

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 230**

51 Int. Cl.:

C09J 123/10 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

C09J 123/14 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 18207307 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2020 EP 3480273**

54 Título: **Composiciones adhesivas y uso de las mismas**

30 Prioridad:

19.11.2010 US 41550110 P

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

22.06.2021

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

Henkelstraße 67

40589 Düsseldorf, DE y

HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

ELLIS, RICHARD;

EODICE, ANDREA KEYS;

KASPER, DIRK;

PADURSCHEL, PETRA y

PAUL, CHARLES W

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 835 230 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

Composiciones adhesivas y uso de las mismas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a adhesivos que comprenden un componente de polímero, al menos un nucleador y al menos una cera funcionalizada. Más particularmente, la invención se refiere a adhesivos que tienen una mayor resistencia al calor y un menor tiempo de fijación, haciendo que estos adhesivos sean especialmente adecuados para aplicaciones de ensamblaje y envasado.

Antecedentes de la invención

Los adhesivos se aplican a sustratos y se usan ampliamente para diversas aplicaciones comerciales e industriales, como ensamblaje y envasado de productos.

Los adhesivos de fusión en caliente se usan ampliamente en la industria del envasado para sellar estuches de cartón, bandejas y cartones. Algunas aplicaciones de envasado requieren un adhesivo para mantener una unión fuerte a un sustrato bajo condiciones extremas de tensión y golpes durante la manipulación y altas temperaturas y humedad. Asimismo, los estuches y cartones a menudo se encuentran con temperaturas muy altas durante el transporte, por tanto, en estas aplicaciones se requieren adhesivos que tengan una resistencia al calor suficientemente buena. Debe entenderse que "resistencia al calor suficientemente buena" significa que el adhesivo unido mantiene el desgarro de la fibra a temperatura elevada, por ejemplo, más de 52 °C (125 °F) y, por lo tanto, no debería ablandarse inmediatamente cuando se activa por una temperatura elevada, con el resultado de que la unión adhesiva se afloja y/o las piezas unidas se desplazan unas respecto a otras.

Los desarrollos recientes en la tecnología de polímeros han permitido una nueva generación de propileno con varios adhesivos basados en comonomeros. Sin embargo, estos adhesivos suelen tener un tiempo de fijación prolongado. Para un rendimiento rápido, los fabricantes de envases desean adhesivos con un tiempo de fijación corto.

Para aumentar el rendimiento, se añade un nucleador al adhesivo termofusible a base de polipropileno para acelerar el tiempo de cristalización (tiempo de fijación) en el documento US2005/0288412. Sin embargo, el inconveniente de este enfoque es que la resistencia al calor del adhesivo también puede disminuir. El documento US 2010/0059178 A1 divulga adhesivos de fusión en caliente que comprenden cantidades específicas de al menos una poliolefina funcionalizada y una cera.

Existe una necesidad en la técnica de un adhesivo termofusible que posea una buena resistencia al calor alta y rendimientos de tiempo de fijación rápidos. La presente invención satisface esta necesidad.

40 Breve resumen de la invención

La invención proporciona nuevos adhesivos, métodos de uso de adhesivos para unir sustratos entre sí, y a artículos manufacturados que comprenden los adhesivos.

En una realización inventiva, el adhesivo de la presente invención comprende (a) un componente de polímero que contiene en forma polimerizada al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero; (b) al menos un nucleador seleccionado de una tris amida aromática o un componente de amida múltiple; y (c) al menos una cera funcionalizada, que es una cera injertada con al menos un anhídrido dicarboxílico olefínicamente insaturado de menos de 12 átomos de carbono y que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g. El nucleador también se puede seleccionar entre sales de ácidos orgánicos, ácidos fosfóricos, ionómeros de ácido etileno-(met)acrílico, dibencilidenorbitoles, alcoholes de azúcar y sus correspondientes derivados. La cera funcionalizada se puede seleccionar entre ceras injertadas con ácido o anhídrido carboxílico insaturado. En una realización adicional, la cera funcionalizada es un polipropileno injertado con anhídrido maleico.

En otro aspecto, la invención está dirigida a un adhesivo que comprende (1) de 30 a 99 % en peso, en función del peso total del adhesivo, de un componente de polímero, que contiene en forma polimerizada al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero; (2) de 0,05 a 1 % en peso, en función del peso total del adhesivo, de al menos un nucleador seleccionado de una tris amida aromática o un componente de amida múltiple; y (3) de 0,01 a 5,0 % en peso en función del peso total del adhesivo, de al menos una cera funcionalizada, que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g, en el que el % en peso total del adhesivo es igual a 100 % en peso.

En una realización de la presente invención, el componente de polímero es un solo polímero o una mezcla polimérica. El componente de polímero puede comprender al menos un copolímero de propileno y al menos un comonomero seleccionado entre etileno y/o alfa-olefinas C₄₋₂₀, en el que el copolímero contiene preferentemente en forma polimerizada al menos 65 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso de propileno y/o preferentemente no contiene más de 35 % en peso, más preferentemente no más de 20 % en peso de etileno y/o alfa-olefinas C₄₋₂₀,

cada uno en función del peso total del copolímero.

En un aspecto adicional, los adhesivos de la invención son adhesivos de fusión en caliente.

- 5 En otra realización, los adhesivos de la invención comprenden además aceites, adherentes, ceras no funcionalizadas, plastificantes y/o estabilizantes y/o mezclas de los mismos.

10 Otro aspecto está dirigido a un proceso para formar adhesivos con alta resistencia al calor y tiempo de fijación rápido que comprende calentar un componente de polímero que contiene en forma polimerizada al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero, a su estado fundido; añadir al menos un nucleador seleccionado de una tris amida aromática o un componente de amida múltiple y al menos una cera funcionalizada, que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g, al componente de polímero fundido, donde la relación de peso del nucleador a la cera funcionalizada varía de 1:500 a 50:1, hasta que se forme una mezcla homogénea; y enfriar la mezcla, preferentemente a temperatura ambiente (22 °C). El adhesivo enfriado puede granularse o formarse en bloques para su almacenamiento o envío. El adhesivo se puede recalentar para aplicarse sobre sustratos.

15 Una realización adicional está dirigida a aplicar el adhesivo descrito en el presente documento. El adhesivo se aplica en estado fundido sobre un sustrato; colocando otro sustrato sobre el adhesivo fundido; enfriar el adhesivo formando así una unión de dos sustratos.

20 Otro aspecto más de la invención está dirigido a artículos manufacturados que comprenden los adhesivos descritos en el presente documento. Los artículos manufacturados abarcados por la invención incluyen estuches, cartones y bandejas.

25 Breve resumen de las figuras

Las figuras 1-3 son diagramas que ilustran la colocación de la gota de adhesivo y otros parámetros dimensionales usados para medir la resistencia al calor de una unión adhesiva.

30 Las Figuras 4-7 son fotografías microscópicas de esferulitas en formulaciones adhesivas con aumento de 1000X y luz de polarización cruzada.

La Figura 8 es una curva de DSC de Epolene E43.

35 Descripción detallada de la invención

Todos los documentos citados en el presente documento se incorporan en su totalidad como referencia.

40 El término "componente de polímero" como se usa en el presente documento, se refiere a un solo (co)polímero o una mezcla de diferentes (co)polímeros, en donde el total combinado de todas las unidades derivadas de propileno en todos los (co)polímeros del componente de polímero es al menos 65 % en peso, en función del peso total del componente de polímero. El término (co)polímero, como se usa en el presente documento, se refiere a homopolímeros de polipropileno o copolímeros de propileno y comonómeros seleccionados de etileno y/o alfa olefinas C4-20.

45 El componente de polímero puede comprender un copolímero de propileno y al menos un comonómero seleccionado entre etileno o alfa-olefinas C4-20. El polímero preferido para la práctica de esta invención comprende normalmente unidades derivadas de propileno en una cantidad de al menos 65 % en peso, preferentemente al menos 80 % en peso y más preferentemente al menos 85 % en peso del copolímero. La cantidad típica de unidades derivadas de comonómero de etileno es preferentemente al menos 1 % en peso, más preferentemente al menos 2 % en peso y particular y preferentemente al menos 4 % en peso, y la cantidad máxima de unidades derivadas de etileno presente en estos copolímeros preferentemente no excede 35 % en peso, más preferentemente no excede 30 % en peso y particular y preferentemente no excede 20 % en peso del copolímero. La cantidad de unidades derivadas de las alfa-olefinas C4-20 descritas anteriormente, en caso de estar presentes, es preferentemente al menos 1 % en peso, más preferentemente al menos 2 % en peso y particular y preferentemente al menos 4 % en peso, y la cantidad máxima típica de unidades derivadas de alfa-olefinas C4-20 descritas anteriormente, preferentemente no excede 35 % en peso, más preferentemente no excede 30 % en peso y particular y preferentemente no excede 20 % en peso del copolímero. El total combinado de unidades derivadas de etileno y cualquier alfa-olefina C4-20 preferentemente no excede 35 % en peso, más preferentemente no excede 30 % en peso, y particular y preferentemente no excede 20 % en peso del copolímero.

60 El componente de polímero puede comprender al menos un (co)polímero de polipropileno semicristalino. El término "(co)polímero de polipropileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un homopolímero o copolímero de polipropileno, en el que contiene en forma polimerizada al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del (co)polímero de polipropileno.

65 El término "semicristalino" usado para el polímero de polipropileno se refiere a aquellos materiales poliméricos que

contienen regiones tanto cristalinas como amorfas en el estado sólido. En la región cristalina, las cadenas moleculares de los polímeros están todas dispuestas en matrices tridimensionales ordenadas cuya estructura se puede caracterizar completamente por sus celdas unitarias, la unidad estructural más pequeña usada para describir un cristal. Los polímeros amorfos, por el contrario, no tienen estructuras tridimensionales ordenadas en estado sólido. Sus cadenas moleculares están dispuestas de forma completamente aleatoria en el espacio. Los polímeros semicristalinos se pueden distinguir fácilmente de los polímeros completamente amorfos observando la presencia o ausencia de un punto de fusión (T_m) y la entalpía o calor de fusión asociados (ΔH_m) derivados de la transformación del estado cristalino en estado líquido al calentar. Todos los polímeros semicristalinos exhiben un punto de fusión, mientras que los polímeros amorfos no tienen punto de fusión. Los polímeros amorfos experimentan una transición de un estado sólido vítreo a un estado clásico gomoso en un intervalo de temperatura estrecho alrededor de una temperatura de transición vítrea T_g . No se debe confundir la temperatura de transición vítrea T_g con el punto de fusión T_m . A diferencia de la transición de fusión de los materiales cristalinos, la transición vítrea de los polímeros amorfos no tiene un cambio de entalpía (ΔH) asociado.

Debe entenderse que los polímeros de polipropileno semicristalinos definidos anteriormente se denominan a menudo polímeros cristalinos en el comercio. A excepción de los monocristales preparados en los laboratorios a pequeña escala, los polímeros cristalinos perfectos no se encuentran en el mundo comercial y todos los denominados polímeros cristalinos, estrictamente hablando, son semicristalinos. La definición de polímeros semicristalinos establecida en el presente documento, por lo tanto, también incluye "polímeros de polipropileno cristalinos".

Dado que los polímeros de polipropileno semicristalinos contienen regiones tanto cristalinas como amorfas, además de la transición de fusión de cristales, pueden presentar una transición vítrea asociada con la región amorfa del material. La transición vítrea tiene lugar a una temperatura por debajo del punto de fusión.

El término "polímero de polipropileno semicristalino" como se usa en la presente invención se refiere a polímeros de polipropileno que tienen un calor de fusión, tal como se determina mediante DSC, de al menos 30 J/g, preferentemente al menos 40 J/g, y más preferentemente al menos 50 J/g. El término "calor de fusión" como se usa en el presente documento, se refiere a la energía absorbida al convertir un material de un estado cristalino o semicristalino a un estado amorfo, y este valor puede determinarse mediante varios métodos analíticos, incluyendo la norma ISO 11357-3. A menos que se indique de otro modo, todos los valores de calor de fusión notificados se determinan de acuerdo con la norma ISO 11357-3, con ajustes menores como se indica en la sección experimental.

Los polímeros de polipropileno semicristalinos del tipo descrito anteriormente pueden adquirirse de numerosas fuentes comerciales, por ejemplo, polímeros de polipropileno semicristalinos a base de polipropileno, entre otros, de Lyondell Basell, Ineos, Borealis TVK y Exxon Mobil.

En una realización de la invención, el componente de polímero es una mezcla polimérica que comprende al menos un polímero de polipropileno semicristalino y al menos un caucho elastomérico. Caucho elastomérico, elastómero y polímero elastomérico son términos sinónimos. Estos materiales son completamente amorfos o de cristalinidad muy baja, preferentemente con un calor de fusión de <30 J/g, más preferentemente <20 J/g y lo más preferentemente <10 J/g, según se determina de acuerdo con la norma ISO 11357-3. El término "caucho elastomérico" refleja la propiedad del material de que puede sufrir un alargamiento sustancial y luego volver a sus dimensiones aproximadamente originales tras la liberación de la tensión que alarga el material. Preferentemente, el caucho elastomérico de la presente invención tendrá menos de 50 %, tal como menos de 30 % o menos de 10 % de fijación permanente después de un minuto cuando se recupere de una deformación del 100 % aplicada durante un minuto a una temperatura de 22 °C. El caucho elastomérico de la presente invención puede seleccionarse entre cauchos de etileno-propileno (EPR) y/o cauchos de etileno-propileno dieno (EPDM). La mezcla polimérica también contiene en forma polimerizada al menos 65 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso de propileno y/o preferentemente contiene en forma polimerizada no más de 35 % en peso, más preferentemente no más de 20 % en peso de etileno y/o alfa-olefinas C4-20. Preferentemente, cada uno de los polímeros en la mezcla polimérica también contiene en forma polimerizada al menos 65 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso de propileno y/o preferentemente contiene en forma polimerizada no más de 35 % en peso, más preferentemente no más del 20 por ciento en peso de etileno y/o alfa-olefinas C4-20.

El caucho de etileno-propileno (EPR) preferido de la presente invención comprende de 10 a 35 % en peso de etileno y de 65 a 90 % en peso de propileno.

El caucho elastomérico y el (co)polímero de polipropileno semicristalino se pueden mezclar previamente para formar una mezcla polimérica o una aleación de polímeros. La mezcla polimérica se puede preparar mediante mezcla mecánica de caucho EPR/EPDM con un polímero de polipropileno semicristalino a través de una extrusora o una mezcladora Banbury o similar.

El polímero o el componente de la mezcla polimérica exhibe preferentemente un calor de fusión (T_m) menor o igual a 95 J/g. El calor de fusión es la cantidad de calor necesaria para fundir una unidad de masa de un sólido a una temperatura constante, y se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3.

El polímero o el componente de la mezcla polimérica preferentemente exhibe una temperatura de recristalización de menos de 110 °C, preferentemente menos de 95 °C. La temperatura de recristalización es la temperatura a la que la configuración molecular aleatoria de la masa fundida se vuelve una estructura cristalina y ordenada. Esta temperatura también se puede determinar mediante una DSC. Dependiendo de la cristalinidad del polímero o de la mezcla polimérica, la temperatura de recristalización varía.

La mezcla polimérica también se puede preparar in situ mediante polimerización escalonada en uno o en una serie de reactores paralelos. Un ejemplo de dicho proceso de reactor in situ es el proceso Catalloy empleado por LyondellBasell. Este proceso utiliza múltiples reactores de fase gaseosa en paralelo que permiten la polimerización separada de diferentes materias primas de monómeros en cada reactor. Cada reactor funciona independientemente de los demás, por lo que cada producto del reactor puede ser bastante diferente al que se produce en los otros reactores. El producto de cada reactor se puede mezclar o combinar, creando polímeros aleados directamente del proceso de polimerización. El proceso de polimerización de múltiples etapas descrito se describe, por ejemplo, en las siguientes referencias publicadas: EP-A-0 472 946, EP-A-0 477 662, EP-A-0 483 675 y EP-A-0 489 284.

Un ejemplo de mezclas poliméricas o aleaciones producidas por el proceso Catalloy son las olefinas termoplásticas (TPO), que son mezclas o aleaciones de EPR y (co)polímeros de polipropileno semicristalinos. Las mezclas o aleaciones producidas por el proceso Catalloy están disponibles en el mercado en LyondellBasell con la designación de nombre comercial Adflex, Softell y Hifax.

El componente de polímero de la presente invención también puede comprender al menos un (co)polímero de polipropileno semicristalino degradado termomecánicamente o una mezcla de al menos un polímero de polipropileno semicristalino degradado termomecánicamente y al menos un caucho elastomérico degradado termomecánicamente. Preferentemente, el componente de polímero es una mezcla degradada termomecánicamente de al menos dos polímeros donde cada polímero contiene al menos 65 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso de propileno y/o preferentemente contiene en forma polimerizada no más de 35 % en peso, más preferentemente no más de 20 % en peso de etileno y/o alfa-olefinas C4-20.

En el contexto de la presente invención, se entiende la expresión "polímero de polipropileno semicristalino degradado termomecánicamente" y "caucho elastomérico degradado termomecánicamente" un polímero que se fabrica a partir del polímero correspondiente por degradación termomecánica bajo tensión de cizallamiento, preferentemente en una extrusora. En este caso, el peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero degradado medido en condiciones comparables es siempre menor que el peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero no degradado.

En el contexto de la presente invención, Se entiende por la expresión "degradación termomecánica" el proceso de degradación de reducción de la cadena de polímero y reducción del peso molecular de un polímero que se produce en una extrusora bajo la acción de calor y tensión de cizallamiento. Para aumentar la eficacia de la degradación termomecánica es especialmente ventajoso realizar la degradación termomecánica en presencia de al menos un donante de radicales y/o en presencia de oxígeno.

En el contexto de la presente invención, el término "extrusora" puede entenderse preferentemente en el sentido de extrusoras tanto de un solo husillo como de dos husillos. Esta última es técnicamente más compleja y está disponible en varios tipos. Se distingue entre modelos de co y contrarrotación, entrelazados o tangenciales, longitudinales o transversales, abiertos o cerrados y cilíndricos o cónicos. También se pueden utilizar amasadoras, extrusoras de expansión o extrusoras planetarias. Preferentemente, se usa al menos una extrusora de doble husillo para el proceso según la invención.

La mezcla polimérica de la presente invención comprende preferentemente polímeros, tales como (co)polímeros de polipropileno semicristalinos, que tienen una viscosidad en estado fundido, medido a 200 °C, preferentemente entre 300 mPa·s y 1.000.000 mPa·s, particularmente preferentemente entre 300 mPa·s y 500.000 mPa·s, más preferentemente entre 300 mPa·s y 250.000 mPa·s y muy particularmente preferentemente entre 300 mPa·s y 150.000 mPa·s. La viscosidad de la masa fundida en mPa·s se puede medir con un viscosímetro Brookfield Thermosel RVT (disponible de Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, Mass. USA) a la temperatura indicada. Para viscosidades de hasta 100.000 mPa·s se utilizó el husillo 27; Se midieron viscosidades más altas con el husillo 29. La velocidad de rotación del husillo elegido se ajusta preferentemente de manera que las lecturas de par estén en el intervalo de 10 a 95 %, más preferentemente 50 %.

El componente de polímero está presente en una cantidad de 30 % en peso a 99 % en peso, más preferentemente de 50 % en peso a 99 % en peso, e incluso más preferentemente de 60 % en peso a 99 % en peso, en función del peso total del adhesivo.

Se ha descubierto que se pueden preparar adhesivos de fusión en caliente con alta resistencia al calor y tiempo de fijación rápido combinando al menos un nucleador seleccionado entre una tris amida aromática o un componente de amida múltiple; y al menos una cera funcionalizada en un adhesivo, que comprende un componente de polímero. El nucleador y la cera funcionalizada en el adhesivo trabajan juntos para producir resultados que no se obtienen de forma

independiente. Este efecto sinérgico permite una mayor resistencia al calor y un tiempo de fijación rápido del adhesivo. Los adhesivos de la presente invención también comprenden al menos un componente nucleador. Es común en la técnica usar la terminología "nucleador" para incluir agentes nucleantes o agentes clarificantes. El nucleador, cuando se incorpora a un polímero, forma núcleos para el crecimiento de cristales, también conocidos como esferulitas, en la masa fundida de polímero. Las esferulitas son agregados redondeados de estructuras cristalinas con texturas esféricas, que se produjeron por crecimiento de laminillas con disposición específica del núcleo cristalino, y se observan mediante microscopía óptica y luz de polarización cruzada. Los nucleadores se han utilizado normalmente para aumentar la velocidad de procesamiento en el proceso de moldeo por inyección y extrusión. La descripción y ejemplos adecuados de nucleadores se encuentran en *Nucleating Agents by Stuart Fairgrieve*, Woodhead Publishing Limited, noviembre de 2007.

Los nucleadores adecuados son, por ejemplo, sales de ácidos orgánicos, tales como ácidos alifáticos monocarboxílicos o dicarboxílicos, siendo ejemplos los metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos o de aluminio del ácido succínico, ácido glutárico, ácido caproico, ácido montánico o las correspondientes sales de ácidos carboxílicos que contienen grupos aromáticos, tal como ácido benzoico, alquilbenzoico, naftoico, fenilacético o cinámico. También son adecuados los adyuvantes a base de ácido fosfórico, siendo ejemplos los organofosforados de metales alcalinos. También son efectivos los ionómeros de ácido etileno-(met)acrílico, por ejemplo, los productos comerciales correspondientes, como los grados de la gama Aclyn® (productos comerciales de Honeywell) o de la gama Surlyn® (productos comerciales de Dupont). También son adecuados como nucleadores componentes de amidas múltiples y sus derivados. Los componentes de amidas múltiples son compuestos que tienen al menos dos funcionalidades amida en un grupo central aromático o alifático. Los ejemplos incluyen derivados de tris amida aromáticos tal como 1,3,5-bencenotrisamida, N,N,N-tris-*tert*-butil-1,3,5-bencentricarboxamida, N,N,N-tris-ciclohexil-1,3,5-bencenotricarboxamida, N,N,N-n-butil-1,3,5-benceno-tricarboxamida, N,N,N-tris-isopropil-1,3,5-bencenotricarboxamida, que se describen en Frank Abraham *et. al.*, *Synthesis and Structure-Efficiency Relations of 1,3,5-Benzenetrisamides as Nucleating Agents and Clarifiers for Isotactic Poly(propylene)*, Macromol. Chem. Phys. 2010, 211, 171-181 y JINGBO WANG, *et. al.*, *Crystal Structure and in Morphologies of Polypropylene Homopolymer and Propylene-Ethylene Random Copolymer: Effect of the Substituted 1,3,5-Benzenetrisamides*, Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics, Vol. 46, 1067-1078 (2008). Las tris amidas aromáticas también están disponibles en el mercado como Irgaclear XT 386 y NJSTAR NU-100 (N,N'-díciclohexil-2,6-naftalenodicarboxamida). Los componentes de amidas múltiples también incluyen derivados de tris amidas alifáticas tales como N,N',N"-tris(2-metilciclohexil)-1,2,3-propanotricarboxamida, disponible como RiKACLEAR PC 1. Asimismo, son adecuados el tipo dibencilidenosorbitol, no solo en la forma no sustituida sino también en la forma sustituida con alquilo simple o múltiple, sustituida con metilo, por ejemplo. Otra clase adecuada de nucleadores incluye azúcares o alcoholes de azúcar de alosa, altrosa, fructosa, galactosa, glucosa, gulosa, idosa, manosa, sorbosa, talosa, tagatosa, arabinosa, ribosa, ribulosa, xilosa, xilulosa, lixosa, eritrosa, treosa sorbitol y xilitol. En una realización preferida, el nucleador es un agente clarificante. Un agente clarificante es normalmente una molécula orgánica, no polimérica que aumenta la transparencia del polímero al reducir el tamaño de las esferulitas de polímero. Los agentes clarificantes adecuados incluyen derivados de sorbitol, por ejemplo, 1,3,2,4 dibencilideno sorbitol, 1,2,3,4-di-para-metilbencilideno sorbitol, 1,2,3,4 -di-meta, para-metilbencilideno sorbitol, bis(4-propilbencilideno) propil sorbitol y mezclas de los mismos. Los agentes clarificantes mencionados anteriormente están disponibles en el mercado de Milliken Chemical con los nombres comerciales de la serie Millad e Hyperform HPN.

Preferentemente, el nucleador o una mezcla de diferentes nucleadores está presente desde 0,01 % en peso hasta menos de 3 % en peso, preferentemente menos de 1 % en peso, en función del peso total del adhesivo.

El adhesivo comprende además una cera funcionalizada o una mezcla de ceras funcionalizadas.

El término "cera" significa un material polimérico que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g. En general, el calor de fusión del componente de cera es más alto que el calor de fusión del polímero o del componente de mezcla de polímero. Mientras que algunas ceras y algunos polímeros (y mezclas poliméricas) tienen valores de calor de fusión superpuestos, la cera, para los fines de la presente invención, tiene un valor de calor de fusión más alto que el polímero o la mezcla polimérica, como se ha definido anteriormente. Normalmente, la diferencia entre la cera y el polímero o la mezcla polimérica es superior a 10 J/g, preferentemente superior a 15 J/g. Además, el componente de cera tiene una temperatura de recristalización superior a 95 °C, preferentemente superior a 100 °C. Temperatura de recristalización, como se usa en el presente documento, se refiere a la temperatura máxima de evolución de calor de la muestra cuando se enfría a una velocidad controlada, y este valor puede determinarse mediante varios métodos analíticos, incluyendo la norma ISO 11357-3. A menos que se indique de otro modo, todos los valores de temperatura de recristalización se determinan de acuerdo con la norma ISO 11357-3, con ajustes menores como se indica en la sección experimental. De nuevo, mientras que algunas ceras y algunos polímeros (y mezclas poliméricas) tienen una temperatura de recristalización superpuesta, la cera, para los fines de la presente invención, tiene una temperatura de recristalización que es mayor que la del polímero o la mezcla polimérica.

El término "cera funcionalizada" se refiere a una cera que comprende al menos un grupo funcional que ha sido injertado sobre, copolimerizado u oxidado en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, preferentemente de al menos 0,1 % en peso, y más preferentemente de al menos 0,5 % en peso, y hasta 5 % en peso, cada uno basado en la cantidad total de cera funcionalizada.

La cera se injerta con al menos un anhídrido dicarboxílico olefínicamente insaturado de menos de 12 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de ceras adecuadas incluyen homopolímeros y copolímeros de varias olefinas como etileno, propileno, butileno, penteno, hexileno, hepteno y octeno. Los monómeros adecuados para injertar sobre la poliolefina antes mencionada son, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos olefínicamente insaturados de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico, y los correspondientes *terc*-butil ésteres, por ejemplo, *terc*-butil(met)acrilato, ácidos dicarboxílicos olefínicamente insaturados de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico y los correspondientes mono y/o di-*terc*-butil ésteres, por ejemplo, mono o di-*terc*-butil crotonato, mono o di-*terc*-butil fumarato y mono- o di-*terc*-butil maleato, anhídridos dicarboxílicos olefínicamente insaturados de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, anhídrido maleico, monómeros olefínicamente insaturados que contienen sulfo o sulfonilo de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido p-estirenosulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-metilpropenosulfónico o 2-sulfonil(met)acrilato, monómeros olefínicamente insaturados que contienen oxazolinilo de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, viniloxazolininas y derivados de viniloxazolina, y monómeros olefínicamente insaturados que contienen epoxi de menos de 12 átomos de carbono, por ejemplo, glicidil(met)acrilato o alil glicidil éter. El índice de acidez de la cera injertada está presente entre 5 y 200 mg de KOH/g, preferentemente de 10 a 100 mg/KOH, medido de acuerdo con ASTM D-1386.

En una realización ilustrativa, la cera funcionalizada usada en la práctica de la invención es un anhídrido maleico injertado en una cera de polipropileno. Una variedad de ceras injertadas con anhídrido maleico adecuadas para su uso en el presente documento está disponible en el mercado y/o se puede obtener usando procedimientos conocidos. Por ejemplo, los polietilenos maleados están disponibles de Honeywell con los nombres comerciales AC 575 y AC 573, y de DuPont como productos enumerados como parte de su serie Fusabond E. Los polipropilenos maleados están disponibles de Honeywell con los nombres comerciales A-C 597A, A-C 597P, A-C 907P, A-C 596A, A-C 596P, A-C 950P y A-C 1325P, de DuPont como productos enumerados en la serie con nombre comercial Fusabond P, de Eastman con los nombres comerciales G-3015, G-3003, y de Westlake con el nombre comercial EPOLENE E-43. Cualquier procedimiento conocido para producir poliolefinas maleadas a partir de compuestos precursores puede adaptarse para su uso para hacer materiales de partida adecuados para su uso en la presente invención. Por ejemplo, el documento US 7.256.236, desvela ciertos métodos preferidos para producir polipropilenos maleados adecuados para su uso en la presente.

En otra realización, la cera funcionalizada es una cera que se ha copolimerizado con un grupo funcional. Ejemplos representativos de ceras copolimerizables adecuadas incluyen terpolímero de etileno-éster acrílico-anhídrido maleico y etileno-éster acrílico-metacrilato de glicidilo, disponibles como Lotader® MAH y Lotader® GMA, respectivamente.

En una realización adicional, la cera funcionalizada es un homopolímero de polietileno oxidado, incluyendo homopolímeros de polietileno oxidado de alta densidad. Los ejemplos de polietilenos oxidados están disponibles de Honeywell con los nombres comerciales A-C 673P, A-C 680, A-C 655, A-C 629, A-C 629A, A-C 656, A-C 6702, A-C 307, A-C 307A, A-C 316, A-C316A, A-C 325, A-C 392, A-C 330, A-C 395 y A-C 395A.

La cera funcionalizada puede estar presente de 0,1 % en peso a 15 % en peso, preferentemente de 1 % en peso a 5 % en peso, en función del peso total del adhesivo. Preferentemente, la cera funcionalizada es un propileno funcionalizado con anhídrido maleico en el que el índice de acidez de la cera injertada está presente entre 5 y 200 mg de KOH/g, preferentemente de 10 a 100 mg de KOH/g, medido de acuerdo con ASTM D-1386.

Sin limitarse por ninguna teoría en particular, se cree que el efecto combinado del nucleador y la cera funcionalizada da como resultado una sinergia de producir una multitud de esferulitas con una gran área superficial total. El área superficial aumentada aumenta la energía requerida para romper la estructura y la integridad del adhesivo termofusible, por tanto, aumenta el rendimiento de la resistencia al calor.

La proporción del nucleador y la cera funcionalizada en una composición adhesiva debe estar en la proporción de 1:500 a 50:1, preferentemente, de 1:100 a 10:1, y más preferentemente de 1:40 a 2:1. Las composiciones adhesivas con una proporción de nucleador y cera funcionalizada fuera de este intervalo dan como resultado un rendimiento deficiente, por ejemplo, poca resistencia al calor y escaso tiempo de fijación.

Los adhesivos de la invención pueden comprender opcionalmente adherentes, ceras no funcionalizadas, plastificantes, estabilizantes, aditivos o mezclas de los mismos.

El componente adherente puede estar presente normalmente hasta 60 % en peso, más preferentemente hasta 50 % en peso, incluso más preferentemente hasta 40 % en peso, en función del peso total del adhesivo.

El adherente típico tiene puntos de ablandamiento de anillo y bola, según lo determinado por el método ASTM E28, de 70 °C a 150 °C, más preferentemente de 95 °C a 130 °C.

Las resinas adherentes útiles pueden incluir cualquier resina compatible o mezclas de las mismas tales como colofonias naturales y modificadas que incluyen, por ejemplo, como colofonia, colofonia de madera, colofonia de tall

- oil, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, resinosos y colofonia polimerizada; ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, incluyendo, por ejemplo como el éster de glicerol de colofonia de madera pálida, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada y el éster de pentaeritritol modificado con fenólico de colofonia;
- 5 copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, incluyendo, por ejemplo, estireno/terpeno y alfa metil estireno/terpeno; resinas de politerpeno que tienen un punto de ablandamiento, según lo determinado por el método ASTM E28, de 70 °C a 150 °C; resinas terpénicas fenólicas modificadas y derivados hidrogenados de las mismas incluyendo, por ejemplo, el producto de resina resultante de la condensación, en un medio ácido, de un terpeno bicíclico y un fenol; resinas de hidrocarburos alifáticos de petróleo que tienen un punto de reblandecimiento de bola y
- 10 anillo de 70 °C a 135 °C; resinas de hidrocarburos aromáticos de petróleo y sus derivados hidrogenados; y resinas de hidrocarburos alicíclicos de petróleo y sus derivados hidrogenados. Ejemplos de adherentes hidrogenados particularmente adecuados incluyen Escorez 5400 de Exxon Mobil Chemicals, Arkon P100 de Arakawa y Regalite S1100 de Eastman Chemical. También se incluyen las resinas C₅ cíclicas o acíclicas y resinas acíclicas o cíclicas aromáticas modificadas. Ejemplos de colofonias y derivados de colofonia disponibles en el mercado que podrían usarse para la realización práctica de la invención incluyen SYLVALITE RE 110L, SYLVARES RE 115 y SYLVARES RE 104, disponibles de Arizona Chemical; Dertocal 140 de DRT; Colofonia a la Cal N.º 1, GB-120 y Pencil C de Arakawa Chemical. Ejemplos de resinas terpénicas fenólicas modificadas disponibles en el mercado son Sylvares TP 2040 HM y Sylvares TP 300, ambas disponibles de Arizona Chemical.
- 20 Los adherentes preferidos son resinas de hidrocarburos sintéticos. Se incluyen hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos aromáticamente modificados y mezclas de los mismos.
- Los ejemplos no limitativos incluyen resinas derivadas de olefinas alifáticas como las disponibles de Goodyear bajo el nombre comercial Wingtack[®] Extra y la serie Escorez[®] 1300 de Exxon. Una resina adherente C5 común en esta clase es un copolímero dieno-olefina de piperileno y 2-metil-2-buteno que tiene un punto de reblandecimiento de 95 °C. Esta resina está disponible en el mercado con el nombre comercial Wingtack 95. Las series Eastotac de Eastman también son útiles en la invención.
- 25 También son útiles las resinas de hidrocarburos aromáticos que son derivadas de olefinas aromáticas/alifáticas C9 y disponibles de Sartomer y Cray Valley con el nombre comercial Norsolene y de la serie Rutgers de resinas de hidrocarburos aromáticos TK. Norsolene M1090 es un polímero de hidrocarburo termoplástico de bajo peso molecular que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola de 95-105 °C y está disponible en el mercado de Cray Valley.
- 30 También son útiles como adherentes en la invención el alfa metil estireno como Kristalex 3085 y 3100 de Eastman Chemicals, Sylvares SA 100 de Arizona. Los adhesivos formulados con tales alfa metil estirenos tienen una viscosidad resultante de menos de 1500 mPa·s a 121 °C. Pueden requerirse mezclas de dos o más resinas adherentes descritas para algunas formulaciones.
- 35 Se pueden mezclar pequeñas cantidades de adherentes alquil fenólicos con agentes adherentes adicionales detallados anteriormente para mejorar el rendimiento de estos adhesivos a alta temperatura. Los alquil fenólicos añadidos en menos de 20 % en peso del peso total del adhesivo son compatibles y en la combinación adecuada aumentan el rendimiento del adhesivo a alta temperatura. Los alquil fenólicos están disponibles en el mercado de Arakawa Chemical con el nombre comercial Tamanol y en varias líneas de productos de Schenectady International.
- 40 El adhesivo de la invención puede comprender opcionalmente una cera no funcionalizada. Las ceras no funcionales adecuadas para su uso en la presente invención incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de polietileno de subproducto, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas tales como ceras de hidroxiestearamida y ceras de amidas grasas. Las ceras de polietileno de alta densidad y bajo peso molecular, las ceras de polietileno de subproducto y las ceras de Fischer-Tropsch se denominan convencionalmente en la técnica ceras sintéticas de alto punto de fusión.
- 45 Las ceras de parafina que se pueden usar en la práctica de la invención incluyen Pacemaker[®] 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45 y 53 disponibles de Citgo Petroleum, Co.; Astor Okerin[®] 236 disponible de Honeywell; R-7152 Paraffin Wax disponible de Moore & Munger; R-2540 disponible de Moore y Munger; y otras ceras parafínicas como las disponibles de Sasol Wax con las denominaciones de producto Sasolwax 5603, 6203 y 6805
- 50 Las ceras microcristalinas útiles en este caso son las que tienen 50 por ciento en peso o más de alcanos ciclo o ramificados con una longitud de entre 30 y 100 carbonos. Generalmente son menos cristalinas que las ceras de parafina y polietileno, y tienen puntos de fusión superiores a 70 °C. Los ejemplos incluyen Victory[®] Amber Wax, una cera de punto de fusión de 70 °C disponible de Baker Petrolite Corp.; cera Amber Bareco[®] ES-796, una cera de punto de fusión a 70 °C disponible de Bareco; ceras Amber Besquare[®] 175 y 195 y ceras microcristalinas de punto de fusión a 80 °C y 90 °C, ambas disponibles de Baker Petrolite Corp.; Indramic[®] 91, una cera de punto de fusión a 90 °C disponible en Industrial Raw Materials; y Petrowax[®] 9508 Light, una cera de punto de fusión a 90 °C disponible de Petrowax. Otros ejemplos de ceras microcristalinas son Sasolwax 3971 disponible de Sasol Wax y Microwax K4001 disponible de Alfred Kochem GmbH.
- 60
- 65

Ejemplos de ceras de polietileno de alta densidad y bajo peso molecular que se incluyen dentro de esta categoría incluyen homopolímeros de etileno disponibles de Backer Petrolite Corp. como Polywax™ 500, Polywax™ 1500 y Polywax™ 2000. Polywax™ 2000 tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, un Mw/Mn de aproximadamente 1,0, una densidad a 16 °C de 0,97 g/cm³ y un punto de fusión de aproximadamente 126 °C.

Cuando se usa, el componente de cera no funcionalizado estará presente normalmente en cantidades de hasta 45 % en peso. La formulación que comprende un componente de cera comprenderá más normalmente de 5 a 40 % en peso. Las ceras preferidas tienen una temperatura de fusión entre 49 °C y 121 °C, más preferentemente entre 66 °C y 110 °C, y más preferentemente entre 82 °C y 104 °C.

Los adhesivos de la presente invención también pueden contener deseablemente un plastificante, que incluye aceite. Los plastificantes adecuados incluyen polibutenos, ftalatos, benzoatos, ésteres adípicos. Los plastificantes particularmente preferidos incluyen ftalatos tales como di-iso-undecil ftalato (DIUP), di-iso-noniilftalato (DINP), dioctilftalatos (DOP), aceite mineral, aceites alifáticos, oligómeros de olefina y polímeros de bajo peso molecular, aceite vegetal, aceites y derivados animales. Los plastificantes preferidos incluyen aceite parafínico, aceite nafténico, aceite aromático, éster de éter parcial de cadena larga, monoésteres de alquilo, aceites epoxidados, diésteres de dialquilo, diésteres aromáticos, monoéster de alquiléter y mezclas de los mismos.

En una realización, el aceite está presente normalmente en 1 a 30 % en peso, más preferentemente 5 a 20 % en peso, en función del peso total del adhesivo. En algunas realizaciones, sin embargo, los aceites pueden no ser deseables y están presentes en menos de 5 % en peso, preferentemente menos de 3 % en peso, más preferentemente menos de 1 % en peso, más preferentemente menos de 0,5 % en peso o incluso esencialmente libre de aceite, en función del peso total de la composición.

Los adhesivos de la presente invención también pueden contener deseablemente al menos un estabilizador y/o al menos un antioxidante. Estos compuestos se añaden para proteger el adhesivo de la degradación causada por la reacción con el oxígeno inducida por cosas como el calor, la luz, el catalizador residual de las materias primas como la resina adherente.

Entre los estabilizadores o antioxidantes aplicables incluidos en la presente se encuentran fenoles impedidos de alto peso molecular y fenoles multifuncionales tales como fenol que contiene azufre y fósforo. Los fenoles impedidos son bien conocidos por los expertos en la materia y se pueden caracterizar como compuestos fenólicos que también contienen radicales estéricamente voluminosos en estrecha proximidad al grupo hidroxilo fenólico de los mismos. En particular, los grupos butilo terciarios generalmente se sustituyen en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos estéricamente voluminosos en las proximidades del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y, en consecuencia, su reactividad; este obstáculo proporciona por tanto al compuesto fenólico sus propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)-benceno; pentaeritritil tetrakis-3 (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato; n-octadecil-3 (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'-metilénbis (2,6-*terc*-butilfenol); 4,4'-tiobis (6-*terc*-butil-*o*-cresol); 2,6-di-*terc*butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5 triazina; di-n-octiltio)etil 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-benzoato; y sorbitol hexa [3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato].

Dichos antioxidantes están disponibles en el mercado de Ciba Specialty Chemicals e incluyen Irganox® 565, 1010, 1076 y 1726 que son fenoles impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como captadores de radicales y pueden usarse solos o en combinación con otros antioxidantes tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168 disponible de Ciba Specialty Chemicals. Los catalizadores de fosfito se consideran catalizadores secundarios y generalmente no se usan solos. Estos se usan principalmente como descomponedores de peróxido. Otros catalizadores disponibles son Cyanox® LTDP disponible de Cytec Industries y Ethanox® 330 disponible de Albemarle Corp. Muchos de estos antioxidantes están disponibles para usarse solos o en combinación con otros antioxidantes de este tipo. Estos compuestos se añaden a las masas fundidas en caliente en pequeñas cantidades, normalmente menos de 10 % en peso y no tienen efecto sobre otras propiedades físicas. Otros compuestos que podrían añadirse y que tampoco afectan a las propiedades físicas son los pigmentos que añaden color, o agentes fluorescentes, por mencionar solo un par. Los expertos en la materia conocen aditivos como estos.

Dependiendo de los usos finales contemplados de los adhesivos, otros aditivos tales como pigmentos, colorantes y cargas que se añaden convencionalmente a los adhesivos de fusión en caliente pueden incorporarse en cantidades menores, es decir, hasta 10 % en peso, en las formulaciones de la presente invención.

En una realización de la invención, se proporciona un método para aumentar la resistencia al calor de una composición adhesiva termofusible. El método comprende añadir al menos un nucleador y al menos una cera funcionalizada en un componente de polímero, preferentemente que comprende al menos un (co)polímero de polipropileno cristalino o semicristalino para aumentar la resistencia al calor de la composición. El método de la invención puede usarse para aumentar la resistencia al calor de una formulación de adhesivo termofusible al menos en 5 °C o más. Formulaciones que muestran un aumento en la resistencia al calor de al menos 5 °C, al menos 10 °C, más preferentemente se pueden

lograr al menos 15 °C o más de acuerdo con la práctica de la invención. Los adhesivos se pueden formular deseablemente para aplicaciones convencionales y a bajas temperaturas, es decir, formulaciones que se pueden aplicar a temperaturas de 177 °C (350 °F) y hasta 93 °C (200 °F). Proporcionan uniones adhesivas superiores incluso cuando se exponen a una amplia variedad de condiciones de temperatura. Los adhesivos poseen una excelente resistencia al calor y un tiempo de fijación rápido.

Las composiciones adhesivas de la presente invención se preparan mezclando los componentes en una masa fundida en caliente a una temperatura superior a 180 °C para formar una mezcla homogénea. Se conocen en la técnica varios métodos de mezcla y cualquier método que produzca una mezcla homogénea, incluido el proceso de extrusión, es satisfactorio. A continuación, la mezcla se enfría y se puede formar en gránulos o bloques para su almacenamiento o envío. A continuación, estos adhesivos preformados se pueden recalentar para aplicarlos sobre sustratos.

En una realización de la presente invención, el adhesivo comprende

- (a) de 30 a 99 % en peso de al menos un componente de polímero que contiene en forma polimerizada de al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero;
- (b) de 0,01 a 3 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos un nucleador;
- (c) de 0,1 a 15 % en peso, en función del peso del adhesivo, al menos una cera funcionalizada;
- (d) de 0 a 60 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos un adherente; y
- (e) de 0 a 5 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos un antioxidante; en donde la relación en peso del nucleador a la cera funcionalizada varía de 1:500 a 50:1.

En otra realización de la presente invención, el adhesivo comprende

- (i) de 30 a 99 % en peso de al menos un componente de polímero que contiene en forma polimerizada de al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero;
- (ii) de 0,01 a 3 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos un nucleador seleccionado del grupo que consiste en sales de ácidos orgánicos, ácidos fosfóricos, ionómeros de ácido etileno-(met)acrílico, componentes de amidas múltiples, sorbitol y sus correspondientes derivados; y
- (iii) de 0,1 a 15 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos una cera funcionalizada que es una cera injertada con al menos un anhídrido dicarboxílico olefínicamente insaturado de menos de 12 átomos de carbono;
- (iv) de 0 a 60 % en peso de al menos un adherente; y
- (v) de 0 a 5 % en peso de al menos un antioxidante.

En todavía otra realización de la invención, el adhesivo comprende

- (1) de 30 a 99 % en peso de un componente de polímero que contiene en forma polimerizada de al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero;
- (2) de 0,05 a 1 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos un nucleador; y
- (3) de 0,01 a 5 % en peso, en función del peso del adhesivo, de al menos una cera funcionalizada; en el que el porcentaje en peso total del adhesivo es igual al 100 por ciento en peso.

En otra realización de la invención, se proporciona un método para unir un sustrato a un sustrato similar o diferente. El método comprende aplicar a al menos un primer sustrato un adhesivo fundido de la presente invención, poner un segundo sustrato en contacto con el adhesivo aplicado al primer sustrato y permitir que la composición se solidifique, por lo tanto, el primer y segundo sustratos se unen entre sí, en donde el adhesivo de la presente invención comprende preferentemente al menos un (co)polímero cristalino o semicristalino, al menos un nucleador y al menos una cera funcionalizada.

Los sustratos que se deben unir incluyen kraft virgen y reciclado, kraft de alta y baja densidad, aglomerado y diversos tipos de kraft y aglomerado tratados y revestidos. Los materiales compuestos también se utilizan para aplicaciones de envasado. Estos materiales compuestos pueden incluir aglomerado laminado a una hoja de aluminio que se lamina más a materiales de película como polietileno, Mylar, polipropileno, cloruro de polivinilideno, etileno acetato de vinilo y varios otros tipos de películas. Además, estos materiales de película también se pueden unir directamente a aglomerados o Kraft. Los sustratos antes mencionados de ninguna manera representan una lista exhaustiva, como una enorme variedad de sustratos, especialmente materiales compuestos, encuentran utilidad en la industria del envasado.

Los adhesivos de fusión en caliente de la invención encuentran uso en, por ejemplo, envasado, manipulación, terminación de bolsas y artículos sin tejer. Los adhesivos encuentran un uso particular como adhesivos formadores de fundas, cartones y bandejas, y como adhesivos de sellado, incluidas las aplicaciones de termosellado, por ejemplo en el envasado de cereales, productos de galleta y cerveza. La invención abarca envases, por ejemplo, cartones, estuches, cajas, bolsas, bandejas, filtros, encuadernación, en los que el adhesivo se aplica por el fabricante del mismo antes de su envío al envasador. Después del envasado, el envase es termosellado.

Ejemplo

La tensión por calor se define como la temperatura a la que falla un enlace sometido a tensión. En los ejemplos siguientes, la tensión por calor, o la capacidad de un termofusible para resistir temperaturas elevadas bajo fuerzas de escisión (también denominado en el presente documento como tensión por calor de escisión), se usó para medir la resistencia al calor.

Los valores de resistencia al calor se midieron como se describe en el documento US 2009/0203847.

1. Se cortaron cuatro piezas de cartón de 75 mm x 25 mm y 75 mm x 50 mm de cartón ondulado con las estrías dispuestas en paralelo al borde más largo. A ambos lados de cada tablero se trazó una línea a 22 mm del extremo como se indica en la FIG. 1.

2. Aproximadamente 100 g de termofusible en un pequeño recipiente de metal se calentaron a la temperatura de aplicación, 180-185 °C.

3. El adhesivo se agitó con una espátula para asegurar una distribución uniforme del calor; a continuación, la espátula se retiró del adhesivo para producir una corriente de adhesivo en el recipiente. Este proceso se repitió para cada muestra.

4. El tablero de 50 mm se pasó bajo la corriente de adhesivo para dar un ancho de gota de 3 mm a lo largo de la línea de 25 mm como se muestra en la Figura 1 (la velocidad con la que se movió el tablero determinó el ancho de la gota y la velocidad típica fue de 2 m/s).

5. El tablero de 25 mm se tomó y se pegó del mismo lado al mismo lado alineando la marca de 25 mm con la marca de 25 mm del tablero de 50 mm como se muestra en la Figura 2. El tablero de 25 mm se colocó en el centro del tablero de 50 mm dejando adhesivo termofusible sin comprimir a cada lado, este adhesivo sin comprimir una vez enfriado se puede utilizar para comprobar que el ancho de la gota es de ± 3 mm.

6. La unión se formó en 3 segundos y se colocó un peso de 100 g en el área de unión para asegurar una presión de unión uniforme. La unión se dejó al menos 24 horas antes de la prueba.

7. El extremo de la tabla de 25 mm de la muestra unida se perforó para permitir colgar un peso de 100 g. La muestra se sujetó mediante el trozo de tabla de 50 mm en un horno de modo que quedara en posición horizontal al estante del horno con la tabla de 25 mm hacia abajo utilizando cuatro pinzas de bulldog y se sujetó a la misma un peso de 100 como se muestra en la Figura 3.

8. Se encendió el horno y se puso a una temperatura de 40 °C y se dejó durante 20 minutos. La temperatura del horno después de los 20 minutos iniciales se elevó en 3 °C cada 15 minutos. La temperatura del horno indicada cuando falla la muestra representa la resistencia al calor de la muestra. El valor de resistencia al calor informado es un valor medio, basado en 4 pruebas.

El tiempo de fijación se define como la cantidad de tiempo que los sustratos deben comprimirse juntos antes de que puedan liberarse. Una unión mantenida por menos tiempo que el tiempo de fijación puede abrirse o tener una resistencia inadecuada. Una unión mantenida durante el tiempo de fijación requerido o más proporcionará propiedades adhesivas completas. El tiempo de fijación se midió utilizando el método descrito en el documento US 5.201.230. Se aplicó una gota de adhesivo a un sustrato de cartón que se desplazaba sobre una cinta que se movía a 30 m/s. La temperatura de aplicación del adhesivo fue de 180 °C. Después de un tiempo abierto de 1 segundo, se aplicó otro sustrato de cartón al primer sustrato con una fuerza de 1 kg. Los dos sustratos se mantuvieron juntos durante un tiempo predeterminado, conocido como "tiempo de fijación", y a continuación se separan con la máxima fuerza. El tiempo de fijación se define como la cantidad de tiempo necesario para mantener los dos sustratos juntos antes de lograr un 100 % de rotura de fibra a lo largo de la gota de adhesivo cuando se separan los sustratos. El valor de tiempo de fijación informado es un valor promedio, basado en 3 pruebas.

El polímero 1 se formó degradando un solo polímero que contenía un contenido de propeno superior a 75 % en peso hasta que alcanzó una viscosidad de 1.868 mPa·s a 200 °C.

Las mezclas poliméricas se formaron por degradación termomecánica de dos polímeros olefinicos: (i) un caucho de etileno-propileno (EPR) y (ii) un polímero olefínico semicristalino que tiene menos de 20 % en peso de comonómeros de etileno o alfa-olefina C4-20. Todas las mezclas poliméricas contenían al menos 65 % en peso de polipropilenos y menos de 20 % en peso de comonómeros de etileno o alfa-olefina C4-20. Cada mezcla polimérica se degradó térmica y mecánicamente hasta que alcanzó la siguiente viscosidad a 200 °C. Las viscosidades de los polímeros se midieron con un viscosímetro Brookfield Thermosell RVT, con husillo 27.

El calor de fusión y la temperatura de recristalización se indican a continuación para el Polímero 1 y la mezcla polimérica E. Los valores de temperatura de calor de fusión y recristalización se midieron con una DSC (Q2000 de TA Instruments) de acuerdo con la norma ISO 11357-3, con pequeños ajustes: las velocidades de enfriamiento y de

segundo calentamiento se redujeron de -10 °K/min a -5 °K/min y el tiempo que la muestra se mantuvo a la temperatura más baja, directamente después del ciclo de enfriamiento, se incrementó de 5 minutos a 15 minutos. Para la preparación de muestras, se pesaron 3-10 mg de polímero/mezcla polimérica en un crisol estándar de aluminio con tapa. A continuación, la muestra se cargó en la DSC y se enfrió a -90 °C para equilibrarla a esa temperatura durante 20 minutos, a continuación, se calentó de -90 °C a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °K/min (primer ciclo de calentamiento), se equilibró a 200 °C durante 5 minutos, seguido de enfriamiento a -90 °C con una velocidad de enfriamiento de 5 °K/min (ciclo de enfriamiento), se equilibró a -90 °C durante 15 minutos y, a continuación, siguió un paso de calentamiento a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °K/min (segundo ciclo de calentamiento). La temperatura de recristalización se calculó a partir del ciclo de enfriamiento y el calor de fusión se obtuvo del segundo ciclo de calentamiento, ambos valores se determinaron de acuerdo con la norma ISO 11357-3. También se midieron las viscosidades (a 190 °C), los calores de fusión y las temperaturas de recristalización de las ceras funcionalizadas (Epolene E43 y AC-596P) como se ha descrito anteriormente.

La Figura 8 es una curva de DSC que muestra las medidas e integraciones del calor de fusión y la temperatura de recristalización para Epolene E43.

Polímero/mezcla polimérica	Viscosidad de fusión a 200 °C (mPa·s)	Calor de fusión (J/g)	Temperatura de recristalización (°C)
Polímero 1	1.868	69	99,2
Mezcla polimérica A	2.400		
Mezcla polimérica B	2.000		
Mezcla polimérica C	1.900		
Mezcla polimérica D	3.700		
Mezcla polimérica E	1.700	50	92
Cera funcionalizada	Viscosidad de fusión a 190 °C (mPa·s)		
Epolene E43 (Westlake Chemical)	400	87	113
A-C-596P (Honeywell)	400	70	102

Los componentes de referencia y los adhesivos de muestra fabricados con el polímero 1 se enumeran en la Tabla 1. Todos los componentes se calentaron a 180 °C hasta que se disolvieron en una mezcla homogénea.

Tabla 1 - Formulación de adhesivo con un solo polímero (referencia)

	Referencia 1 (% en peso)	Referencia 2 (% en peso)	Referencia 3 (% en peso)	Muestra 4 (% en peso)
Polímero 1	80	80	80	80
Arkon M-100 (Arakawa Europa)	20	20	20	20
Epolene E43	--	1	--	1
Millad NX 8000 (Milikan Chemical)	--	--	0,2	0,2
Irganox 1010 (BASF)	0,3	0,3	0,3	0,3
Resistencia al calor (°C)	87	93	81	99
Tiempo de fijación (segundos)	9-10	9	2,5	2-2,5

Como se muestra en la Tabla 1, la adición de una cera funcionalizada en la formulación (Ref 2) aumentó la resistencia al calor, pero el tiempo de fijación se mantuvo alto. La adición de un nucleador (Ref 3) disminuyó el tiempo de fijación de la formulación, pero la resistencia al calor sufrió. Solo cuando tanto la cera funcionalizada como el nucleador estaban presentes en el adhesivo mejoraron la resistencia al calor y el tiempo de fijación. De hecho, la adición de ambos componentes mejoró significativamente la resistencia al calor y la velocidad establecida, y el resultado produjo un efecto mayor que la suma de los efectos de sus componentes individuales.

Los componentes de cada adhesivo fabricado con la mezcla polimérica A se enumeran en la Tabla 2. Todos los componentes se calentaron a 180 °C hasta que se disolvieron en una mezcla homogénea.

Tabla 2 - Formulación de adhesivo con una mezcla polimérica (referencia)

	Referencia A (% en peso)	Referencia B (% en peso)	Referencia C (% en peso)	Muestra D (% en peso)
Mezcla polimérica A	63,75	63,67	63,18	63,09
Scorez 5400 (Exxon Mobil Chemical)	26,41	26,38	26,17	26,14
Epolene E43	--	--	0,90	0,90
Millad NX 8000	--	0,14	--	0,14
Aceite Edelex S 946 (Shell Chemical)	9,11	9,10	9,03	9,01
Irganox 1010	0,73	0,71	0,72	0,72
Resistencia al calor (°C)	51	47	63	73
Tiempo de fijación (segundos)	20	3	19	3

De manera similar a los resultados de la Tabla 1, la adición tanto de cera funcionalizada como del nucleador en el adhesivo de la Tabla 2 mejoró significativamente la resistencia al calor y la velocidad de fijación; y el resultado produjo un efecto mayor que la suma de los efectos de sus componentes individuales.

Los adhesivos enumerados en la Tabla 3 se fabricaron de la misma manera que el adhesivo en la Tabla 2.

Tabla 3 - Esferulitas (referencia)

	Referencia E (% en peso)	Referencia F (% en peso)	Referencia G (% en peso)	Muestra H (% en peso)
Mezcla polimérica B	69,44	68,76	69,31	68,63
Scorez 5400	29,76	29,47	29,70	29,41
Epolene E43	--	0,98	--	0,98
Millad NX 8000	--	--	0,20	0,20
Irganox 1010	0,80	0,79	0,79	0,78
Figura	4	5	6	7

Las Figuras 4-7 son fotografías microscópicas de esferulitas de adhesivos de la Tabla 3. Cada adhesivo (1) se colocó en un portaobjetos de microscopio y se fundió a 180 °C, (2) se aplicó un cubreobjetos sobre el adhesivo, (3) todo el portaobjetos se enfrió a temperatura ambiente y (4) se tomó una fotografía del portaobjetos, con luz polarizada y aumento de 1000X.

Mientras que la presencia de un nucleador o una cera funcionalizada, sola, disminuyó el tamaño de las esferulitas (compárense las Figuras 5 y 6 con la Figura 4), la adición de ambos componentes disminuyó drásticamente el tamaño de las esferulitas (Figura 7). Es este efecto sinérgico tanto de un nucleador como de una cera funcionalizada el que dio como resultado una mejora significativa en la resistencia al calor y el tiempo de fijación del adhesivo.

El intervalo de relación del nucleador a la cera funcionalizada se probó y se informó en la Tabla 4. Los adhesivos de la Tabla 4 se prepararon de la misma manera que los adhesivos de las Tablas 2 y 3.

Tabla 4 -Nucleador: Relación de cera funcionalizada (referencia)

	Referencia I (% en peso)	Referencia J (% en peso)	Referencia K (% en peso)	Muestra L (% en peso)
Nucleador: Cera funcionalizada (relación)	N/D	1:567	99:1	1:5
Mezcla polimérica C	70,14	66,16	69,44	69,31
Scorez 5400	29,06	27,41	28,77	28,71
Epolene E43	--	5,67	0,01	0,99
Millad NX 8000	--	0,01	0,99	0,20
Irganox 1010	0,80	0,76	0,79	0,79
Tiempo de fijación (s)	15,0-17,5	15,0-17,5	3,0	2,0-2,5
Resistencia al calor (°C)	63,3	64,0	57,3	83,0

Como se muestra en la Tabla 4, la relación entre el nucleador y una cera funcionalizada afecta al rendimiento del adhesivo. Los adhesivos con el nucleador y la relación de cera funcionalizada dentro del intervalo preferido, 1:500 a 10:1 (nucleador a cera funcionalizada), dan como resultado un tiempo de fijación corto y un rendimiento de alta resistencia al calor.

5 También se sometieron a ensayo componentes de amidas múltiples y sus derivados como nucleadores. Las Muestras se prepararon de la misma manera descrita en las Tablas 1-4.

Tabla 5 - Componentes de múltiples amidas como nucleadores (según la invención)

	Muestra M (% en peso)	Muestra N (% en peso)
Polímero	Mezcla polimérica D 79,59	Mezcla polimérica E 69,34
Adherente	Escorez 5380 (Exxon Mobil Chemical) 18,90	Escorez 5400 27,73
Cera funcionalizada	A-C-596P 0,99	Epolene E43 1,98
Nucleador	Irgaclear XT386 (Milikan Chemical) 0,02	RiKACLEAR PC1 (Rika International) 0,148
Antioxidante	Irganox B225 (BASF) 0,50	Irganox 1010 0,79
Resistencia al calor (°C)	75	72,3
Tiempo de fijación (segundos)	6-7	6-7

10 El uso de amidas múltiples como nucleadores con cera funcionalizada también dio como resultado adhesivos con un tiempo de fijación corto y una alta resistencia al calor.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo que comprende:

- 5 (i) un componente de polímero que contiene, en forma polimerizada, al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del polímero;
(ii) al menos un nucleador seleccionado de una tris amida aromática o un componente de amida múltiple; y
(iii) una cera funcionalizada que es una cera injertada con al menos un anhídrido dicarboxílico olefínicamente insaturado de menos de 12 átomos de carbono y que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g.

10

2. Un adhesivo que comprende:

- (1) de 30 a 99 % en peso, en función del peso total del adhesivo, de un componente de polímero que contiene, en forma polimerizada, al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero;
15 (2) de 0,05 a 1 % en peso, en función del peso total del adhesivo, de al menos un nucleador seleccionado de una tris amida aromática o un componente de amida múltiple; y
(3) de 0,01 a 5 % en peso, en función del peso total del adhesivo, de al menos una cera funcionalizada, que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g,
20 en el que el porcentaje en peso total del adhesivo es igual al 100 por ciento en peso.

25

3. El adhesivo de la reivindicación 1 o 2, en el que el componente de polímero contiene en forma polimerizada al menos 85 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero.

30

4. Adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente de polímero es una mezcla polimérica que comprende una mezcla de al menos dos (co)polímeros y cada uno de los (co)polímeros contiene en forma copolimerizada al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total de cada (co)polímero.

5. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente de polímero es una mezcla polimérica que comprende al menos un (co)polímero de polipropileno semicristalino degradado termomecánicamente y al menos un caucho elastomérico degradado termomecánicamente.

35

6. El adhesivo de la reivindicación 1, en el que el nucleador se selecciona del grupo que consiste en N,N'-diciclohexil-2,6-naftalenenodicarboxamida; N,N',N"-tris (2-metilciclohexil)-1,2,3-propanotricarboxamida.

40

7. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cera funcionalizada es un (co)polímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico.

8. El adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende además un aceite, un adherente, una cera no funcionalizada, un plastificante y/o un estabilizador y/o mezclas de los mismos.

45

9. Un artículo que comprende el adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un proceso para formar un adhesivo que comprende:

- 45 (a) calentar un componente de polímero que contiene, en forma polimerizada, al menos 65 % en peso de propileno, en función del peso total del componente de polímero hasta su estado fundido;
(b) añadir al menos un nucleador seleccionado de una tris amida aromática o un componente de amida múltiple, y al menos una cera funcionalizada, que tiene un calor de fusión superior a 50 J/g, en el componente de polímero fundido, en donde la relación en peso del nucleador a la cera funcionalizada varía de 1:500 a 50:1; y
50 (c) enfriar la mezcla.

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el componente de polímero es una mezcla polimérica que comprende al menos un (co)polímero de polipropileno semicristalino degradado termomecánicamente y al menos un caucho elastomérico degradado termomecánicamente.

55

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que comprende además añadir un adherente, un aceite, una cera no funcionalizada, un plastificante y/o un estabilizador para formar una mezcla homogénea después del paso (b) y antes del paso (c).

Figura 1

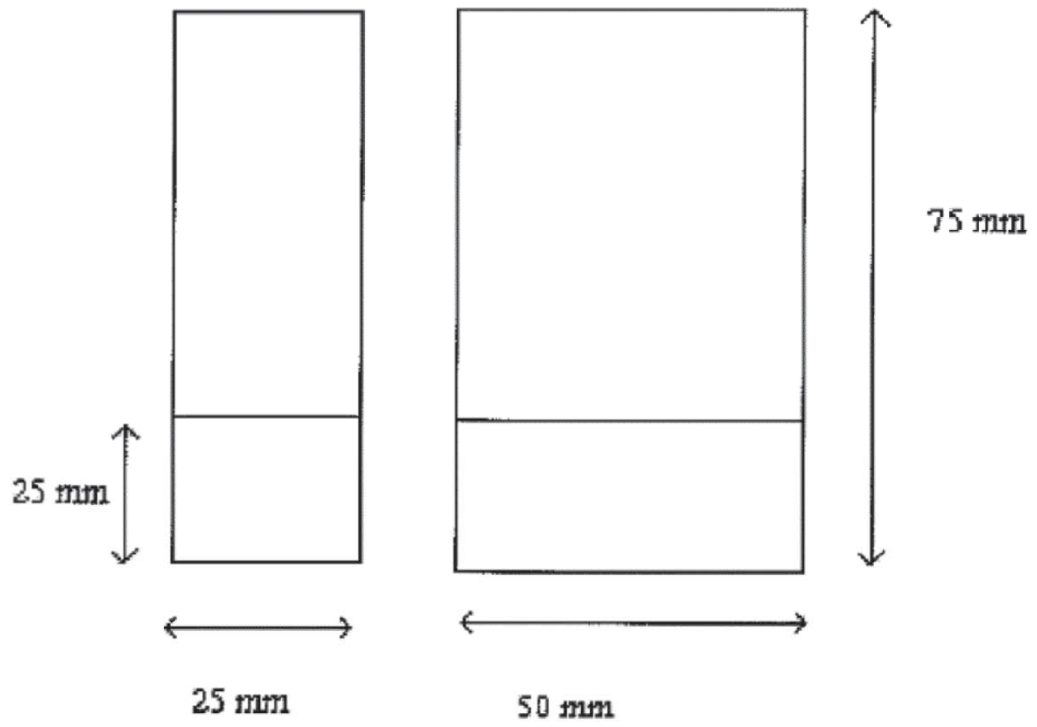


Figura 2

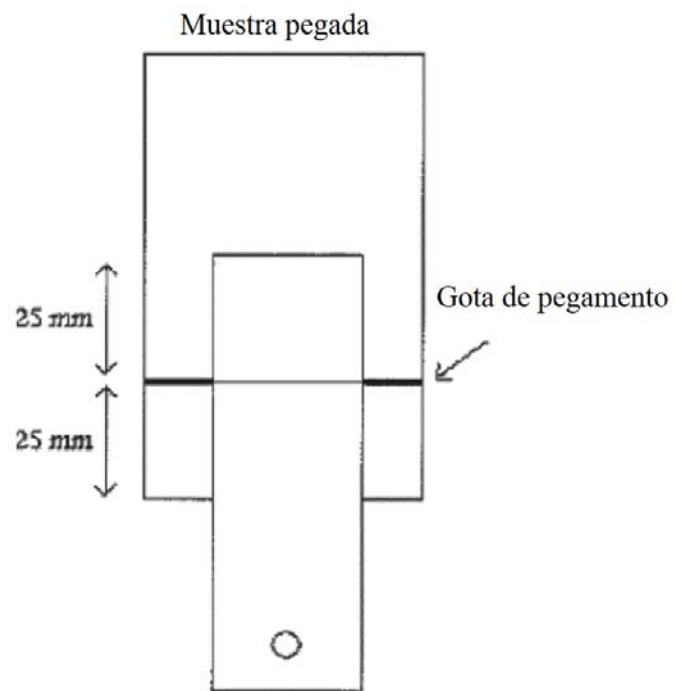


Figura 3

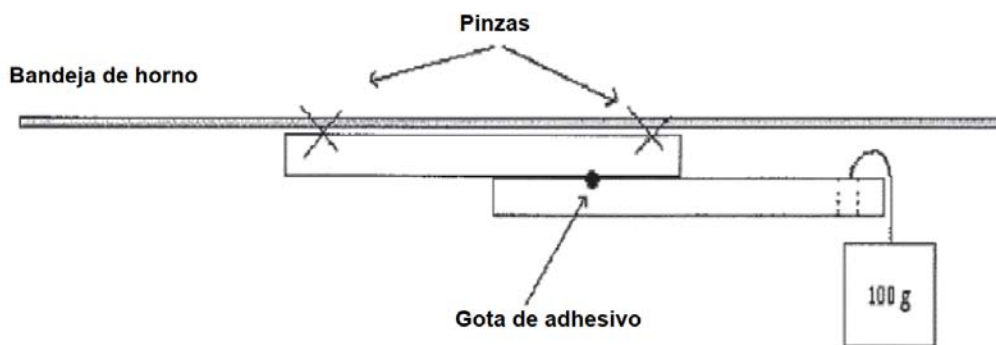


Figura 4

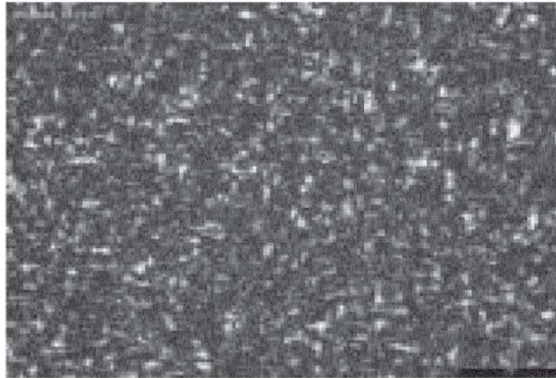


Figura 5



Figura 6

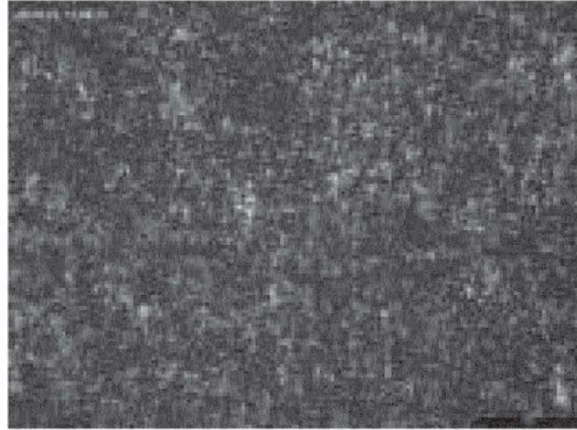


Figura 7



Figura 8

