

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 100 464

REQUERENTE: UNION CAMP CORPORATION, norte-americana (Estado de Virginia), com sede em 1600 Valley Road, Wayne, New Jersey 07470, Estados Unidos da América

EPIGRAFE: "Composições adesivas contendo promotores de adesividade de ésteres de colofónia e álcoois poli-hídricos, modificados por ácido, e referidos promotores de adesividade"

INVENTORES: Robert W. Johnson, Jr.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.
Estados Unidos da América em 7 de Maio de 1991 sob o nº
696 657

PATENTE N° 100 464

"Composições adesivas contendo promotores de adesividade de ésteres de colofónia e álcoois poli-hídricos, modificados por ácido, e referidos promotores de adesividade"

RESUMO

O presente invento refere-se a composições adesivas de fusão a quente nas quais se usam, como promotores da adesividade, ésteres de colofónia e álcoois poli-hídricos que tenham sido modificados com um ácido aromático dibásico, de tal modo que o ponto de amolecimento do éster de colofónia e álcool poli-hídrico modificado por ácido seja mais elevado do que o do correspondente éster de colofónia e álcool poli-hídrico não modificado. As composições adesivas de fusão a quente que utilizam os promotores da adesividade de éster de colofónia modificado por ácido, contêm pelo menos um copolímero etilénico e um copolímero de blocos estirénico, pelo menos uma cera e um óleo e o promotor da adesividade de éster de colofónia e álcool poli-hídrico modificado por ácido. As composições adesivas de fusão a quente podem ser usadas como, por exemplo, adesivos vedantes de fusão a quente para cartões e embalagens, vedantes, adesivos de encadernação, adesivos de montagem, e são úteis para a montagem de artigos descartáveis que usem técnicas de construção em multi-linha onde pelo menos um substrato de polietileno ou polipropileno esteja ligado a pelo menos um substrato em folha, não tecido, de polietileno ou polipropileno.

MEMÓRIA DESCRITIVA

O invento refere-se a promotores de adesividade de ésteres de colofónia de álcoois poli-hídricos que tenham sido modificados com um ácido dibásico aromático tal que o ponto de amolecimento dos referidos promotores de adesividade modificados seja mais elevado do que os dos correspondentes ésteres de colofónia não modificados e a composições adesivas que utilizam estes promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácidos.

Antecedentes do Invento

Na arte são já bem conhecidos os ésteres de colofónia que compreendem álcoois poli-hídricos. Woodruff, Patente U.S. Nº 2 424 424, descreve ésteres de elevado peso molecular compreendendo colofónia e pentaeritritol. Johnson, Patente U.S. Nº 4 758 379, descreve um processo de preparação de ésteres de colofónia e poliol, que compreendem a realização da esterificação numa proporção de excesso de equivalente da colofónia. Ainda Maeda et al., Patente U.S. Nº 4 847 010, descreve um processo para preparar um éster de colofónia que compreende a purificação de uma colofónia e/ou uma colofónia desproporcionada, a esterificação da colofónia purificada e/ou a colofónia desproporcionada purificada, com um álcool e a hidrogenação da colofónia esterificada e/ou a colofónia desproporcionada esterificada.

Usam-se frequentemente catalisadores para acelerar a velocidade da reacção de esterificação de colofónia com um álcool poli-hídrico, bem como para melhorar a cor. Em Duncan et al., Patente U.S. Nº 4 548 746, usa-se ácido fosfínico, em quantidades muito pequenas, para agir como catalisador para a esterificação da colofónia com pentaeritritol. Na Patente U.S. Nº 4 650 607, Lampo et al., descrevem uma combinação catalítica de ácido fosfínico e um composto de sulfureto de fenol.

Os ésteres de colofónia de álcoois poli-hídricos,

modificados por ácido, são também já conhecidos na arte. Savageau et al., Patente U.S. Nº 3 772 171, descreve um éster de colofónia de pentaeritritol, modificado por ácido maleico, para uso em formulações de tintas de fixação rápida. McInnes et al., Patente U.S. Nº 3 874 898 descreve ésteres de colofónia de pentaeritritol, modificados por ácido isoftálico que são usados na formulação de veículos de tintas de impressão em pasta. Um ligante para uma preparação de pigmento que compreende, como seu constituinte principal, um poliéster composto por um componente ácido polibásico e um componente álcool poli-hídrico com um álcool poli-hídrico modificado por colofónia, introduzido como parte do componente álcool poli-hídrico, está descrito em Matsumura et al., Patente U.S. Nº 4.981.939. Os ácidos polibásicos, aí descritos para uso nesses ligantes, incluem o ácido tereftálico e o ácido isoftálico.

Sente-se há muito a necessidade de desenvolver os promotores de adesividade para uso em composições adesivas de fusão a quente. Ainda que a existência de ésteres de colofónia de álcoois poli-hídricos, incluindo os ésteres de colofónia de pentaeritritol modificados por ácido, esteja já bem documentada na arte, nenhum dos ésteres de colofónia até aqui discutidos foram empregues como promotores de adesividade em composições adesivas de fusão a quente. Isto deve-se em parte a problemas de compatibilidade entre os ésteres de colofónia até aqui descritos e os polímeros ou copolímeros usados nas formulações adesivas de fusão a quente.

Para que os promotores de adesividade de ésteres de colofónia sejam usados em composições adesivas de fusão a quente, é necessário que o ponto de amolecimento do promotor de adesividade de éster de colofónia seja suficientemente elevado para se usar nas composições de fusão a quente. Além disso, o promotor de adesividade de éster de colofónia deve ser relativamente compatível com os polímeros ou copolímeros usados nas composições adesivas de fusão a quente. Isto é, as composições adesivas de fusão a quente, contendo o promotor de adesividade de éster de colofónia, deverão ser relativamente

límpidas, ou seja, não demasiado turvas ou opacas, e de viscosidade estável, ou seja, não susceptíveis de que a viscosidade aumente excessivamente com o tempo.

Na Patente U.S. 4 725 384, Du Vernet, os ésteres de colofónia preparados pela reacção de uma colofónia e um álcool poli-hídrico na presença de uma combinação catalítica de ácido fosfínico e um composto de sulfureto de fenol, são ainda tratados com um sal de magnésio de um ácido orgânico para melhorar a limpidez e a estabilidade da viscosidade dos adesivos de fusão a quente que usam os ésteres de colofónia como promotores de adesividade.

Uma abordagem para elevar o ponto de amolecimento de um promotor de adesividade de éster de colofónia está descrita em Matsuo, et al., Patente U.S. Nº 4 302 371. Em Matsuo descreve-se um processo para preparar um éster de colofónia estabilizado possuindo um ponto de amolecimento mais elevado, que compreende submeter a colofónia a desproporcionamento e purificação, e esterificar a resultante colofónia desproporcionada, purificada, com um álcool poli-hídrico, trivalente ou de maior valência, para obter um éster de colofónia com um ponto de amolecimento anel e esfera ("ring and ball") de 65°C até 140°C. Matsuo et al. verificaram que, mesmo preparando um éster de colofónia purificando primeiro uma colofónia como matéria-prima para remover os materiais de peso molecular mais elevados e materiais não saponificáveis e depois esterificando a colofónia purificada com o álcool poli-hídrico, as propriedades do éster de colofónia assim obtido não foram suficientemente melhoradas para uso como adesivos de fusão a quente.

Para preparar ésteres de resina com propriedades suficientes para serem usados em adesivos de fusão a quente, Matsuo et al., verificaram que era necessário desproporcionar primeiro a colofónia como matéria prima, purificar depois a colofónia desproporcionada a fim de remover materiais de elevado peso molecular e substâncias não saponificáveis, e finalmente esterificar a colofónia desproporcionada, purificada, com um

álcool poli-hídrico. Os processos de Matsuo não são económicos e não são desejáveis pois os processos de desproporcionamento e de purificação, como destilação sob pressão reduzida e cristalização de extracção, são muito demorados, exigem aparelhos adicionais caros e restringem o abastecimento de colofónia usada no processo de esterificação para preparar os ésteres de colofónia. Portanto, os adesivos de fusão a quente formulados com promotor de adesividade de éster de colofónia serão igualmente indesejáveis sob o ponto de vista económico.

Há portanto necessidade de composições adesivas de fusão a quente que possam ser usadas a temperaturas elevadas. Há ainda necessidade de composições adesivas de fusão a quente que contenham ésteres de colofónia promotores de adesividade com pontos de amolecimento elevados. Os promotores de adesividade devem ser estáveis e compatíveis com os polímeros ou copolímeros usados na preparação das composições adesivas de fusão a quente, e devem ser preparados por métodos economicamente desejáveis.

Os Requerentes do presente invento verificaram, surpreendentemente, que composições adesivas de fusão a quente podem ser preparadas usando promotores de adesividade de ésteres de colofónia de álcoois poli-hídricos, modificados por ácido, com pontos de amolecimento elevados em vez dos correspondentes ésteres de colofónia de álcoois poli-hídricos, não modificados. Os promotores de adesividade modificados por ácido são preparados por processos que eliminam a necessidade de processos de desproporcionamento/purificação complicados e economicamente indesejáveis.

Sumário do Invento

Os promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácido do presente invento, compreendem uma colofónia, um álcool poli-hídrico e um ácido dibásico aromático em quantidades tais que resulte num promotor de adesividade com um ponto de amolecimento mais elevado do que o do éster de colofónia de álcool poli-hídrico não modificado. Os promotores

de adesividade podem compreender ainda quantidades catalíticas de catalisadores de esterificação e/ou de desproporcionamento. Os promotores de adesividade do presente invento são usados na formulação de novas composições adesivas de fusão a quente.

As composições adesivas de fusão a quente do presente invento compreendem um polímero ou copolímero, opcionalmente pelo menos um de uma cera ou de um óleo, e um éster de colofónia modificado por ácido onde o éster de colofónia modificado por ácido é preparado por esterificação de uma colofónia com um álcool poli-hídrico sob condições eficazes para completar substancialmente a reacção de esterificação, e por adição de um ácido dibásico aromático numa quantidade eficaz para aumentar o ponto de amolecimento do promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido em relação ao correspondente éster de colofónia de álcool poli-hídrico não modificado.

Descrição Detalhada do Invento

As colofónias que podem ser usadas na preparação dos promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácido do presente invento, são compostos bem conhecidos, bem como os processos para a sua preparação. A colofónia é principalmente uma mistura de ácidos monocarboxílicos em C_{20} , de anel fundido, tipificados pelos ácidos levopimérico e abiético. As colofónias incluem pez de gema ("gum rosin"), colofónia de madeira ("wood rosin") e talóleo ("tall oil rosin"). As colofónias de talóleo são particularmente preferidas na preparação dos promotores de adesividade usados no presente invento. A colofónia pode estar em bruto, ser colofónia não tratada, ou pode ser hidrogenada, desproporcionada ou polimerizada antes da reacção de esterificação.

Os álcoois poli-hídricos utilizados na preparação dos promotores de adesividade do presente invento são também bem conhecidos e estão representados por diois como etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, trimetilenoglicol; por triois como glicerol; por

tetrois como pentaeritritol; por hexois como manitol e sorbitol e por outros poliois semelhantes. O pentaeritritol é mais preferido na preparação dos promotores de adesividade do presente invento.

A reacção de esterificação usada na preparação dos promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácido do presente invento, pode realizar-se na presença de quantidades catalíticas de pelo menos um catalisador de esterificação. Estes catalisadores incluem, por exemplo, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, hidróxido de cálcio, óxido de zinco, ácido para-toluenossulfónico, carbonato de lítio, ou suas misturas. Uma quantidade catalítica como aqui usada encontra-se na gama de cerca de 0,01 a 2,0% em peso, com base no peso de colofónia.

Pode também usar-se pelo menos um catalisador de desproporcionamento na preparação dos promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácido do presente invento. São exemplos de catalisadores de desproporcionamento metais suportados ou não suportados, como paládio, níquel e platina; iodo; iodetos como o iodeto de ferro; dióxido de enxofre; e sulfuretos como o sulfureto de ferro. Outros catalisadores de desproporcionamento adequados incluem os mono e polissulfuretos de beta-naftol e os sulfuretos de fenol, como os polímeros de sulfureto de amilfenol.

Nas concretizações que utilizem catalisadores de esterificação e/ou de desproporcionamento, os catalisadores podem ser adicionados directamente à colofónia fundida antes da adição de quaisquer outros componentes da reacção de esterificação ou podem ser adicionados depois do álcool poli-hídrico ter sido adicionado à colofónia fundida. Podem ser adicionados juntos ou separadamente, nas diferentes etapas da reacção de esterificação. Quando é utilizado, o catalisador de esterificação é de preferência usado em quantidades entre cerca de 0,01 e 2% em peso, com base no peso da colofónia, enquanto que o catalisador de desproporcionamento é usado em quantidades

entre cerca de 0,05 e 1,0% em peso, com base no peso da colofónia.

O Requerente verificou com surpresa que a adição de um ácido dibásico aromático, em certas quantidades e sob certas condições, aumentava o ponto de amolecimento do éster de colofónia modificado por ácido, enquanto, ao mesmo tempo, retinha a compatibilidade do éster de colofónia modificado por ácido com os polímeros ou copolímeros usados em adesivos de fusão a quente. O ácido dibásico aromático é adicionado numa quantidade eficaz para aumentar o ponto de amolecimento do promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido, em pelo menos 2% quando comparado com o éster de colofónia de álcool poli-hídrico não modificado correspondente. De preferência junta-se o ácido dibásico em quantidades entre cerca de 1 a 8%, com mais preferência entre cerca de 2 a 6% em peso, com base no peso do promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido. A quantidade de ácido adicionada e a altura da reacção de esterificação em que o ácido é adicionado, determinam geralmente as propriedades dos promotores de adesividade quanto a ponto de amolecimento, cor e limpidez.

O ácido dibásico pode ser adicionado à reacção de esterificação com ou sem um excesso percentual equivalente do álcool poli-hídrico que está presente, com base no peso da colofónia. De preferência, o álcool poli-hídrico estará presente na mistura reaccional de esterificação em quantidades até 10% de excesso equivalente da colofónia.

O ácido dibásico pode ser adicionado directamente à colofónia fundida, antes da adição do álcool poli-hídrico. Neste caso prefere-se que o nível de ácido esteja entre cerca de 1 e 4% em peso, com base no peso do promotor de adesividade, e que o álcool poli-hídrico esteja presente em quantidades até 10% de excesso equivalente da colofónia. Com maior preferência, junta-se o ácido dibásico à reacção de esterificação depois da colofónia e o álcool terem reagido até ao ponto em que o índice

de acidez da mistura reaccional de esterificação tenha descido até menos do que cerca de 100. Nas concretizações mais preferidas, junta-se o ácido dibásico aromático à reacção de esterificação depois do índice de acidez da mistura reaccional de esterificação ter descido até menos do que cerca de 50. O índice de acidez, como aqui usado, refere-se ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar uma grama de colofónia.

O promotor de adesividade de éster de colofónia assim modificado mostrará um ponto de amolecimento mais elevado quando comparado com um éster de colofónia não modificado correspondente, sem sofrer o correspondente grande aumento de peso molecular esperado de uma das suas fracções. Portanto, o promotor de adesividade de éster de colofónia do presente invento manterá a sua compatibilidade com os polímeros ou copolímeros aqui descritos e, em particular, com os copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) e etileno-acetato de vinilo (EVA) usados nos adesivos de fusão a quente.

Os ácidos dibásicos aromáticos que podem ser usados na preparação dos promotores de adesividade do presente invento, incluem ácido orto-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e anidrido ftálico. O mais preferido é o ácido isoftálico.

Podem ser também adicionados outros componentes à reacção de esterificação, dependendo das propriedades desejadas para a composição final do adesivo de fusão a quente. Por exemplo, podem juntar-se outros promotores de adesividade, agentes plastificantes, neutralizantes, antioxidantes, estabilizadores de viscosidade e semelhantes.

Os polímeros ou copolímeros utilizados nas composições adesivas de fusão a quente do presente invento incluem copolímeros etilénicos de etileno e de vários outros monómeros como o acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo e outros acrilatos. Além disso, utilizam-se no presente invento copolímeros de bloco estirénico (SBC) como o SBS, o estireno-

-isopreno-estireno (SIS) e o estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). Nas composições adesivas de fusão a quente do presente invento são particularmente preferidos os copolímeros de baseados em EVA e SBS.

São exemplos preferidos de ceras utilizadas nas composições adesivas de fusão a quente, baseadas em copolímeros etilénicos, as ceras minerais, como a cera parafínica e a cera microcristalina, e as ceras sintéticas como a cera de polietileno e a cera de polipropileno. Podem também ser usadas outras ceras animais ou vegetais.

São exemplos preferidos do óleo utilizado nas composições de fusão a quente baseadas em SBC, do presente invento, os óleos minerais de peso molecular relativamente elevado e oligómeros olefínicos. Podem também ser usados outros óleos vegetais e/ou animais. Os óleos que podem ser usados incluem o óleo mineral branco KaydolTM, um hidrocarboneto líquido refinado do petróleo (Whitco Corp., New York, NY) e o ShellflexTM 371, um hidrocarboneto do petróleo que é um destilado nafténico pesado, refinado por solvente, hidro-tratado, tratado com ácido (Shell Chemical, Houston, TX). Os óleos são indicados a título de exemplo e não se pretende que limitem o âmbito das Reivindicações do pedido de patente.

Nas concretizações preferidas dos processos de preparação dos promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácido usados nas composições adesivas de fusão a quente, do presente invento, funde-se num talóleo numa atmosfera inerte, tal como por exemplo azoto. A reacção de esterificação realiza-se de preferência na presença de uma atmosfera de gás azoto fornecido pela purga de azoto do vaso reaccional antes da adição dos reagentes e por um aspersor de azoto durante a reacção. Como uma cor clara é uma propriedade desejável para o éster de colofónia e a cor é sensível à exposição ao oxigénio, prefere-se minimizar a exposição ao oxigénio.

A colofónia irá perfazer de cerca de 78 a 92% em peso do

promotor de adesividade, com maior preferência de cerca de 80 a 90% em peso do promotor de adesividade. À colofónia fundida juntam-se pentaeritritol, ácido isoftálico e quantidades catalíticas de catalisadores de esterificação e de desproporcionamento. O pentaeritritol estará de preferência presente em quantidades até cerca de 10% de excesso de equivalente de colofónia, enquanto que o ácido isoftálico estará presente em quantidades entre cerca de 1 a 8% em peso de promotor de adesividade. O catalisador de esterificação estará presente em quantidades entre cerca de 0,01 e 2%, enquanto que o catalisador de desproporcionamento estará presente em quantidades entre cerca de 0,05 e 1%, tudo em percentagens em peso com base no peso de colofónia.

A mistura reaccional é mantida a uma temperatura entre cerca de 180° e 300°C por tempo suficiente para se completar a reacção de esterificação, tipicamente de 8 a 15 horas. O progresso da esterificação pode ser acompanhado por análise convencional da mistura reaccional para determinar o índice de acidez. Geralmente a esterificação pode ser terminada com qualquer índice de acidez pretendido. A reacção de esterificação considera-se substancialmente completa quando o índice de acidez não varia apreciavelmente com o tempo. De preferência a reacção de esterificação é terminada quando o índice de acidez da mistura reaccional de esterificação é inferior a cerca de 20, com maior preferência, inferior a cerca de 15.

Nos processos mais preferidos de preparação dos promotores de adesividade do presente invento, juntam-se, directamente à colofónia fundida, quantidades catalíticas de catalisadores de esterificação e de desproporcionamento. O pentaeritritol é depois adicionado ao vaso reaccional e aumenta-se a temperatura da mistura até cerca de 270°C. Deixa-se então a mistura reagir até que o índice de acidez da mistura decaia para menos do que cerca de 50. Junta-se à mistura reaccional a quantidade pretendida de ácido isoftálico, de preferência entre cerca de 2 a 6% em peso do promotor de adesividade. Deixa-se então que a mistura reaja adicionalmente até que o índice de acidez da

mistura reaccional de esterificação seja inferior a cerca de 15. Arrefece-se depois a mistura reaccional até aproximadamente 200°C, altura em que é descarregada do vaso reaccional.

Os promotores de adesividade de ésteres de colofónia de álcool poli-hídrico modificados por ácido resultantes, apresentam pontos de amolecimento mais elevados quando comparados com os dos correspondentes ésteres de colofónia poli-hídrica não modificados, mantendo no entanto pesos moleculares relativamente baixos, variando entre cerca de 1000 e 1800. Os promotores de adesividade de ésteres de colofónia modificados por ácido, apresentam, tipicamente pontos de amolecimento pelo menos cerca de 2% mais elevados do que os correspondentes ésteres de colofónia não modificados e, em alguns casos, até 20% mais elevados do que os ésteres de colofónia não modificados. Os promotores de adesividade são compatíveis com copolímeros, particularmente os copolímeros de EVA e os copolímeros de blocos SBS, que são usados nas formulações adesivas de fusão a quente, compatibilidade esta que é evidenciada pela limpidez das composições adesivas de fusão a quente resultantes. Quando fundidos a quente são também estáveis a alterações de viscosidade, pelo que os promotores de adesividade podem ser usados nas composições adesivas de fusão a quente do presente invento sem problemas associados a um aumento excessivo de viscosidade ao longo do tempo.

Em geral, as composições adesivas de fusão a quente do presente invento, baseadas em copolímeros etilénicos, são preparadas combinando, de preferência numa atmosfera inerte, o promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido, com a cera a uma temperatura eficaz para fundir tanto o promotor de adesividade como a cera sem os degradar. O promotor de adesividade é de preferência adicionado a de cerca de 10 e 60% em peso, sendo a cera adicionada a entre cerca de 5 e 50% em peso. Depois da mistura promotor de adesividade/cera ter fundido, sob agitação, junta-se lentamente à mistura fundida entre cerca de 10-75% em peso do copolímero etilénico. Todas as percentagens em peso são com

base no peso total da composição adesiva de fusão a quente.

Nas concretizações preferidas, combina-se cerca de 50% em peso de um éster de colofónia modificado por ácido isoftálico com cerca de 20% em peso de uma cera microcristalina de parafina e funde-se a mistura, sob agitação, a uma temperatura de cerca de 177°C. Adiciona-se lentamente à mistura fundida, ao longo de um período entre cerca de $\frac{1}{2}$ e cerca de 1 hora, cerca de 30% em peso de um copolímero de EVA. Depois do copolímero de EVA se ter incorporado completamente na mistura fundida, formando portanto uma mistura homogénea de promotor de adesividade, cera e copolímero, o adesivo fundido a quente é descarregado e arrefecido até temperatura ambiente.

As composições adesivas fundidas a quente, baseadas em EVA, do presente invento compreendem entre cerca de 10 e 75% em peso de um copolímero de EVA, entre cerca de 5 e 50% em peso de uma cera e de cerca de 10 a 60% de um promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido. Com maior preferência o adesivo de fusão a quente compreende entre cerca de 10 e 40% em peso de copolímero de EVA, entre cerca de 5 e 30% em peso de cera e entre cerca de 30 e 60% em peso de éster de colofónia modificado por ácido. Os adesivos resultantes podem ser usados como adesivos vedantes a quente para cartões e embalagens, vedantes, adesivos de encadernações e adesivos de montagens vários.

Geralmente os adesivos de copolímeros de SBC (p. ex. SEBS, SIS e SBS) podem ser formulados usando técnicas conhecidas na arte. Um exemplo de procedimento consiste em colocar aproximadamente metade da concentração total da resina promotora de adesividade numa caldeira misturadora, encamisada, de preferência numa misturadora de construção reforçada, encamisada, equipada com rotores, e aumentando depois a temperatura para uma gama entre cerca de 110° e 176,6°C (230°F e 350°F), sendo a temperatura precisa utilizada dependente do ponto de fusão das resinas promotoras de adesividade em causa. Quando a colofónia se funde, inicia-se a agitação e junta-se o



polímero de blocos juntamente com quaisquer estabilizadores ou aditivos opcionais cuja presença seja desejada, sendo a adição destes últimos componentes estendida durante um período prolongado para evitar a formação de grumos. A mistura e o aquecimento continuam até se obter uma massa macia, homogênea, após o que se mistura o resto da resina promotora de adesividade e o óleo, completa e uniformemente. Os adesivos de fusão a quente resultantes são geralmente produzidos com um óleo a granel e são embalados em caixas ou tubos com revestimento de separação.

Os adesivos resultantes podem ser usados na montagem ou construção de várias aplicações descartáveis incluindo, mas não se limitando a, toalhetes sanitários, fraldas descartáveis, batas hospitalares, almofadas de cama e semelhantes. Os adesivos são particularmente úteis na montagem de artigos descartáveis que usem técnicas de construção em multi-linha onde pelo menos um substrato de polietileno ou de polipropileno se liga a pelo menos um substrato de polietileno em folha não tecida. Além disso, os adesivos são úteis na ligação de elásticos a substratos de polietileno, polipropileno ou a folhas não tecidas, de modo a, por exemplo, melhorar dobras resistentes a elongação. O adesivo pode também ser usado em aplicações de construção descartáveis menos exigentes tais como para terminar vedações de perímetros.

As composições adesivas à base de SBC, do presente invento, compreendem entre cerca de 10 e 70% em peso de SBC, entre cerca de 0 e 40% em peso de óleo e cerca de 20 a 70% de um promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido. Com mais preferência o adesivo de fusão a quente compreende entre cerca de 20 e 40% em peso de SBC, entre cerca de 5 e 25% em peso de óleo e entre 30-60% em peso do éster de colofónia modificado por ácido.

Os seguintes Exemplos descrevem o modo e o processo de preparação e o uso do invento e estabelecem o melhor modo de realizar o invento, mas não devem ser considerados como



limitantes do invento.

EXEMPLOS

Exemplo 1

A um vaso reaccional adequado, equipado com um agitador e um termómetro, adicionaram-se 2000 g de um talóleo com um índice de acidez de 178 e um ponto de amolecimento de anel e esfera de 82. Aquece-se a colofónia em atmosfera de azoto até cerca de 170°C para fundir a colofónia. À colofónia fundida juntaram-se 10,6 g de VultacTM-2 (Pennwalt Corp., Philadelphia, PA), 2,3 g de ácido fosforoso e 246 g de pentaeritritol. Aqueceu-se a mistura até aproximadamente 270°C e deixou-se a mistura reagir até que o índice de acidez descesse até cerca de 30. Aplicou-se vácuo e aspersão de vapor ao vaso reaccional e deixou-se a mistura reagir até que o índice de acidez da mistura reaccional fosse de cerca de 9. Removeu-se o vácuo e a aspersão de vapor do vaso reaccional e deixou-se arrefecer o vaso até cerca de 220°C, altura em que se juntaram à mistura reaccional 8,3 g de um conjunto estabilizador contendo um antioxidante e um estabilizador de viscosidade. O éster de colofónia foi ainda arrefecido até cerca de 170°C, descarregado do vaso e deixado arrefecer até à temperatura ambiente. O éster de colofónia não modificado resultante foi analisado quanto ao índice de acidez, ponto de amolecimento de anel e esfera, e cor, como aqui se descreve abaixo. Os resultados estão indicados na Tabela 1.

Preparou-se uma composição adesiva de fusão a quente baseada em EVA, utilizando o promotor de adesividade de éster de colofónia não modificada, combinando cerca de 50% em peso do éster de colofónia com cerca de 20% em peso de uma cera microcristalina de parafina (Be SquareTM 185 Amber; Petrolite Corporation, St. Louis, MO) e fundindo a mistura éster de colofónia/cera, sob agitação, a cerca de 177°C. À mistura fundida juntou-se cerca de 30% em peso de um copolímero de etileno-acetato de vinilo (ElvaxTM 250; E.I. DuPont Co., Wilmington, DE). O copolímero de EVA foi adicionado lentamente

ao longo de um período de cerca de $\frac{1}{2}$ hora. Depois de se ter formado uma mistura homogênea de éster de colofónia, cera e copolímero de EVA, retiraram-se alíquotas apropriadas da substância de fusão a quente, para serem analisadas quanto à sua limpidez, cor e estabilidade de viscosidade, de acordo com os processos aqui descritos abaixo. Os resultados desses testes estão indicados na Tabela 2.

Exemplo 2

A um vaso reaccional adequado, como descrito no Exemplo 1, juntaram-se 2000 gramas de um talóleo de com um índice de acidez de 178 e um ponto de amolecimento "anel e esfera" de 82. Aqueceu-se a colofónia até cerca de 180° sob agitação para fundir a colofónia. À colofónia fundida juntaram-se 10,6 g de Vultac-2, 2,3 g de ácido fosforoso e 246 g de pentaeritritol. Aumentou-se a temperatura da mistura até cerca de 270°C e deixou-se reagir até que o índice de acidez da mistura reaccional fosse de cerca de 50. À mistura reaccional juntaram-se 46,9 g de ácido isoftálico. Deixou-se a mistura reagir até que o índice de acidez atingisse cerca de 30, altura em que se aplicou vácuo e uma aspersão de vapor ao vaso reaccional. Deixou-se de novo a mistura reagir até que o índice de acidez da mistura reaccional fosse de cerca de 8, altura em que se removeu o vácuo e a aspersão de vapor do vaso. Reduziu-se a temperatura da mistura reaccional até cerca de 220°C, altura em que se juntaram cerca de 8,3 g de um conjunto estabilizador contendo um antioxidante e um estabilizador de viscosidade, à mistura reaccional. O éster de colofónia modificado por ácido foi ainda arrefecido até cerca de 170°C, descarregado do vaso e deixado arrefecer até temperatura ambiente. O resultante éster de colofónia modificado por ácido foi então analisado quanto a índice de acidez, ponto de amolecimento de "anel e esfera" e cor, como abaixo se descreve. Os resultados estão indicados na Tabela 1.

De acordo com os processos descritos no Exemplo 1, preparou-se uma composição adesiva de fusão a quente, utilizando

o promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido. O adesivo de fusão a quente foi então analisado quanto a cor, limpidez e estabilidade de viscosidade como abaixo se descreve. Os resultados estão indicados na Tabela 2.

Exemplo 3

Preparou-se um éster de colofónia modificado por ácido, de acordo com o procedimento do Exemplo 2, com a excepção de se terem usado no Exemplo 3, 272,2 g de pentaeritritol e 140,7 g de ácido isoftálico. O éster de colofónia modificado por ácido, resultante, foi analisado quanto a índice de acidez, ponto de amolecimento de "anel e esfera" e cor, como abaixo se descreve. Os resultados estão indicados na Tabela 1.

Preparou-se uma composição adesiva de fusão a quente utilizando o promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido, de acordo com os processos descritos no Exemplo 1. A resultante composição adesiva de fusão a quente foi analisada quanto a cor, limpidez e estabilidade de viscosidade, como abaixo se descreve. Os resultados estão indicados na Tabela 2.

Procedimentos dos testes

Os pontos de amolecimento dos promotores de adesividade de ésteres de colofónia foram determinados por processos de ponto de amolecimento de "anel e esfera" que é bem conhecido dos peritos da arte. O índice de acidez, como aqui usado, refere-se ao número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar 1 grama de éster de colofónia.

Os valores de cor, tanto para os promotores de adesividade de ésteres de colofónia como para as composições adesivas de fusão a quente, foram determinados colocando uma quantidade apropriada de material em bruto, fundido, num tubo de cor Gardner e comparando depois a cor do material fundido com uma



escala de Gardner. Os processos para determinar a cor pela escala de Gardner são também bem conhecidos dos peritos da arte.

Para a determinação da estabilidade de viscosidade e da limpidez das composições adesivas de fusão a quente, os adesivos de fusão a quente resultantes, fundidos, preparados de acordo com os processos acima descritos, foram inicialmente analisados quanto à viscosidade a 177°C usando um viscosímetro Brookfield LVT. A substância de fusão a quente fundida foi colocada num receptáculo e fizeram-se observações visuais iniciais do fundo do receptáculo visto através da espessura do adesivo de fusão a quente para determinar a limpidez. O receptáculo contendo o adesivo fundido a quente foi então colocado numa estufa com ar forçado, a 177°C durante 96 horas. O receptáculo foi então retirado da estufa e fizeram-se medidas da viscosidade e observações visuais finais, observando-se de novo o fundo do receptáculo através da espessura de adesivo de fusão a quente. Para os fins deste pedido de patente, os valores de limpidez ligados aos adesivos de fusão a quente resultantes são os seguintes:

- 0 = Límpido
- 1 = Muito ligeiramente turvo
- 2 = Ligeiramente turvo
- 3 = Turvo

Tabela 1
Éster de colofónia modificado por ácido

<u>Exemplo</u>	<u>Ácido isoftálico</u> <u>adicionado, % em</u> <u>_____ peso _____</u>	<u>Índice de</u> <u>acidez _____</u>	<u>Ponto de</u> <u>Amolecimento</u> <u>_____ °C _____</u>	<u>Cor</u> <u>_____ G _____</u>
1	0	9	101,5	4 ⁻
2	2	7,8	108,7	4 ⁻
3	6	8,6	122,0	3 ⁺

Tabela 2Adesivo de fusão a quente

<u>Exemplo</u>	<u>Limpidez</u>		<u>Cor (G)</u>		Aumento de
	<u>Inicial</u>	<u>Final</u>	<u>Inicial</u>	<u>Final</u>	<u>viscosidade,</u> <u>%</u>
1	1	1	4 ⁺	12 ⁻	19
2	0	2	4	11 ⁺	12
3	1	3	4 ⁻	11 ⁺	25

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Composição adesiva de fusão a quente, caracterizada por compreender:

(a) pelo menos cerca de 10 a 75 por cento em peso de um copolímero etilénico e um copolímero de blocos estirénico; e

(b) cerca de 10 a 60 por cento em peso de um promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido, compreendendo o referido promotor de adesividade de éster de colofónia :

cerca de 78-92 por cento em peso de uma colofónia;

até cerca de 10 por cento de excesso de equivalente de um álcool poli-hídrico, com base no peso de colofónia; e

cerca de 1-8 por cento em peso de um ácido aromático dibásico.

2 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a colofónia ser escolhida entre as do grupo constituído por pez de gema, colofónia de madeira e talóleo.

3 - Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por a colofónia ser talóleo.

4 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o álcool poli-hídrico ser escolhido entre os do grupo constituído por pentaeritritol, glicerol, etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, trimetilenoglicol, manitol, sorbitol e suas misturas.

5 - Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada por o álcool poli-hídrico ser o pentaeritritol.

6 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o ácido aromático dibásico ser escolhido entre os do grupo constituído por ácido orto-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico e anidrido ftálico.

7 - Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada por o ácido aromático dibásico ser o ácido isoftálico.

8 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender de cerca de 10 a 75 por cento em peso de pelo menos um copolímero etilénico e um copolímero de blocos estirénico.

9 - Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada por o copolímero etilénico ser um copolímero de etileno-acetato de vinilo.

10 - Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada por o copolímero de blocos estirénico ser escolhido entre os do grupo constituído por estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno e estireno-etileno-butileno-estireno.

11 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender cerca de 0-40 por cento em peso do óleo escolhido entre os do grupo constituído por óleo mineral, óleo vegetal, óleo animal e oligómeros olefínicos.

12 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender cerca de 5-50 por cento em peso da cera escolhida entre as do grupo constituído por ceras minerais, animais e vegetais.

13 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender entre cerca de 10 e 60 por cento em peso do promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido.

14 - Composição adesiva de fusão a quente, caracterizada por compreender:

(a) entre cerca de 10 e 75 por cento em peso de pelo menos um copolímero etilénico e um copolímero de blocos estirénico escolhido entre os do grupo constituído por etileno-acetato de vinilo, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno e estireno-etileno-butileno-estireno;

(b) entre cerca de 0 e 50 por cento em peso de pelo menos um óleo escolhido entre os do grupo constituído por óleo



mineral, óleo vegetal, óleo animal e oligómeros olefínicos, e uma cera escolhida entre as do grupo constituído por ceras minerais, animais ou vegetais; e

(c) entre cerca de 10 e 60 por cento em peso de um promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido, compreendendo o referido promotor de adesividade:

de cerca de 78 a 92 por cento em peso de talóleo até cerca de 10 por cento de excesso de equivalente de pentaeritritol, com base no peso da colofónia; e

de cerca de 1 a 8 por cento em peso de ácido isoftálico.

15 - Promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido para uso em composições adesivas de fusão a quente, caracterizado por compreender:

- (a) uma colofónia,
- (b) um álcool poli-hídrico; e
- (c) um ácido aromático dibásico.

16 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por compreender entre cerca de 78 e 92 por cento em peso da colofónia, até cerca de 10 por cento de excesso de equivalente do álcool poli-hídrico, com base no peso da colofónia e entre cerca de 1 e 8 por cento em peso do ácido aromático dibásico.

17 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por a colofónia ser escolhida entre as do grupo constituído por talóleo, pez de gema e colofónia de madeira.

18 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a colofónia ser talóleo.

19 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o álcool poli-hídrico ser escolhido entre os do grupo constituído por pentaeritritol, glicerol, etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol,

tetraetilenoglicol, trimetilenoglicol, manitol, sorbitol e suas misturas.

20 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o álcool poli-hídrico ser o pentaeritritol.

21 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o ácido aromático dibásico ser escolhido entre os do grupo constituído por ácido orto-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e anidrido ftálico.

22 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o ácido aromático dibásico ser o ácido isoftálico.

23 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por compreender ainda quantidades catalíticas de pelo menos um catalisador de esterificação, com base no peso da colofónia.

24 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por compreender ainda quantidades catalíticas de pelo menos um catalisador de desproporcionamento, com base no peso da colofónia.

25 - Promotor de adesividade de éster de colofónia modificado por ácido para uso em composições adesivas de fusão a quente, caracterizado por compreender:

- (a) entre cerca de 78 e 92 por cento em peso de talóleo;
- (b) até cerca de 10 por cento de excesso de equivalente de pentaeritritol, com base no peso do talóleo; e
- (c) entre cerca de 2 e 6 por cento em peso de ácido isoftálico.

26 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por compreender ainda entre cerca de 0,01 e 2 por cento em peso de pelo menos um catalisador de esterificação,

com base no peso da colofónia.

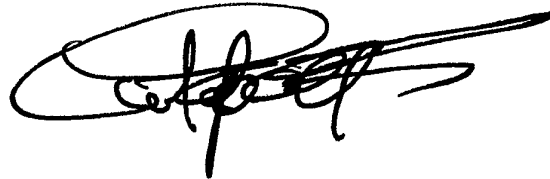
27 - Promotor de adesividade de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por compreender ainda entre cerca de 0,05 e 1 por cento em peso de pelo menos um catalisador de desproporcionamento, com base no peso da colofónia.

28 - Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda pelo menos um óleo e uma cera.

Lisboa, -7. MAI 1992

Por UNION CAMP CORPORATION

=O AGENTE OFICIAL=

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'U' followed by several loops and a long horizontal stroke extending to the right.