivos con buena resistencia a la radiación UV, películas de alta calidad sin defectos, películas transparentes sin color y películas reciclables.

45

La composición de adhesivo comprende del 0,1 al 10% en peso de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, basándose en el peso total de la composición. Preferiblemente, comprende desde el 0,5 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso, incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 10% en peso, del copolímero de SBS.

50

En una realización particular, el copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno comprende desde el 10 hasta el 60% en moles de monómero estirénico, preferiblemente desde el 20 hasta el 40% en moles.

55

En otra realización, el adhesivo de la invención comprende del 50 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso; del 30 al 40% en peso de al menos una resina adherente, preferiblemente de una resina de colofonia o un derivado de la misma tal como una resina de éster de colofonia hidrogenada; y del 0,1 al 10% en peso de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso.

60

Plastificante

65

Aunque pueden obtenerse adhesivos adecuados con las composiciones de la invención sin la necesidad de plastificantes, los inventores han observado que pueden obtenerse niveles mejorados de propiedades de adhesión y/o procesamiento y servicio a las temperaturas requeridas, por ejemplo viscosidad o flexibilidad, mediante la adición de plastificantes.

- 5 En una realización particular, la composición de adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención no comprende plastificantes.
- 10 En una realización particular, la composición de adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención comprende al menos un copolímero de bloque de SBS y ningún plastificante.
- 15 En una realización particular, la composición de adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención comprende al menos un copolímero de bloque de SBS y al menos un plastificante.
- 20 En una realización, la composición de adhesivo comprende del 0,1 al 5% en peso de al menos un plastificante, basándose en el peso total de la composición. Preferiblemente, comprende desde el 0,5 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso, de al menos un plastificante.
- 25 En una realización particular, el al menos un plastificante se selecciona de aceites blancos medicinales, aceites minerales, aceites vegetales o animales; ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, tales como adipatos, sebacatos, ftalatos, citratos, benzoatos, melitatos y sulfonatos aromáticos; alcoholes, glicoles o polioles, incluyendo poliéter polioles y poliéster polioles; y mezclas de los mismos.
- 30 En una realización, el al menos un plastificante es un aceite. Preferiblemente, se selecciona de aceites blancos medicinales (también denominados aceites de parafina), aceites minerales, aceites vegetales y aceites animales. En una realización preferida, el al menos un plastificante es un aceite blanco medicinal, preferiblemente un hidrocarburo mineral saturado, más preferiblemente un hidrocarburo mineral saturado con un peso molecular de 200 a 800, incluso más preferiblemente 500.
- 35 En otra realización, el al menos un plastificante se selecciona de alcoholes, glicoles y polioles. Preferiblemente, el al menos un plastificante se selecciona de alquildioles C₂-C₁₀, polialquilenglicoles y polialquilenpolioles. En una realización preferida, el plastificante es un poliéter poliol.
- 40 En una realización, el plastificante es un poliéter poliol que tiene una funcionalidad de 2 o más, preferiblemente de 2 a 6, y un peso molecular de 200 o más, preferiblemente de 200 a 6000. En una realización, el poliéter poliol es un poli(óxido de alquileno) poliol en el que la unidad de alquileno tiene de 2 a 5, preferiblemente 2 ó 3, átomos de carbono. En una realización, el plastificante es un poli(óxido de alquileno) poliol en el que la unidad de alquileno tiene de 2 a 5, preferiblemente 2 ó 3, átomos de carbono, que tienen una funcionalidad de 2 o más, preferiblemente de 2 a 6, y un peso molecular de 200 o más, preferiblemente de 200 a 6000.
- 45 En una realización particular, el poliéter es un poli(óxido de alquileno) poliol en el que la unidad de alquileno tiene 2 ó 3 átomos de carbono, tiene una funcionalidad de 2 a 6 y un peso molecular de 200 a 6000. Preferiblemente, el poliéter es un poli(óxido de alquileno) poliol en el que la unidad de alquileno tiene 2 ó 3 átomos de carbono, tiene una funcionalidad de 3 y un peso molecular de 3000 a 4000.
- 50 En una realización particular, el poliéter poliol se obtiene polimerizando óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos con un alcohol seleccionado de propilenglicol, glicerina, pentaeritritol y sorbitol. Preferiblemente, dicho poliéter poliol tiene un peso molecular de 200 a 6000.
- 55 En una realización particular, el poliéter poliol se obtiene polimerizando óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos con glicerol y tiene un peso molecular de 3000 a 4000.
- 60 En otra realización, el adhesivo de la invención comprende del 50 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso; del 30 al 40% en peso de al menos una resina adherente, preferiblemente de una resina de colofonia o un derivado de la misma tal como una resina de éster de colofonia hidrogenada; y del 0,1 al 10% en peso de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso; y ningún plastificante.
- 65 En otra realización, el adhesivo de la invención comprende del 50 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso; del 30 al 40% en peso de al menos una resina adherente, preferiblemente de una resina de colofonia o un derivado de la misma tal como una resina de éster de colofonia hidrogenada; del 0,1 al 10% en peso de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso; y del 0,5 al 5% en peso de al menos un plastificante, preferiblemente un poliéter poliol.

Aditivos

La composición de adhesivo de la invención puede comprender uno o más aditivos adicionales.

- 5 Preferiblemente, el adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención comprende del 0 al 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, basándose en el peso total de la composición de adhesivo. En una realización particular, comprende del 0,01 al 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, preferiblemente del 0,01 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 2% en peso, incluso más preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso.
- 10 Se conocen bien en la técnica aditivos típicos de adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente. Los ejemplos de estos aditivos incluyen antioxidantes, tales como fenoles impedidos estéricamente, fosfitos, tioéteres o tioésteres; estabilizantes; agentes antideslizantes, tales como derivados de amida; colorantes, tales como dióxido de titanio; cargas, tales como talco, arcilla y carbonato de calcio.
- 15 En una realización particular, la composición de la invención comprende del 0 al 5% en peso de al menos un antioxidante, basándose en el peso total de la composición de adhesivo. En una realización particular, comprende del 0,01 al 5% en peso de al menos un antioxidante, preferiblemente del 0,01 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,05 al 2% en peso, incluso más preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso.
- 20 En una realización, el al menos un antioxidante se selecciona de fenoles impedidos estéricamente, fosfitos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, es una mezcla de un fenol impedido estéricamente y un fosfito.
- Se conocen bien en la técnica fenoles impedidos estéricamente y se refieren a compuestos fenólicos que contienen radicales voluminosos estéricamente, tales como terc-butilo, en proximidad estrecha al grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, pueden caracterizarse por compuestos fenólicos sustituidos con grupos terc-butilo en al menos una de las posiciones orto en relación con el grupo hidroxilo fenólico. En una realización particular, el fenol impedido estéricamente tiene grupos terc-butilo en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo. Los fenoles impedidos representativos incluyen tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 4,4'-metilbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-hidroxí-3,5-di-terc-butil-fenoxi)-1,3,5-triazina, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo y hexa-(3,3,5-di-terc-butil-4-hidroxí-fenil)propionato de sorbitol.
- 30 En una realización particular, los fosfitos son fosfitos sustituidos aromáticamente, preferiblemente fosfitos de trifenilo sustituidos o no sustituidos. Los ejemplos de estos fosfitos incluyen fosfito de trifenilo, fosfito de trisnailfenilo y fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo).
- 35 En una realización particular, la composición de la invención comprende del 0,05 al 0,5% en peso de al menos un antioxidante seleccionado de fenoles impedidos estéricamente, fosfitos sustituidos aromáticamente y mezclas de los mismos. En una realización, el antioxidante es una mezcla de un fenol impedido estéricamente y un fosfito sustituido aromáticamente, por ejemplo una mezcla de tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol y fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo).
- 40 En otra realización, el adhesivo de la invención comprende del 50 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso; del 30 al 40% en peso de al menos una resina adherente, preferiblemente de una resina de colofonia o un derivado de la misma tal como una resina de éster de colofonia hidrogenada; del 0,1 al 10% en peso de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso; y ningún plastificante; y del 0 al 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso de al menos un antioxidante.
- 50 En otra realización, el adhesivo de la invención comprende del 50 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso, preferiblemente en el intervalo del 30 al 70% en peso; del 30 al 40% en peso de al menos una resina adherente, preferiblemente de una resina de colofonia o un derivado de la misma tal como una resina de éster de colofonia hidrogenada; del 0,1 al 10% en peso de copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso; del 0,5 al 5% en peso de al menos un plastificante, preferiblemente un poliéter poliol; y del 0 al 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, preferiblemente del 0,05 al 0,5% en peso de al menos un antioxidante.

Procedimiento de fabricación

El adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención puede prepararse por medios convencionales, por ejemplo, mezclando los componentes de la composición de adhesivo. En una realización, el mezclado de los componentes para dar una masa fundida homogénea tiene lugar a una temperatura desde 100 hasta 200°C, preferiblemente desde 105 hasta 180°C. Este procedimiento puede llevarse a cabo en un extrusor.

Usos de los adhesivos de fusión en caliente

- 5 La invención proporciona además el uso de los adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente de la invención para unir sustratos. El adhesivo de la invención puede desprenderse de nuevo de las superficies de los sustratos. Preferiblemente, el adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente de la invención se usa para unir de manera reversible dos sustratos.
- 10 Los adhesivos de fusión en caliente de la invención pueden usarse para unir un amplio espectro de diferentes sustratos sólidos. Estos sustratos pueden ser flexibles o, alternativamente, rígidos. Preferiblemente, uno de los sustratos que van a unirse es fino y flexible, en forma más particularmente de películas, películas multicapa, papel o construcciones multicapa a partir de papel y películas de polímero.
- 15 Los adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente según la invención pueden usarse para unir sustratos tales como vidrio, papel recubierto o no recubierto, envases de cartón y plásticos, tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN), polipropileno (PP) y polietileno (PE), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poliestireno (PS). Pueden pegarse entonces sustratos flexibles delgados tales como películas, películas multicapa o papel a tales sustratos sólidos.
- 20 La composición de adhesivo de la invención se usa preferiblemente para unir sustratos de plástico, particularmente sustratos hechos de polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) o celofán.
- 25 En una realización particular, el adhesivo de la invención se usa para la unión reversible de dos sustratos flexibles. La invención proporciona además los sustratos unidos, preferiblemente unidos de manera reversible, que comprenden el adhesivo de fusión en caliente de la invención.
- 30 En una realización, el adhesivo de la invención se usa en la fabricación de envases o partes de envases tales como tapas, bandejas, recipientes, bolsitas, envases de tipo "flow-pack" o blísteres para alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos así como aplicaciones industriales. En una realización particular, el adhesivo de la invención se usa en la fabricación de envases resellables o partes de envases resellables para productos alimenticios.
- 35 La invención se refiere también a los envases o partes de envases, tales como tapas, bandejas, recipientes, bolsas, bolsitas, envases "flow pack" o blísteres, que comprenden el adhesivo de la invención.
- 40 Los envases resellables comprenden generalmente un recipiente (por ejemplo una bandeja) al que se le suelda una estructura de película multicapa. Esta película multicapa comprende una capa de soldadura (hecha generalmente de una poliolefina, tal como polietileno o polipropileno), una capa de adhesivo y varias capas superiores (generalmente hechas de PET, EVOH, PA, OPA, OPP, etc., y combinaciones de los mismos), con una capa de adhesivo compatibilizante entre estas capas cuando sea necesario, dando lugar por tanto a una película de 3 ó 5, 7, 9 u 11 capas, respectivamente.
- 45 Por tanto, en otro aspecto, la invención se refiere a una película multicapa que comprende el adhesivo de la invención, así como al uso de dicha película multicapa para unir sustratos. En una realización particular, es una película de 3 capas, por ejemplo una película que comprende (a) una capa de poliolefina (por ejemplo PE o PP), (b) una capa intermedia que comprende la composición de adhesivo de la invención y (c) una capa externa de polímero, preferiblemente una poliolefina (por ejemplo PE o PP). En otra realización, es una película de 5 capas, por ejemplo (a) una película que comprende una capa de poliolefina (por ejemplo PE o PP), (b) una capa intermedia que comprende la composición de adhesivo de la invención, (c) una capa de EVOH, (d) una capa de adhesivo compatibilizante y (e) una capa externa de polímero, preferiblemente PE o PP. En otra realización, la película multicapa es una película de 7, 9 u 11 capas.
- 50 Estas estructuras de película multicapa pueden obtenerse por medios convencionales.
- 55 En otro aspecto, la invención se refiere a un envase resellable, o partes de un envase resellable, que comprende la composición de adhesivo o la película multicapa según la invención.
- 60 En una realización particular, el envase resellable o partes de un envase resellable se seleccionan de una bandeja, un recipiente, una bolsa, una bolsita, una tapa y un blíster.
- Los siguientes ejemplos ilustran simplemente la invención. Los expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que pueden realizarse sin alterar el funcionamiento de la invención.

65 **EJEMPLOS**

A. Materiales.

Se usaron los siguientes materiales de partida para preparar las composiciones de la invención:

- 5
- Copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno: Solprene® 4318 (Dynasol).
 - Copolímero de etileno-acetato de vinilo: Alcludia® PA470 (Repsol Química)
 - Resinas fijadoras: Foralyn™ 90 (Eastman Chemical Company) y Escorez 5600 (Exxon).
 - Plastificantes: aceite M70 (Repsol) y Alcupol® C4811 (Repsol Química).
 - Antioxidante: Irgafos 168/Irganox 1010 (BASF).

- 10 La composición de cada muestra se indica en la tabla II.

B. Preparación de los adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente.

- 15 Se prepararon las formulaciones en un extrusor de doble husillo que tenía L/D 25 y Φ 16 mm. Se alimentó una mezcla física de los componentes de la formulación al extrusor a través de un alimentador principal. Los parámetros de extrusión para cada muestra se indican en la tabla I.

Tabla I

Muestra	Perfil de temperatura (°C)	P (bar)	Velocidad de husillo (rpm)	Par motor (%)	Velocidad de flujo (%)
Ej. 1	180-180-180-180-180-180	1	150	30	15
Ej. 2	105-120-115-115-115-115	1	150	35	11
Ej. 3	115-115-115-115-120-105	-	150	29	13
Ej. 4	115-115-115-115-120-105	-	150	17	6
Ej. 5	180-180-180-180-180-180	1	150	30	15
Ej. 6	180-180-180-180-180-180	1	150	30	15
Ej. 7	150-150-150-150-150-150	1	150	24	15
Ej. 8	170-170-170-170-170-170	1	150	30	15
Ej. 9	105-115-115-120-140-100	2	150	41	17
Ej. 10	120-125-125-140-160-120	7	150	34	17

C. Propiedades de los adhesivos de fusión en caliente

- Una técnica bien conocida para determinar la pegajosidad de un adhesivo es el criterio de Dahlquist que considera que el módulo de almacenamiento G' del adhesivo debe ser inferior a $3 \cdot 10^5$ Pa. Éste es el módulo máximo que debe tener un adhesivo para que pueda mojar la superficie y producir contacto molecular con el fin de formar uniones físicas entre el adhesivo y el sustrato (Adhesion Science and Engineering volumen 2. The Mechanics of Adhesion Surfaces, Chemistry and Applications; S. S. Heddleson, D.D. Hamann, D.R. Lineback. Cereal Chem. 1993, 70 (6) 774). Como alternativa al módulo, la medición de la complianza de creep $J(t)$ resulta más exacta. La complianza de creep $J(t)$ se define como el cambio en la deformación en función del tiempo, durante el que se aplica una tensión constante. La complianza de creep tiene una relación inversa con el módulo de almacenamiento G' y el criterio de Dahlquist establece que un material se considera pegajoso si $J(t)$ es mayor de 3×10^{-6} Pa⁻¹ durante un tiempo de contacto de 1 segundo en el ensayo de torsión.

- Se realizaron mediciones de la complianza de fluencia en un reómetro dinámico de deformación controlada TA-ARES 3 (0,5%) en condiciones isotérmicas a 40°C como función de la frecuencia en el intervalo de 0,01 a 15 Hz. La geometría usada era platos paralelos, con un diámetro de 25 mm y una distancia entre platos de 1,8 mm. Los resultados de estas mediciones se exponen en la tabla II.

Tabla II

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5 (comp)	Ej. 6 (comp)	Ej. 7 (comp)	Ej. 8 (comp)	Ej. 9 (comp)	Ej. 10 (comp)
Componentes (% en peso) ^{1,2}										
SBS (S-4318)	10	10	10	10		40	30	20	40	60
EVA (PA470)	50	50	50	50	60	40	60	40	20	
Escorez E5600		10								
Foralyn 90	40	30	35	35	40	20	10	40	40	40
Aceite Kristol M70			5							
Poliol C4811				5						

Propiedades										
Criterio de Dahlquist	2,3	3,4	5,2	2,7	1,2	1,7	3,7	9,6	5,9	9,0
J (t) (MPa ⁻¹)	E-05	E-05	E-05	E-05	E-05	E-06	E-06	E-06	E-06	E-06

¹ Basándose en el peso total de copolímero de SBS + copolímero EVA + resina adherente + plastificante.

² Todas las composiciones contienen el 0,1% en peso del antioxidante I-168/I-1010, basándose en el peso total de la composición.

- 5 Tal como se muestra en la tabla II, las composiciones de adhesivo de la invención presentan muy buenos niveles de adhesión ($>10^{-5}$). En cambio, composiciones con bajas cantidades de copolímero EVA (véanse los ejemplos comparativos 6, 8-10) o con bajas cantidades de resina adherente (véanse los ejemplos comparativos 6-7) tienen escasos niveles de adhesión según el criterio de Dahlquist.
- 10 Se observó mejor pegajosidad para formulaciones que comprenden bajas cantidades de copolímero de SBS (Ej. 1-2) en comparación con las que no tienen copolímero de SBS (Ej. 5 Comparativo). También mejoró la pegajosidad mediante la adición de plastificantes (Ej. 1-2 frente a Ej. 3-4).

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente que comprende:
 - a) del 45 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un contenido en acetato de vinilo de al menos el 30% en peso;
 - b) del 30 al 45% en peso de al menos una resina adherente;
 - c) del 0,1 al 10% en peso de al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno;
 - d) del 0 al 5% en peso de al menos un plastificante; y
 - e) opcionalmente, uno o más aditivos adicionales;en el que la suma es igual al 100%.
2. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según la reivindicación 1, que comprende del 0,1 al 5% en peso de al menos un plastificante.
3. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquier reivindicación anterior, en el que el copolímero de etileno-acetato de vinilo tiene un contenido en acetato de vinilo en el intervalo del 30 al 90% en peso.
4. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquier reivindicación anterior, que comprende del 45 al 65% en peso de al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que tiene un contenido en acetato de vinilo en el intervalo del 40 al 90% en peso, y del 0,1 al 10% en peso de al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno.
5. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquier reivindicación anterior, que comprende del 0,1 al 10% en peso de al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno y del 0,1 al 5% en peso de al menos un plastificante.
6. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquier reivindicación anterior, en el que la resina adherente se selecciona de resinas de colofonia, resinas de éster de colofonia, resinas de colofonia parcial o completamente hidrogenadas, resinas de colofonia desproporcionadas, resinas de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenadas, resinas de éster de colofonia desproporcionadas; resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas, derivados de las mismas, y resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas parcial o completamente hidrogenadas; resinas de terpeno, polímeros y copolímeros de terpeno, resinas de terpeno modificadas con fenol y derivados hidrogenados de las mismas.
7. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según la reivindicación 6, en el que la resina adherente se selecciona de resinas de colofonia, resinas de éster de colofonia, resinas de colofonia parcial o completamente hidrogenadas y resinas de éster de colofonia parcial o completamente hidrogenadas.
8. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquier reivindicación anterior, en el que el plastificante se selecciona de aceites blancos medicinales, aceites minerales, aceites vegetales o animales; ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, tales como adipatos, sebacatos, ftalatos, citratos, benzoatos, melitatos y sulfonatos aromáticos; alcoholes, glicoles o polioles, incluyendo poliéter polioles y poliéster polioles; y mezclas de los mismos.
9. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según la reivindicación 8, en el que el plastificante se selecciona de alquildioles C₂-C₁₀, polialquilenglicoles y polialquilenpolioles.
10. Adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquier reivindicación anterior, en el que los aditivos se seleccionan de antioxidantes, agentes antideslizantes, cargas, estabilizantes y colorantes.
11. Película multicapa que comprende un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Uso de un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o película multicapa según la reivindicación 11 para unir sustratos.
13. Uso según la reivindicación 12, en el que se unen dos sustratos uno con otro de manera reversible.
14. Envase resellable que comprende un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o una película multicapa según la reivindicación 11.