

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 498**

51 Int. Cl.:

C09J 153/00 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

B65D 21/02 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015** **PCT/US2015/066479**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016** **WO16100725**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015** **E 15826234 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020** **EP 3234057**

54 Título: **Composición adhesiva termofusible para unir conjuntos embalados de recipientes de plástico**

30 Prioridad:

17.12.2014 US 201462093079 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2021

73 Titular/es:

H. B. FULLER COMPANY (100.0%)
1200 Willow Lake Boulevard P.O. Box 64683
St. Paul, Minnesota 55164-0683, US

72 Inventor/es:

JUERS, STEFAN;
AXER, VERA y
HOLTIN, ULRICH

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 844 498 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

Composición adhesiva termofusible para unir conjuntos embalados de recipientes de plástico

5

Campo de la invención

10 [0001] La presente invención se refiere a una composición adhesiva termofusible que comprende un copolímero en bloque, un plastificante, y una combinación de al menos dos resinas diferentes. La composición adhesiva termofusible según la presente invención es especialmente adecuada para unir recipientes de plástico, tales como botellas de PET, obteniendo conjuntos embalados. De este modo, la presente invención se refiere también al uso de la composición adhesiva termofusible de la invención para unir fardos de recipientes de plástico obteniendo conjuntos embalados. La presente invención se refiere, además, a un conjunto embalado de recipientes que comprende una pluralidad de recipientes de plástico, en donde los recipientes se unen entre sí con una composición adhesiva termofusible según la invención.

Antecedentes de la invención

20 [0002] Las composiciones adhesivas termofusibles son ampliamente conocidas en la técnica. Típicamente, los adhesivos termofusibles del tipo mencionado son sólidos a temperatura ambiente y se aplican a un sustrato cuando se funden, y, a continuación, se sitúan en contacto con un segundo sustrato. El adhesivo se enfría y se endurece para formar una unión entre los sustratos. Típicamente, los adhesivos termofusibles están compuestos por al menos dos componentes: (a) un polímero; y (b) una resina. Opcionalmente, se pueden utilizar, además, diversas cantidades de cera y plastificante. El polímero proporciona a la formulación sus características de resistencia y adhesivas. Típicamente, se usa un polímero termoplástico. El polímero termoplástico se puede seleccionar de entre homopolímeros, copolímeros (por ejemplo, interpolímeros) o copolímeros en bloque. La resina permite que el polímero termoplástico sea más adhesivo al mejorar la humectación durante la aplicación. Se adicionan resinas para conferir pegajosidad al adhesivo y también para reducir la viscosidad. La pegajosidad se requiere en la mayoría de formulaciones adhesivas con el fin de permitir una unión adecuada de los artículos antes de la solidificación del adhesivo termofusible. Una de las funciones del componente de cera es reducir la viscosidad del adhesivo termofusible. Una viscosidad baja ayuda a reducir las temperaturas de aplicación, a proporcionar un procesamiento más limpio, y también a una buena humedad fuera de los sustratos. Además, una viscosidad baja permite una licuefacción del adhesivo termofusible. Adicionalmente, debido a la presencia del componente de cera, el adhesivo termofusible cristaliza rápidamente lo cual ayuda a que el material se endurezca o fragüe de manera rápida. De este modo, el componente de cera también controla el tiempo abierto y la velocidad de fraguado del sistema. El plastificante ayuda también a reducir la viscosidad y se puede usar, adicionalmente, para comunicar propiedades de pegajosidad permanente al adhesivo termofusible.

40 [0003] Se conoce en la técnica el uso de adhesivos termofusibles para unir recipientes obteniendo conjuntos embalados. Por ejemplo, los documentos WO 2013/004340 y WO 2013/004337 describen métodos para producir conjuntos embalados de recipientes uniendo estos últimos entre sí con el uso de un adhesivo tal como un adhesivo termofusible. Uniendo directamente recipientes, tales como botellas, con el uso de un adhesivo, puede evitarse el despilfarro resultado de la envoltura contráctil de los conjuntos embalados de botellas con películas de LDPE. Esto hace también que se ahorren cantidades considerables de energía ya que, por ejemplo, una envoltura contráctil implica mover paquetes de seis unidades a través de un túnel de calentamiento que usa grandes cantidades de energía. Además, son posibles una menor extensión de la línea de embalaje y mayores velocidades de esta última. Se mejora también el aspecto visual de los paquetes de seis unidades, ya que se evitan pliegues no deseables en la envoltura contráctil. Esta mejora del aspecto es altamente deseable, ya que las compañías de llenado de bebidas tienen en consideración el aspecto de su producto envasado. En general, puede evitarse cualquier envasado secundario de conjuntos embalados de recipientes, tales como cajas o estuches de cartón, fundas, anillos de plástico, etcétera.

55 [0004] El documento EP 0 302 394 da a conocer composiciones adhesivas termofusibles reciclables adecuadas para la unión de plásticos que se pueden preparar a partir de copolímeros tribloque de estireno-etileno-butileno-estireno y/o dibloque de estireno-etileno-butileno, y a las que se dota de pegajosidad con al menos una resina hidrogenada basada en alfa-metil estireno, vinil tolueno, estireno, cumarona-indeno, dicitlopentadieno o mezclas de los mismos, que contienen, opcionalmente, pequeñas cantidades de aceite mineral blanco o un diluyente similar.

60 [0005] El documento US 2008/306214 se refiere a una composición adhesiva termofusible, que comprende una mezcla de componentes que incluyen de aproximadamente un 1% a aproximadamente un 20% en peso de un copolímero en bloque aleatorio de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS); de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 70% en peso de una primera resina de bloques centrales comunicadora de pegajosidad que tiene un punto de reblandecimiento de al menos aproximadamente 85° C; de aproximadamente un 0 a un 65% de una segunda resina de bloques centrales comunicadora de pegajosidad; de aproximadamente un 5% a aproximadamente un

60% en peso de un plastificante; de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 20% en peso de una resina de bloques terminales de refuerzo que tiene un punto de reblandecimiento igual o superior a 115° C; y de aproximadamente un 0.1% a aproximadamente un 5% de un estabilizante; en donde los componentes hacen un total del 100% en peso de la composición, y la viscosidad de la composición es igual o inferior a aproximadamente 20,000 mPa.s a 160° C.

[0006] El documento US 2015/197671 describe un conjunto embalado de recipientes que comprende una pluralidad de recipientes, en donde los recipientes se unen entre sí con una composición adhesiva termofusible espumada.

[0007] No obstante, cuando se usa un adhesivo, tal como un adhesivo termofusible, para unir directamente recipientes entre sí, es necesario proporcionar, por un lado, una unión fiable entre los recipientes. Por otro lado, se requiere también garantizar una separación fácil de los recipientes de manera que pueda separarse un recipiente individual con respecto al conjunto embalado. En general, puede proporcionarse una unión fiable usando una mayor fuerza adhesiva, es decir, una unión más resistente. Por contraposición, puede garantizarse una separación fácil aplicando una fuerza adhesiva menor. Por lo tanto, proporcionar simultáneamente una unión fiable y una separación fácil representa objetivos en conflicto.

[0008] Los recipientes se pueden realizar a partir de una variedad de materiales. Por lo tanto, una composición adhesiva termofusible usada para unir recipientes debe seleccionarse específicamente para unir de forma fiable un material dado.

[0009] Para realizar recipiente se usan diversos plásticos que podrían beneficiarse de la agrupación adhesiva en fardos. Los plásticos posibles incluyen, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), otros poliésteres, polietileno (por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE)), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policarbonato. Los inventores prevén también que los adhesivos termofusibles de esta invención podrían ser útiles para agrupar en fardos recipientes basados de manera parcial o total en polímeros de origen biológico y/o biodegradables, tales como, por ejemplo, ácido poli-láctico (PLA)

[0010] Los adhesivos de esta invención son particularmente útiles para unir PET. El tereftalato de polietileno (PET) es un polímero termoplástico que tiene excelentes propiedades de barrera antihumedad. Por lo tanto, el PET se usa ampliamente para realizar recipientes para, por ejemplo, líquidos, tales como bebidas, o alimentos. Además, el PET se puede reciclar fácilmente.

[0011] De este modo, existe una necesidad en la técnica de adhesivos termofusibles para unir de manera fiable recipientes de plástico entre sí obteniendo conjuntos embalados, aunque, al mismo tiempo, que sean fácilmente separables unos con respecto a otros. Es además deseable que dichos adhesivos termofusibles sean eliminables (es decir, que se puedan retirar limpiamente del recipiente, sin dejar ningún residuo de adhesivo detrás) después de su uso, por ejemplo, durante el reciclaje.

Sumario de la invención

[0012] El objetivo de la presente invención es satisfacer las necesidades anteriores. En particular, es un objetivo de la presente invención la provisión de una composición adhesiva termofusible adecuada especialmente para unir recipientes de plástico (por ejemplo, PET) obteniendo conjuntos embalados.

[0013] La presente invención se refiere a una composición adhesiva termofusible, que comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible:

- a) más de un 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
- b) de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 50 por ciento en peso de por lo menos un plastificante;
- c) de aproximadamente un 18 a menos de aproximadamente un 55 por ciento en peso de una combinación de por lo menos dos resinas diferentes, en donde las por lo menos dos resinas diferentes de la composición adhesiva termofusible comprenden por lo menos una resina de hidrocarburos aromáticos y por lo menos una resina de hidrocarburos alifáticos, y en donde la relación en peso de resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es de 3:1 a 1:3; y
- d) opcionalmente hasta un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera.

[0014] Por ejemplo, la composición adhesiva termofusible de la invención comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible, de más de un 25 a aproximadamente un 50 por ciento en peso del por lo menos un copolímero en bloque. Preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque está comprendido, en la composición adhesiva termofusible de la invención, en una cantidad de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 40 por ciento en peso, más preferentemente de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 34 por ciento en peso, e, incluso más preferentemente, de aproximadamente un 26 a aproximadamente un 32 por ciento en peso.

- 5 **[0015]** En combinación con lo anterior o de manera independiente con respecto a ello, la composición adhesiva termofusible de la invención comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible, de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 40 por ciento en peso del por lo menos un plastificante. Preferentemente, el por lo menos un plastificante está comprendido en la composición termofusible de la invención en una cantidad de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 38 por ciento en peso, de aproximadamente un 27 a aproximadamente un 45 por ciento en peso, de manera más preferente de aproximadamente un 29 a aproximadamente un 37 por ciento en peso, e, incluso más preferentemente, de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 35 por ciento en peso.
- 10 **[0016]** En combinación con lo anterior o de manera independiente con respecto a ello, la composición adhesiva termofusible de la invención comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible, de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de la combinación de por lo menos dos resinas diferentes. Preferentemente, la combinación de por lo menos dos resinas está comprendida en la composición termofusible de la invención en una cantidad de aproximadamente un 26 a aproximadamente un 40 por ciento en peso, de aproximadamente un 27 a aproximadamente un 38 por ciento en peso, de manera más preferente de aproximadamente un 29 a aproximadamente un 37 por ciento en peso.
- 15 **[0017]** El adhesivo termofusible de la invención también puede comprender una cera, aunque la cera es un componente opcional del adhesivo termofusible según la presente invención. En algunas realizaciones, la composición adhesiva termofusible de la invención comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible, de un 0 a aproximadamente un 9 por ciento en peso de por lo menos una cera. En realizaciones preferidas, la por lo menos una cera se puede incluir en la composición termofusible de la invención en una cantidad de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 8 por ciento en peso, tal como de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 8 por ciento en peso.
- 20 **[0018]** El por lo menos un copolímero en bloque tiene, preferentemente, por lo menos un bloque A que incluye un compuesto vinil aromático, y por lo menos un bloque B que incluye un dieno conjugado deshidrogenado o hidrogenado elastomérico y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque es un bloque A-B lineal, un bloque A-B-A lineal, un multi-bloque A-(B-A)_n-B lineal, y un bloque (A-B)_n-Y radial en donde Y es un compuesto multivalente y n es un entero de por lo menos 3, un copolímero tetrabloque A-B-A-B lineal o pentabloque A-B-A-B-A lineal. Son también adecuadas las versiones funcionalizadas o con injerto de los copolímeros en bloque anteriores, por ejemplo, injertados con anhídrido maleico.
- 25 **[0019]** El por lo menos un copolímero en bloque se selecciona, preferentemente, de entre al menos uno de un copolímero en bloque estirénico dibloque, o un copolímero en bloque estirénico tribloque. Más preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque se selecciona de entre un copolímero en bloque estireno tribloque. Todavía en otras realizaciones preferidas, el por lo menos un copolímero en bloque se selecciona de un estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), un estireno-butadieno-estireno (SBS), un estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), y un copolímero en bloque de estireno-etileno-etileno/propileno-estireno, y, de la forma más preferente, es SEBS.
- 30 **[0020]** Se prefiere además que el por lo menos un copolímero en bloque tenga un contenido de estireno de aproximadamente un 13 a aproximadamente un 50 por ciento en peso, de manera preferente de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 40 por ciento en peso, de manera más preferente de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 35 por ciento en peso.
- 35 **[0021]** En algunas realizaciones, no se prefieren copolímeros dibloque. De este modo, en una de las realizaciones, el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido dibloque de un 30 por ciento en peso o inferior. Preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido dibloque de un 20 por ciento en peso o inferior, más preferentemente un 10 por ciento en peso o inferior. Más preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque no comprende dibloque.
- 40 **[0022]** El por lo menos un plastificante puede ser un aceite mineral. Preferentemente, el por lo menos un plastificante es un aceite mineral parafínico o nafténico, incluso más preferentemente un aceite mineral parafínico.
- 45 **[0023]** Las por lo menos dos resinas diferentes tienen preferentemente, ambas, un punto de reblandecimiento anillo y bola de por lo menos aproximadamente 75 °C. Preferentemente, las por lo menos dos resinas diferentes tienen, ambas, un punto de reblandecimiento anillo y bola de por lo menos aproximadamente 100 °C, más preferentemente por lo menos aproximadamente 110 °C, todavía de manera más preferente por lo menos aproximadamente 115 °C. Con la mayor preferencia, las por lo menos dos resinas diferentes tienen, ambas, un punto de reblandecimiento anillo y bola de por lo menos aproximadamente 118 °C.
- 50 **[0024]** Según la invención, la combinación de por lo menos dos resinas diferentes comprende por lo menos una resina de hidrocarburos aromáticos y por lo menos una resina de hidrocarburos alifáticos, en donde la relación en peso de
- 55
- 60

resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es de 3:1 a 1:3. Preferentemente, la relación en peso de resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es de 2:1 a 1:2, más preferentemente es de 1.5:1 a 1:1.5, todavía más preferentemente de 1.2:1 a 1:1.2.

5 **[0025]** La resina de hidrocarburos alifáticos, en algunas realizaciones, se puede seleccionar de resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, resinas de hidrocarburos hidrogenados, terpenos, terpenos modificados y versiones hidrogenadas de los mismos; colofonias naturales, colofonias modificadas, ésteres de colofonia y versiones hidrogenadas de los mismos; y combinaciones de los mismos. Preferentemente, la resina de hidrocarburos alifáticos es una resina de hidrocarburos hidrogenados, tal como resina de hidrocarburos de dicitopentadieno hidrogenados. En
10 alguna realización, la resina de hidrocarburos alifáticos puede incluir cantidades pequeñas de monómeros vinílicos aromáticos en una cantidad de hasta un 15%.

[0026] La resina de hidrocarburos aromáticos se obtiene a partir de monómeros vinílicos aromáticos. Las resinas de hidrocarburos aromáticos pueden tener un contenido aromático superior al 50 por ciento en peso, o un contenido aromático incluso superior al 60 por ciento en peso. En algunas realizaciones, la resina de hidrocarburos aromáticos comprende monómeros seleccionados del grupo consistente en estireno, alfa metil estireno, vinil tolueno e indeno.

[0027] La cera opcional se puede seleccionar, por ejemplo, a partir de ceras parafinicas, ceras microcristalinas, ceras Fischer-Tropsch, ceras con alto punto de fusión (HMP) sintéticas, cera de polietileno, cera de polipropileno. Preferentemente, la cera, en caso de que esté presente, se selecciona del grupo consistente en una microcera y una
20 cera Fischer-Tropsch y versiones con injerto o funcionalizadas de las mismas.

[0028] La composición adhesiva termofusible según la presente invención también puede comprender aditivos convencionales. Por ejemplo, la composición adhesiva termofusible puede comprender por lo menos un aditivo seleccionado de antioxidantes, aditivos antibloqueo (por ejemplo, un recubrimiento de coextrusión, una película de envasado o agentes antiadherentes, etcétera), pigmentos, aditivos modificadores de reología (por ejemplo, sílice ahumada), promotores de la adherencia y sustancias de carga (por ejemplo, arcilla, talco o carbonatos).

[0029] La composición adhesiva termofusible según la presente invención puede tener, preferentemente, una viscosidad Brookfield a una temperatura de 175 °C (husillo 27, velocidad del husillo de 20 rpm), en el intervalo de aproximadamente 2,000 a aproximadamente 15,000 cps. En algunas realizaciones, la composición adhesiva termofusible tiene una viscosidad Brookfield a una temperatura de 175 °C en el intervalo de aproximadamente 4,000 a aproximadamente 12,000 mPa·s, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5,000 a aproximadamente 10,000 cps.

[0030] En la composición adhesiva termofusible según la invención, la suma de componentes a), b), c) y d) equivale preferentemente a por lo menos un 90 por ciento en peso. Más preferentemente, la suma de componentes a), b), c) y d) equivale a por lo menos un 95 por ciento en peso de la composición adhesiva total.

[0031] Además, la presente invención se refiere al uso de la composición adhesiva termofusible anterior para unir fardos de recipientes de plástico, tales como botellas, obteniendo conjuntos embalados. En algunas realizaciones, la composición adhesiva termofusible se aplica directamente en los recipientes de plástico.

[0032] Además, la presente invención proporciona un conjunto embalado de recipientes que comprende una pluralidad de recipientes de plástico, en donde los recipientes se unen entre sí con una composición adhesiva termofusible según se ha definido anteriormente.

[0033] Los posibles plásticos en relación con usos o conjuntos embalados de recipientes de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), otros poliésteres, polietileno (por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE)), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y policarbonato. Otros posibles plásticos incluyen materiales basados de manera parcial o total en polímeros de origen biológico y/o biodegradables, tales como, por ejemplo, ácido poliláctico (PLA). En una realización preferida, los recipientes están realizados con PET.

[0034] La composición adhesiva termofusible de la presente invención presenta una combinación de propiedades mejoradas, que incluyen viscosidad e inalterabilidad del color/estabilidad del color excelentes, particularmente a temperaturas elevadas; alta resistencia cohesiva, pegajosidad superficial de baja a inexistente, adherencia mejorada a sustratos plásticos al tiempo que se puede separar fácilmente, particularmente para recipientes, tales como botellas realizadas con PET.

[0035] Además, el adhesivo termofusible de la presente invención es particularmente adecuado y está diseñado para formar, por ejemplo, un paquete de seis unidades de botellas de plástico pegando directamente las botellas entre sí con el adhesivo termofusible en lugar de aplicarles una envoltura contráctil.

[0036] La composición adhesiva termofusible de la invención tiene una combinación única de buena resistencia a baja temperatura (para la refrigeración) y a alta temperatura (para su transporte), lo cual se requiere, especialmente, para la

5 unión de conjuntos embalados de botellas de plástico para bebidas. Por ejemplo, los conjuntos embalados o fardos de botellas de plástico unidas entre sí con el adhesivo de la invención pueden permanecer unidos cuando se exponen a agua condensada de la superficie de la botella. Además, los adhesivos de la invención presentan propiedades de cohesión bien equilibradas que permiten que las botellas de plástico sean extraídas por el consumidor cuando se consumen las bebidas.

Descripción detallada de la invención

10 **[0037]** En general, los adhesivos termofusibles son composiciones termoplásticas según se define en la presente que se aplican en forma fundida o fluida. Para muchas aplicaciones, se utilizan adhesivos termofusibles para unir dos o más sustratos mientras el adhesivo está suficientemente fundido. En otros casos, el adhesivo se puede aplicar a un único sustrato y se enfría. Posteriormente, el adhesivo se une a un segundo sustrato o superficie con reactivación térmica. A efectos de la invención, "adhesivo termofusible" se refiere a todas estas composiciones adhesivas.

15 **[0038]** En el contexto de la presente invención se usan las siguientes abreviaturas y definiciones.

[0039] El artículo indefinido "un" o "una" significa una o más de las especies designadas por el término que sucede a dicho artículo. Por ejemplo, "una forma en partículas" abarca una o más formas en partículas.

20 **[0040]** El término "aproximadamente" en el contexto de la presente solicitud significa un valor dentro del 15% ($\pm 15\%$) del valor mencionado inmediatamente después del término "aproximadamente", incluidos cualquier valor numérico dentro de este intervalo, el valor igual al límite superior (es decir, $+15\%$) y el valor igual al límite inferior (es decir, -15%) de este intervalo. Por ejemplo, la expresión "aproximadamente 100" abarca cualquier valor numérico que esté entre 85 y 115, incluidos 85 y 115 (con la excepción de "aproximadamente un 100%", que siempre tiene un límite superior de 100%). Otra excepción es la expresión "aproximadamente 0" ó "aproximadamente un 0%", que tiene siempre un límite inferior de 0 ó 0%). En un aspecto preferido, "aproximadamente" significa $\pm 10\%$, todavía más preferentemente $\pm 5\%$, todavía más preferentemente $\pm 1\%$ ó inferior al $\pm 1\%$.

30 **[0041]** La cantidad de un componente específico que se incluye en la composición adhesiva termofusible se puede definir como el peso por porcentaje en peso según se define con la siguiente relación: $\% \text{ peso} = (\text{g de componente específico}) / (\text{g de composición que comprende componentes específicos})$. Por ejemplo, cuando se usan 2.5 g de cera en 100 g de un adhesivo termofusible, esto da como resultado una relación de 2.5% peso (2.5/100 de cera).

35 **[0042]** A efectos de la presente invención, el término "masa termofusible" o "composición termofusible" se refiere a un producto exento de disolventes que es sustancialmente sólido a temperatura ambiente, por ejemplo, a una temperatura entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 25 °C. Cuando se calienta, la masa termofusible se hace pegajosa y preferentemente líquida (se funde) y puede aplicarse, por ejemplo a un sustrato para proporcionar una superficie adhesiva.

40 **[0043]** A continuación se describen otros detalles de la presente invención.

Copolímero en bloque

45 **[0044]** Un copolímero en bloque es un componente esencial del adhesivo termofusible de la presente invención. Los copolímeros en bloque adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que tienen por lo menos un bloque A que incluye un compuesto vinil aromático y por lo menos un bloque B que incluye un dieno conjugado elastomérico, incluidos dienos conjugados deshidrogenados o hidrogenados, y combinaciones o versiones funcionalizadas o con injerto (por ejemplo, injertadas con anhídrido maleico) de los mismos. Los bloques A y los bloques B se pueden unir entre sí según cualquier manera de unión de tal modo que el copolímero resultante sea aleatorio, en 50 bloque, de cadena lineal, ramificado, radial, de gradiente, o una combinación de los mismos. El copolímero en bloque puede presentar cualquier forma incluidos, por ejemplo, bloque A-B lineal, bloque A-B-A lineal, multibloque A-(B-A)_n-B lineal y bloque (A-B)_n-Y radial donde Y es un compuesto multivalente y n es un entero de por lo menos 3, copolímero tetrabloque, por ejemplo, A-B-A-B, y copolímeros pentabloque que tengan una estructura de A-B-A-B-A.

55 **[0045]** El por lo menos un copolímero en bloque puede incluir mezclas de por lo menos dos copolímeros en bloque diferentes. Cuando la composición adhesiva incluye una mezcla de por lo menos dos copolímeros en bloque diferentes, las propiedades mencionadas en la presente (por ejemplo, contenido de estireno, contenido dibloque, etcétera) tienen en cuenta la totalidad de los por lo menos dos copolímeros en bloque diferentes. Por ejemplo, si, en la composición adhesiva, se usa más de un copolímero en bloque, el contenido dibloque es el promedio del contenido dibloque de la 60 mezcla de copolímeros en bloque.

[0046] Por ejemplo, el contenido dibloque de una mezcla del 50% en peso de copolímero en bloque A (contenido dibloque = 0) y un 50% en peso de copolímero en bloque B (contenido dibloque = 20) se calcula de la manera siguiente:

$$\text{Contenido dibloque} = 0.5(0\%) + 0.5(20\%) = 0 + 10 = 20\%$$

- 5 **[0047]** En realizaciones preferidas, el por lo menos un copolímero en bloque es un copolímero en bloque dibloque, o un copolímero en bloque tribloque que tiene bloques terminales aromáticos. Más preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque se selecciona de un copolímero en bloque estirénico tribloque con bloques terminales aromáticos.
- 10 **[0048]** En algunas realizaciones, no se prefieren los copolímeros dibloque. De este modo, en otra realización preferida, el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido dibloque del 30 por ciento en peso o inferior. Preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido dibloque del 20 por ciento en peso o inferior, más preferentemente el 10 por ciento en peso o inferior. Más preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque no comprende dibloque.
- 15 **[0049]** Los compuestos vinil aromáticos útiles incluyen, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno o- metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, p-tert-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, difeniletilenos incluidos estilbeno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, viniltolueno (una mezcla de isómeros meta y para de metilestireno), vinilxileno y combinaciones de los mismos. Los dienos conjugados adecuados incluyen, por ejemplo, butadieno (por ejemplo, polibutadieno), isopreno (por ejemplo, poliisopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno y combinaciones de los mismos, y versiones hidrogenadas de los mismos que incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, butileno y combinaciones de los mismos.
- 20 **[0050]** Los copolímeros en bloque útiles incluyen aromático polivinílico en una cantidad de entre aproximadamente el 13% en peso y aproximadamente el 50% en peso, entre aproximadamente el 20% en peso y aproximadamente el 40% en peso, o incluso entre aproximadamente el 25% en peso y aproximadamente el 35% en peso. Los copolímeros en bloque adecuados tienen un índice de fluidez entre aproximadamente 1 g/10 minutos y aproximadamente 100 g/10 minutos, entre aproximadamente 1 g/10 minutos y aproximadamente 50 g/10 minutos, entre aproximadamente 1 g/10 minutos y aproximadamente 20 g /10 minutos, o incluso menos de aproximadamente 20 g/10 minutos según se determina mediante la norma ASTM-D 1238 (230 °C, 5 kg).
- 25 **[0051]** El bloque A también puede incluir una cantidad pequeña (por ejemplo, no superior al 10% en peso sobre la base del peso del bloque A) de una unidad estructural obtenida a partir de monómeros insaturados que no sean los compuestos vinil aromáticos incluidos, por ejemplo, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno, metil vinil éter, metacrilato de metilo, acetato de vinilo y combinaciones de los mismos. El bloque B también puede incluir una cantidad pequeña (por ejemplo, no superior al 10% en peso sobre la base de la cantidad del bloque B) de una unidad estructural obtenida a partir de monómeros insaturados que no sean el dieno conjugado incluidos, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, metil vinil éter, estireno, metacrilato de metilo y combinaciones de los mismos.
- 30 **[0052]** Los copolímeros en bloque útiles incluyen o pueden basarse en, por ejemplo, polímeros aleatorios de estireno-butadieno, copolímeros en bloque de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno multibrazo y repetitivos, copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros en bloque de estireno-isopreno, copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros en bloque de estireno-multibrazo estireno-isopreno (SI)_x, copolímeros en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), copolímeros en bloque de estireno-isobutileno-estireno (SIBS), copolímeros en bloque de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS), copolímeros en bloque de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) y combinaciones de los mismos.
- 35 **[0053]** El por lo menos un copolímero en bloque se selecciona preferentemente de un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS) y estireno-etileno-etileno/propileno-estireno, y, con la mayor preferencia, es SEBS.
- 40 **[0054]** Los copolímeros en bloque para su uso en la invención están disponibles comercialmente bajo las series de designaciones comerciales KRATON D y G de Shell Chemical Company (Houston, Texas) incluidos, por ejemplo, KRATON D 1163, D1161S y 1117 y KRATON G 1652, 1657 y 1726, la designación comercial EUROPRENE SOL T de EniChem (Houston, Texas), la designación comercial SEPTON de la Septon Company of America (Pasadena, Texas) incluidos el copolímero en bloque de estireno-etileno-propileno-estireno SEPTON S 1001 y los copolímeros en bloque SEPTON 4030, 4033, 4044, 4055 y 4077, y la serie de designaciones comerciales VECTOR de Dexco (Houston, Texas) incluidos los copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno, VECTOR 4211, 4411 A, 4414A.
- 45 **[0055]** También adecuados como componente de copolímero en bloque en la presente invención son los basados en elastómeros termoplásticos, tales como los de la serie Globalprene, disponibles en LCY Chemical Corp. Son ejemplos GLOBALPRENE SEBS 9550, 9551, 9552, 9553 ó 9554.
- 50 **[0056]** Preferentemente, el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido de estireno de aproximadamente un 13 a aproximadamente un 50 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 40 por ciento en peso, de manera más preferente de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 35 por ciento en peso.
- 55

5 **[0057]** El por lo menos un copolímero en bloque está presente en la composición adhesiva termofusible en una cantidad de más del 25 por ciento en peso, entre aproximadamente un 25 y aproximadamente un 50 por ciento en peso, entre aproximadamente un 25 y aproximadamente un 40 por ciento en peso, entre aproximadamente un 25 y aproximadamente un 34 por ciento en peso, o entre aproximadamente un 26 y aproximadamente un 32 por ciento en peso.

Plastificante

10 **[0058]** Otro componente esencial de la composición adhesiva termofusible de la invención es por lo menos un plastificante. El plastificante se puede incluir en una cantidad de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 50 por ciento en peso, de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 40 por ciento en peso, de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 38 por ciento en peso, de aproximadamente un 27 a aproximadamente un 40, de aproximadamente un 29 a aproximadamente un 37 por ciento en peso, o de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 35 por ciento en peso.

20 **[0059]** Los plastificantes adecuados incluyen, por ejemplo, aceite, polibuteno o una combinación de los mismos. Las clases útiles de aceites incluyen, por ejemplo, aceites basados en petróleo nafténico, aceites blancos medicinales, aceites paraafínicos, aceites minerales, aceites de origen animal, aceites vegetales, aceites sintéticos, derivados de aceites, ésteres glicéridos de ácidos grasos, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el plastificante es un aceite mineral paraafínico o nafténico. En una realización preferida, el plastificante es un aceite blanco medicinal paraafínico, tal como SHELL ONDINA 941.

Resinas

25 **[0060]** La composición adhesiva termofusible según la invención comprende también, como componente esencial, una combinación de por lo menos dos resinas, según se ha definido anteriormente.

30 **[0061]** El adhesivo termofusible de la invención comprende de un 18 por ciento en peso a menos de aproximadamente un 55 por ciento en peso de la combinación de por lo menos dos resinas diferentes, preferentemente de un 25 por ciento en peso a aproximadamente un 45 por ciento en peso, más preferentemente de aproximadamente un 26 a aproximadamente un 40 por ciento en peso, todavía más preferentemente de aproximadamente un 27 a aproximadamente un 37 por ciento en peso, todavía de manera adicional, preferentemente, de aproximadamente un 28 a aproximadamente un 35 por ciento en peso de la combinación de por lo menos dos resinas diferentes. Las resinas pueden estar hidrogenadas al menos parcialmente con el fin de mejorar la estabilidad de su manipulación a granel. Las resinas preferidas tienen un punto de reblandecimiento anillo y bola de al menos aproximadamente 75 °C, de manera preferente por lo menos aproximadamente 100 °C, de manera más preferente por lo menos aproximadamente 110 °C, todavía más preferente por lo menos de forma aproximada 115 °C, y, con la mayor preferencia, por lo menos aproximadamente 118 °C.

40 **[0062]** Las resinas pueden ser líquidas o sólidas a temperatura ambiente. Clases adecuadas de resinas incluyen, por ejemplo, resinas de hidrocarburos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, resinas mixtas de hidrocarburos modificados alifáticos y aromáticos, resinas de hidrocarburos alifáticos modificados aromáticos, y versiones hidrogenadas de los mismos; terpenos, terpenos modificados y versiones hidrogenadas de los mismos; colofonias naturales, colofonias modificadas, ésteres de colofonia, y versiones hidrogenadas de los mismos; ácido poliláctico de bajo peso molecular; y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de colofonias naturales y modificadas útiles incluyen colofonia de miera, colofonia de madera, colofonia de *tall oil*, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada y colofonia polimerizada. Los ejemplos de ésteres de colofonia útiles incluyen, por ejemplo, ésteres glicéridos de colofonia de madera clara, ésteres glicéridos de colofonia hidrogenada, ésteres glicéridos de colofonia polimerizada, ésteres de pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas incluidos los ésteres de pentaeritritol de colofonia de madera clara, ésteres de pentaeritritol de colofonia hidrogenada, ésteres de pentaeritritol de colofonia de *tall oil*, y ésteres de pentaeritritol de colofonia modificados con fenol.

55 **[0063]** Los ejemplos de resinas politerpénicas útiles incluyen resinas politerpénicas que tienen un punto de reblandecimiento, determinado por la norma DIN EN 1427 (anillo y bola), de entre aproximadamente 75 °C y aproximadamente 180°C, resinas politerpénicas hidrogenadas, y copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales (por ejemplo, estireno-terpeno, alfa-metil estireno-terpeno y vinil tolueno-terpeno). Los ejemplos de resinas útiles de hidrocarburos de petróleo alifáticos y cicloalifáticos incluyen resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos y cicloalifáticos que tienen puntos de reblandecimiento anillo y bola de entre aproximadamente 75 °C y aproximadamente 140 °C (por ejemplo, resinas C5, resinas C9 y resinas C10 ramificadas y sin ramificar) y sus derivados hidrogenados.

60 **[0064]** Las resinas útiles están disponibles comercialmente bajo una variedad de designaciones comerciales que incluyen, por ejemplo, la serie de designaciones comerciales ESCOREZ de Exxon Mobil Chemical Company (Houston, Texas) incluidas ESCOREZ 1310 LC, ESCOREZ 5400, ESCOREZ 5415, ESCOREZ 5600, ESCOREZ 5615, y

ESCOREZ 5690, la serie de designaciones comerciales EASTOTAC de Eastman Chemical (Kingsport, Tennessee) que incluyen EASTOTAC H-100R, EASTOTAC H-100L, y EASTOTAC H130W, la serie de designaciones comerciales WINGTACK de Cray Valley HSC (Exton, Pennsylvania) que incluyen WINGTACK 86, WINGTACK EXTRA y WINGTACK 95, la serie de designaciones comerciales PICCOTAC, PICCOTEX, KRISTALEX y PLASTOLYN de Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee) que incluyen, por ejemplo, PICCOTEX 120, PICCOTAC 8095, KRISTALEX 3100, PLASTOLYN 240 y PLASTOLYN 290, las designaciones comerciales SUKOREZ de Kolon Industries, Inc., Corea, que incluyen, por ejemplo, SUKOREZ SU-90, SUKOREZ SU-100, Y SUKOREZ SU-120 y las designaciones comerciales SYLVARES de Arizona Chemical, Estados Unidos de América, que incluyen, por ejemplo, SYLVARES TR 7115 y SYLVARES SA 140.

[0065] Por otra parte, la combinación de por lo menos dos resinas comprende por lo menos una resina de hidrocarburos aromáticos y por lo menos una resina de hidrocarburos alifáticos. A las resinas de hidrocarburos aromáticos también se les puede hacer referencia como resinas de refuerzo de bloques terminales. A las resinas de hidrocarburos alifáticos se les puede hacer referencia como resinas comunicadoras de pegajosidad/modificadoras de bloques centrales. La resina de hidrocarburos aromáticos (resina de refuerzo de bloques terminales) se puede utilizar para comunicar una mayor resistencia cohesiva. La resina de hidrocarburos alifáticos (resina modificadora de bloques centrales) se usa para proporcionar la suficiente pegajosidad. Seleccionando una relación apropiada de resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es posible lograr un equilibrio deseado de adherencia/cohesión al tiempo que evitando la pegajosidad superficial. La relación en peso de resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es de 3:1 a 1:3, preferentemente es de 2:1 a 1:2, más preferente es de 1.5:1 a 1:1.5, todavía más preferentemente es de 1.2:1 a 1:1.2.

[0066] Los ejemplos de resinas de hidrocarburos alifáticos adecuadas incluyen, aunque sin carácter limitativo, resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, resinas de hidrocarburos hidrogenados, terpenos, terpenos modificados y versiones hidrogenadas de los mismos; colofonias naturales, colofonias modificadas, ésteres de colofonia y versiones hidrogenadas de los mismos; y combinaciones de los mismos, que incluyen resinas ligeramente aromáticas que tienen un contenido de monómeros aromáticos de hasta un 15% en peso. Preferentemente, la resina de hidrocarburos alifáticos está hidrogenada.

[0067] Los ejemplos adecuados de la resina de hidrocarburos aromáticos incluyen, aunque sin carácter limitativo, resinas de hidrocarburos aromáticos que comprenden monómeros seleccionados del grupo consistente en estireno, alfa metil estireno, vinil tolueno, indeno o cualquier otro monómero aromático o monómero de asociación a bloque terminal. Las resinas de hidrocarburos aromáticos pueden tener un contenido aromático superior al 50% en peso, o incluso un contenido aromático superior al 60%.

Ceras

[0068] Las ceras son un componente opcional de los adhesivos termofusibles de la invención. Las ceras se usan, comúnmente, para modificar la viscosidad y reducir la pegajosidad. Pueden incluirse ceras en las composiciones adhesivas termofusibles de la presente invención solamente en pequeñas cantidades, en concentraciones inferiores al 10% en peso, preferentemente en concentraciones que llegan hasta el 9% en peso, más preferentemente en cantidades que llegan hasta el 8% en peso, tal como entre aproximadamente el 3% en peso y aproximadamente el 8% en peso.

[0069] Las ceras útiles en los adhesivos de la presente invención incluyen ceras parafinicas, ceras microcristalinas, ceras Fischer-Tropsch, incluidas calidades de punto de fusión medio tales como Paraflint C-80, ceras Fischer-Tropsch oxidadas, cera de polietileno y subproductos de polietileno en donde el M_w es inferior a 3000, cera de polipropileno, ceras catalizadas con un único centro activo (por ejemplo, metaloceno) y versiones con injerto funcionalizadas de las mismas (por ejemplo, maleatadas u oxidadas). La terminología ceras de "punto de fusión alto sintéticas" (HMP) incluye ceras de polietileno de bajo peso molecular y alta densidad, ceras de polietileno como subproducto y ceras Fischer-Tropsch.

[0070] En una realización preferida, la cera se selecciona de un grupo consistente en una microcera hidrogenada o no hidrogenada y cera Fischer-Tropsch o versiones con injerto o funcionalizadas de las mismas.

Polímeros adicionales opcionales

[0071] La composición adhesiva termofusible puede incluir, opcionalmente, polímeros adicionales. Los polímeros adicionales opcionales útiles incluyen copolímeros en bloque de estireno, poliamidas y polímeros de poliolefina incluyendo, por ejemplo, polialfaolefinas amorfas, poliolefinas semicristalinas (por ejemplo, homopolímeros/copolímeros de polietileno o polipropileno, y combinaciones de los mismos).

Aditivos

[0072] La composición adhesiva termofusible de la presente invención puede incluir aditivos usados comúnmente en aditivos termofusibles. Por ejemplo, se pueden adicionar componentes para modificar la pegajosidad, el color, el olor, etcétera, de un adhesivo termofusible. En las formulaciones también se pueden incluir aditivos tales como antioxidantes, por ejemplo, fenólicos impedidos (por ejemplo, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, EVERNOX 10, todos de BASF, ó VULKANOX BHT, Lanxess), fosfitos (por ejemplo, IRGAFOS 168, BASF), tioésteres (por ejemplo, IRAGANOX PS800 de BASF), tioéster fenólico multifuncional (por ejemplo, INRAGANOX 1726 de BASF) o cualesquiera mezclas de los mismos, aditivos antibloqueo (por ejemplo, un recubrimiento de coextrusión, película de envasado o agentes antiadherentes, etcétera), pigmentos, aditivos modificadores de reología (por ejemplo, sílice ahumada), promotores de adherencia y sustancias de carga (por ejemplo, arcilla, talco o carbonatos).

[0073] En general se prefiere que los aditivos sean relativamente inertes y tengan efectos despreciables sobre las propiedades con las que contribuyen el copolímero en bloque, el plastificante, la combinación de agentes y la cera opcional.

[0074] Pueden usarse, en general, aditivos en cantidades pequeñas, típicamente inferiores al 10 por ciento en peso, preferentemente inferiores al o hasta el 5 por ciento en peso, o incluso hasta el 3 por ciento en peso. Típicamente hay presencia de uno o más antioxidantes en una cantidad inferior al 2 por ciento en peso, preferentemente inferior al 1 por ciento en peso. Se prefieren combinaciones de por lo menos dos antioxidantes diferentes, de manera particularmente preferida tres antioxidantes diferentes combinados, para comunicar estabilidad en cuanto al color. Los antioxidantes son ingredientes específicamente preferidos para garantizar una estabilidad térmica de los adhesivos a altas temperaturas de aplicación, de por lo menos aproximadamente 190 °C, con el fin de evitar cambios de color tales como un amarilleamiento, cuya prevención es deseada típicamente por motivos estéticos.

Usos

[0075] Las composiciones adhesivas termofusibles de la presente invención están diseñadas y adaptadas específicamente para unir fardos de recipientes de plástico, tales como botellas, obteniendo conjuntos embalados, preferentemente conjuntos embalados de seis unidades. Los recipientes pueden ser de cualquier tamaño, incluidos, aunque sin carácter limitativo, 500 mililitros (mls), 591 mls, 1.0 litro, 1.5 litro, o incluso desde 150 mls a aproximadamente 2000 mls, etcétera. En una realización más preferida, los recipientes incluyen botellas de PET, que tienen preferentemente un tamaño de aproximadamente 1.5 litro. El contenido de los recipientes puede variar. El contenido puede ser bebidas, tales como, por ejemplo, agua, agua carbonatada/soda, bebidas energéticas, etcétera.

[0076] Por ejemplo en las solicitudes de patente internacional WO 2013/004337 A1, WO 2013/004339 A1, WO 2013/004340 A1, y WO 2013/004341 A1, incorporadas todas ellas a la presente a título de referencia, se describen en general métodos para producir dichos conjuntos embalados o fardos con el uso de adhesivos. En dichos métodos, la composición adhesiva termofusible de la presente invención se puede aplicar directamente sobre los recipientes o botellas, sobre láminas de refuerzo entre dos grupos de recipientes, o en ambos lugares, y permite separar los recipientes de entre los grupos de una manera no destructiva, por ejemplo, cuando el consumidor extrae botellas en el momento de consumir bebidas.

[0077] Por ejemplo, el uso de la composición adhesiva termofusible para encolar dos botellas de plásticos entre sí en un procedimiento típico implica que el adhesivo fundido con una temperatura de entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 200 °C se dispare rápidamente con un aplicador convencional sobre al menos una botella, por ejemplo, sobre lados opuestos de dos botellas de pie (un disparo dura aproximadamente 50-100 milisegundos (ms)), por ejemplo, en la parte inferior por debajo de la etiqueta y uno en la parte superior en un punto en el que las dos botellas se toquen entre sí; después de aproximadamente 2 segundos las botellas se combinan y se presionan entre sí durante aproximadamente unos pocos segundos, tales como 5 segundos.

[0078] El patrón particular de aplicación puede variar según se desee. Por ejemplo, se puede prever la omisión de uno o más puntos adhesivos para una mejor extracción de la botella del conjunto embalado, o más puntos adhesivos para botellas grandes y pesadas. El adhesivo termofusible se puede aplicar espumado o sin espumar.

[0079] El adhesivo se puede aplicar en un punto sobre cada una de las botellas que se va a agrupar en fardos para proporcionar un adhesivo a la unión adhesiva entre las botellas. El adhesivo podría ser el mismo en cada botella, o podría tratarse de adhesivos diferentes. Alternativamente, el adhesivo se podría aplicar a solamente una de las botellas que se va a agrupar en fardos.

[0080] Típicamente, la cantidad de adhesivo usada por disparo varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 mg/disparo, de manera habitual aproximadamente 80 mg/disparo. Puesto que dicho proceso es dinámico, los tiempos y las cantidades pueden variar en función del tamaño de los recipientes de plástico, tales como una botella, y en función de la facilidad requerida de separación de las botellas en el uso por parte del cliente.

[0081] Se pueden montar de manera similar conjuntos embalados de seis unidades o conjuntos embalados de otros tamaños deseados, por ejemplo, encolando entre sí pares de botellas unidas, o uniendo botellas en láminas de refuerzo entre dos grupos de botellas o recipientes, según se describe en las solicitudes de patente internacionales antes mencionadas.

[0082] Los adhesivos de la invención tienen una buena resistencia a baja temperatura (para la refrigeración) y a alta temperatura (para el transporte) y pueden permanecer unidos cuando se exponen al agua condensada de la superficie de la botella. Además, las composiciones adhesivas de la invención son suficientemente flexibles para permitir la dilatación de las botellas durante un calentamiento cuando las mismas se llenan con agua carbonatada o refrescos y se encolan entre sí a una baja temperatura, tal como 3 °C, y se produce una dilatación de las botellas cuando las mismas se calientan a temperatura ambiente. Por ejemplo, la dilatación de las botellas correspondiente a botellas de plástico llenadas a baja temperatura puede dar como resultado una extensión en el intervalo de 1-5 mm y el adhesivo de la invención permite este tipo de fuerza y mantiene la unión cerrada.

[0083] Al unir directamente las botellas, los adhesivos de la invención contribuyen a evitar despilfarros al no ser necesaria ya una envoltura contráctil de los conjuntos embalados de botellas con películas de LDPE. Esto ahorra cantidades considerables de energía ya que, por ejemplo, una envoltura contráctil implica el movimiento de conjuntos embalados de seis unidades a través de un túnel de calentamiento que utiliza grandes cantidades de energía. Además, el nuevo proceso de embalaje con los adhesivos de la invención proporciona una extensión menor de la línea de embalaje y mayores velocidades de la misma. Además, se mejora el aspecto visual de los conjuntos embalados de seis unidades, ya que se evitan pliegues no deseables en la envoltura contráctil. Esto es altamente deseable, ya que las compañías de llenado de bebidas tienen en consideración especial el aspecto de su producto envasado. En general, la presente invención ayuda de manera ventajosa a evitar cualquier envasado secundario de conjuntos embalados de recipientes, tales como cajas o estuches de cartón, fundas, anillos de plástico, etcétera.

Ejemplos

[0084] En el contexto de la presente invención, a no ser que se indique lo contrario, el caudal de flujo en fusión, índice de fluidez en fusión o simplemente índice de fluidez (MI) se determina de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura normalizada de 230 °C y con una carga de 5.0 kg.

[0085] La viscosidad se determina de manera similar al método ASTM D-3236 de la forma siguiente. La viscosidad de una muestra se determina usando un viscosímetro DVH, DV-II, ó DV-III de Brookfield Laboratories. El husillo usado es un husillo para sustancias termofusibles SC-27 adecuado para medir viscosidades en un intervalo entre aproximadamente 100 mPa·s y aproximadamente 4,000,000 mPa·s. Típicamente, la velocidad del husillo es 20 rpm. La muestra se coloca en una célula de medición precalentada, que, a su vez, se introduce en el elemento/recipientes de calentamiento y se bloquea en su posición. El aparato del viscosímetro se hace descender y el husillo se sumerge en la muestra. La muestra se calienta hasta que se funde, añadiéndose muestra adicional hasta que la muestra fundida tiene una altura aproximadamente 5 mm mayor que el cilindro del husillo de medición. El viscosímetro se activa y se fija a una velocidad de cizalla que conduce a una lectura de un par en el intervalo de entre el 30% y el 60%. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos o hasta que los valores se estabilizan. La lectura final puede obtenerse después de 30 min y se registra en mPa·s.

Pruebas de rendimiento de botellas agrupadas en fardos

[0087] La siguiente prueba se usó para evaluar las diferentes composiciones adhesivas en relación con el uso pretendido de unir conjuntos embalados de botellas.

La prueba implicaba unir en fardos 6 botellas entre sí en una configuración de 3 por 2 botellas con un banco de pruebas automatizado (o manual) con la temperatura y condiciones especificadas.

La unión entre cada dos botellas del conjunto embalado de seis unidades se realizó con un punto adhesivo superior o inferior. Los puntos adhesivos se colocaron en el lado unido de cada botella dando como resultado una unión de adhesivo con adhesivo. El punto inferior estaba aproximadamente entre 2 y 5 cm con respecto al fondo de la botella, el punto superior se situó en la porción superior de la zona en la que se tocaban las botellas.

Cada punto comprendía dos disparos de adhesivo con la cantidad especificada. Esto dio como resultado 14 uniones, 28 disparos por cada conjunto embalado de 6 unidades. Cuando se indica 13 uniones, las dos botellas centrales se unieron entre sí con solamente un punto superior.

[0087] A continuación, las botellas agrupadas en fardos se almacenaron a la temperatura de almacenamiento especificada durante al menos 12 horas.

[0088] A continuación, las botellas agrupadas en fardos se retiraron del almacenamiento y se sometieron inmediatamente a prueba de acuerdo con el procedimiento de más abajo.

[0089] La prueba de esfuerzo implicaba ladear un conjunto embalado de seis unidades hasta cinco veces alternativamente a derecha e izquierda. Si un conjunto embalado de seis unidades superaba esta prueba de esfuerzo, el mismo se golpeaba ligeramente contra una columna o pared para simular, por ejemplo, un golpeo accidental contra el maletero de un coche por parte del cliente. Como prueba de esfuerzo final, un conjunto embalado de seis unidades se dejaba caer al suelo desde una altura de aproximadamente 10-30 cm. Los resultados se evaluaron y se clasificaron tal como se muestra a continuación:

Procedimiento de prueba

[0090]

1. Paso: 5 veces – ladear el conjunto embalado de seis unidades
2. Paso: 3 veces – golpear el conjunto embalado de seis unidades ligeramente contra una pared
3. Paso: 3 veces – dejar caer el conjunto embalado de seis unidades al suelo desde aproximadamente 10-30 cm

Evaluación:

[0091]

Calificación 1: el conjunto embalado de seis unidades superó todos los pasos de prueba y las botellas evidenciaron una unión fuerte; botellas difíciles de extraer del conjunto embalado de seis unidades

Calificación 2: el conjunto embalado de seis unidades superó todos los pasos de prueba, aunque algunas uniones adhesivas han fallado

Calificación 3: el conjunto embalado de seis unidades superó los pasos de prueba 1 y 2

Calificación 4: el conjunto embalado de seis unidades superó el paso de prueba 1

Calificación 5: el conjunto embalado de seis unidades quedó destrozado después de menos de 5 veces de ladeamiento

Calificación 6: el conjunto embalado de seis unidades quedó destrozado durante el almacenamiento o el primer ladeamiento

[0092] Las calificaciones 1 a 3 son en general aceptables para la mayoría de aplicaciones de las composiciones adhesivas.

Facilidad de separación

[0093] Se sacó una botella del conjunto embalado de seis unidades unidas. La capacidad de retirar la botella se clasificó como fácil, media o difícil.

Prueba de mango en T

[0094] Una tira de plástico recubierta con adhesivo sensible a la presión (PSA) se fijó a la zona superior de las dos botellas en la parte central del conjunto embalado y, a continuación, el conjunto embalado se cogió por la tira de plástico. Si el conjunto embalado podía transportarse sin que se separase ninguna unión adhesiva, el adhesivo “superaba” la prueba.

Punto de reblandecimiento

[0095] El punto de reblandecimiento se determina de acuerdo con la norma DIN EN 1427 (Anillo y Bola) con el instrumento de anillo y bola MC753 según se resume a continuación. Dos anillos con espaldón se calientan hasta la temperatura de fusión y se colocan sobre una placa de vidrio cubierta con papel de silicio y la sustancia fundida se vierte en los anillos. Después de enfriarse, los materiales sobrantes se recortan y las muestras se colocan en el portamuestras del aparato y la guía de centrado de bolas con estas últimas se coloca sobre las muestras. Un vaso de precipitados NF de 600 ml se llena con 500 ml de glicerol y se coloca sobre la placa de calentamiento del aparato MC 753. El armazón, que está preparado para la medición con los anillos con espaldón, se coloca en el vaso de precipitados de tal manera que queda centrado en los pasadores. Se ajusta el sensor de temperatura en la abertura diseñada para ello en el armazón y se activa el aparato MC 753 seleccionando el punto de medición (teclado 1-10, unidad básica). Después de un cierto tiempo de precalentamiento, el programa se ejecuta automáticamente con una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto hasta que las bolas caen. La medición se completa cuando ambas bolas han caído y se muestran dos temperaturas en la pantalla.

Materiales:

[0096] Se usaron los siguientes materiales en los ejemplos que se muestran a continuación:

5 **Copolímeros en bloque:**

[0097] El GLOBALPRENE 9552U es un elastómero termoplástico de copolímero en bloque SEBS disponible en LCY Chemical Corp. Tiene un índice de fusión de en torno a 5.

10 **Plastificante:**

[0098] El ONDINA 941 es un aceite blanco medicinal parafínico disponible en Shell

El SHELL OIL 4142 FU es un aceite plastificante nafténico disponible en Shell

15

Resinas de hidrocarburos alifáticos

[0099]

20

La ESCOREZ 5320 es una resina de alto punto de reblandecimiento disponible en ExxonMobil basada en resina de hidrocarburos cicloalifáticos y que tiene un punto de reblandecimiento de 124 °C

La ESCOREZ 5400 es una resina disponible en ExxonMobil basada en resina de hidrocarburos cicloalifáticos y que tiene un punto de reblandecimiento de 100 °C

25

La ESCOREZ 5600 es una resina disponible en ExxonMobil basada en resina de hidrocarburos cicloalifáticos, modificada con aromáticos, que tiene un punto de reblandecimiento de 100 °C y un contenido de aromáticos del 8-10 por ciento en peso

Resina de hidrocarburos aromáticos:

30

[0100] La PICCOTEX 120 es una resina de hidrocarburos realizada a partir de monómero aromático puro que tiene un punto de reblandecimiento alto, de la Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee), y con un punto de reblandecimiento de 118 °C.

Cera:

35

[0101] La MICROCRYSTALLINE WAX HMP es una cera microcristalina hidrogenada de alto punto de fusión disponible en Shell Deutschland Oil GmbH

[0102] Los antioxidantes ilustrativos incluyen:

40

IRGANOX PS 800, Ciba/BASF, dilauriltiodipropionato

EVERNOX 10, Everspring Chemical Co., antioxidante fenólico impedido estéricamente

IRGANOX 1010, Ciba/BASF

IRGANOX 1726, Ciba/BASF

45

IRGAFOS 168, BASF, tri(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfito

VULKANOX BHT, Lanxess, 3,5-Di-*tert*-butil-4-hidroxitoluol

ARENOX DL, antioxidante de tioéster

[0103] El coextruido R 604 es un material no pegajoso basado en caucho, preparado de manera interna y usado como material de cubierta para contener adhesivo.

50

[0104] Se produjeron adhesivos termofusibles que presentan las composiciones mostradas en las siguientes Tablas 1 y 2 con las cantidades dadas en porcentaje en peso.

55

Tabla 1:

Material	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Copolímero en bloque	27.5	29.5	29.5	29.5	28	28	28	28	28
ONDINA 941	37.8	33.8	33.8	33.8	32.3	30.3	32.3	35.3	35.3
ESCOREZ 5400	16	18	24	-	-	-	17	-	-
ESCOREZ 5320	-	-	-	18	17	17	-	15.5	11
ESCOREZ 5600	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PICCOTEX 120	16	16	10	16	15	15	15	13.5	18

Material	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Cera	-	-	-	-	5	7	5	5	5
Coextruido R 604	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidantes	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Relación de resina aromática/alifática	1:1	1:1.125	1:2.4	1:1.125	1:1.13	1:1.13	1:1.13	1:1.15	1.63:1
Viscosidad @ 175°C [mPa·s]	6425	9100	6700	9750	5600	6500	-	5100	6200

Tabla 2:

Material	E10	E11	E12
Copolímero en bloque	28	29.5	29.5
SHELL OIL 4142 FU	32.3	33.8	33.8
ESCOREZ 5320	17	18	22
PICCOTEX 120	15	16	12
Cera	5	-	-
Coextruido R 604	2	2	2
Antioxidantes	0.7	0.7	0.7
Relación de resina aromática/alifática	1:1.13	1:1.125	1:1.83
Viscosidad @ 175°C [mPa·s]	4700	-	-

5 Pruebas de botellas agrupadas en fardos

[0105] La botella sometida a prueba comprendía PET de un grosor de 0.16-0.24 mm. Las botellas tenían un tamaño de 1.5 litros y se llenaron con agua carbonatada.

Tabla 3:

	E3	E3	E4	E5	E6	E10
Tipo de botella	PET	PET	PET	PET	PET	PET
AT [°C]	165	175	165	165	170	175
Cantidad cola por disparo [g] <i>disparo inferior/superior si procede</i>	0.08	0.08	0.03/0.05	0.05	0.08	0.08
n.º de puntos (2 disparos por punto)	14	14	14	14	13	14
ST (5°C) BT (22-25°C)	1	1		1	1	
Separación	Med	Fácil		Fácil	Dif	
ST (5°C) BT (4-10°C)	1	1		1	3	1
Separación	Fácil	Fácil		Fácil	Fácil	Fácil
ST (22-25°C) BT (22-25°C)			1	1	1	
Separación			Fácil	Fácil	Med	
ST (22-25°C) BT (4-10°C)				1	1	1
Separación				Fácil	Fácil	Fácil
ST (35°C) BT (22-25°C)	1	1	1	1	1	
Separación	Fácil	Dif	Fácil	Fácil	Med	
ST (35°C) BT (4-10°C)	3	4			1	1
Separación	Fácil	Dif			Fácil	Fácil
Prueba mango en T	Superado	Superado	Superado	Superado	-	Superado
AT significa temperatura de aplicación ST significa temperatura de almacenamiento BT significa temperatura de unión						

REIVINDICACIONES

1. Conjunto embalado de recipientes que comprende una pluralidad de recipientes, en donde los recipientes están unidos entre sí con una composición adhesiva termofusible que comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible:
 - a) más de un 25 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
 - b) de aproximadamente un 27 a aproximadamente un 45 por ciento en peso de por lo menos un plastificante;
 - c) de aproximadamente un 18 a menos de aproximadamente un 55 por ciento en peso de una combinación de por lo menos dos resinas diferentes, en donde las por lo menos dos resinas diferentes de la composición adhesiva termofusible comprenden por lo menos una resina de hidrocarburos aromáticos y por lo menos una resina de hidrocarburos alifáticos, y en donde la relación en peso de resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es de 3:1 a 1:3; y
 - d) hasta un 10 por ciento en peso de por lo menos una cera.
2. Conjunto embalado de recipientes de la reivindicación 1 en donde los recipientes son de plástico.
3. Conjunto embalado de recipientes de la reivindicación 2 en donde los recipientes comprenden un plástico seleccionado de un grupo consistente en tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, otros poliésteres, polietileno, polipropileno, poliestireno, policarbonato y combinaciones de los mismos.
4. Conjunto embalado de recipientes de la reivindicación 2 en donde el adhesivo termofusible es eliminable de los recipientes de plástico.
5. Conjunto embalado de recipientes de la reivindicación 3 en donde los recipientes comprenden tereftalato de polietileno.
6. Conjunto embalado de recipientes de la reivindicación 1 en donde la composición adhesiva termofusible tiene una viscosidad Brookfield de entre aproximadamente 4,000 y aproximadamente 12,000 mPas a 175°C.
7. Conjunto embalado de recipientes de la reivindicación 1 en donde el contenido de los recipientes es una bebida.
8. Composición adhesiva termofusible que comprende, sobre la base del peso total de la composición adhesiva termofusible:
 - a) entre aproximadamente un 25 y aproximadamente un 40 por ciento en peso de por lo menos un copolímero en bloque;
 - b) entre aproximadamente un 27 y aproximadamente un 45 por ciento en peso de por lo menos un plastificante;
 - c) entre aproximadamente un 26 y aproximadamente un 40 por ciento en peso de una combinación de por lo menos dos resinas diferentes, en donde las por lo menos dos resinas diferentes de la composición adhesiva termofusible comprenden por lo menos una resina de hidrocarburos aromáticos y por lo menos una resina de hidrocarburos alifáticos, y en donde la relación en peso de resina de hidrocarburos aromáticos con respecto a resina de hidrocarburos alifáticos es de 3:1 a 1:3; y
 - d) entre un 0 y aproximadamente un 8 por ciento en peso de la por lo menos una cera.
9. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, en donde el por lo menos un copolímero en bloque tiene por lo menos un bloque A que incluye un compuesto vinil aromático, y por lo menos un bloque B que incluye un dieno conjugado deshidrogenado o hidrogenado elastomérico y combinaciones de los mismos, y en donde el por lo menos un copolímero en bloque es un bloque A-B lineal, un bloque A-B-A lineal, un multi-bloque A-(B-A)_n-B lineal, y un bloque (A-B)_n-Y radial donde Y es un compuesto multivalente y n es un entero de por lo menos 3, un copolímero tetrabloque A-B-A-B lineal o pentabloque A-B-A-B-A lineal; y en donde preferentemente el por lo menos un copolímero en bloque es un copolímero en bloque estireno tribloque seleccionado del grupo consistente en un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS) y estireno-etileno-etileno/propileno-estireno; o en donde preferentemente
 - (a) el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido de estireno de entre aproximadamente un 20 y aproximadamente un 40 por ciento en peso; y
 - (b) el por lo menos un copolímero en bloque tiene un contenido dibloque del 20 por ciento en peso o inferior.
10. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, en donde el por lo menos un plastificante es un aceite mineral.

11. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, en donde las por lo menos dos resinas diferentes tienen, ambas, un punto de reblandecimiento anillo y bola de por lo menos aproximadamente 110 °C; ó en donde
 - 5 (a) la resina de hidrocarburos alifáticos se selecciona del grupo consistente en resinas de hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, resinas de hidrocarburos hidrogenados, terpenos, terpenos modificados y versiones hidrogenadas de los mismos; colofonias naturales, colofonias modificadas, ésteres de colofonia, y versiones hidrogenadas de los mismos; y combinaciones de los mismos; y
 - 10 (b) la resina de hidrocarburos aromáticos comprende monómeros seleccionados del grupo consistente en estireno, alfa metil estireno, vinil tolueno e indeno.
12. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, en donde la cera está presente en entre aproximadamente un 3 por ciento en peso y aproximadamente un 8 por ciento en peso y se selecciona del grupo consistente en ceras parafínicas, ceras microcristalinas, ceras Fischer-Tropsch, ceras de alto punto de fusión
15 (HMP) sintéticas, cera de polietileno y cera de polipropileno.
13. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, que comprende, además, por lo menos un aditivo seleccionado del grupo consistente en antioxidantes, aditivos antibloqueo, pigmentos, aditivos modificadores de reología, promotores de adherencia y sustancias de relleno.
20
14. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, en donde la composición adhesiva termofusible tiene una viscosidad Brookfield, a una temperatura de 175 °C, de entre aproximadamente 4,000 y aproximadamente 12,000 mPa·s.
- 25 15. Composición adhesiva termofusible según la reivindicación 8, en donde la suma de componentes a), b), c) y d) equivale a por lo menos un 90 por ciento en peso de la composición adhesiva total.