



315327

PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/20099-

"Hot Melt Composition"

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de copolímeros adhesivos termomoldeables".

Solicitante: W.R. GRACE & CO., entidad norteamericana, residente en 7, Hanover Square, New York 5, New York, EE. UU. de A.

El presente invento se refiere a composiciones de elevada temperatura de fusión, y a juntas de estanqueidad y a cápsulas de cierre, obtenidas con el empleo de aquellas.

5.

Con anterioridad se han descrito

÷ 2 ÷
315327



- composiciones de elevada temperatura de fusión, adecuadas como adhesivos y materiales para revestir papel, Sin embargo, ninguna de las composiciones existentes, conocidas en la técnica, se ha propuesto como
5. junta de estanqueidad para la obturación de cierres.
- Para obtener un cierre impermeable entre una cápsula de obturación y un recipiente de vidrio, metal o plástico, es necesario emplear un material para juntas, que puede ser en forma de revestimiento exterior del cierre, o de un cierre anular entre la superficie del envase y el cierre. Esta junta de estanqueidad puede formarse haciendo circular al interior del cierre, una composición plástica líquida, constituida esencialmente por una resina de cloruro de polivinilo, plastificador y carga, y fundiendo la composición a una temperatura más elevada, en un horno, para convertir el material líquido en una junta de estanqueidad elástica. Para darle la estructura celular, puede incorporarse un agente de sopladura. La conversión de un compuesto líquido en una junta de estanqueidad sólida, de este modo, requiere un control cuidadoso, y pueden presentarse problemas con respecto a la estabilidad de la viscosidad de la composición líquida, a su colocación en el interior del cierre, y a la obtención de un cierre de resultado adecuado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Un sistema alternativo para formar una junta de estanqueidad elástica en un cierre, es utilizar una dispersión acuosa a base de caucho, en lugar de la composición de cloruro de polivinilo.

- 3 -
315327



Esto da lugar a mejores propiedades de cierre, en algunas aplicaciones, pero el tiempo preciso para secar la composición, es considerablemente más prolongado que el necesario para fundir o derretir una composición de plastisol, reduciendo con ello el grado de producción de cierres estancos.

Las juntas de estanqueidad de composiciones introducidas, no pueden usarse corrientemente con cápsulas termoplásticas, imposibles de calentar, sin deteriorarse, a la temperatura relativamente elevada necesaria para derretir el plastisol o secar la composición de caucho.

Es conveniente, por tanto, proporcionar una composición para juntas de estanqueidad que, a temperaturas ordinarias sea completamente sólida y no requiera la aplicación de calor para el cierre, eliminando así el empleo de un horno de secado o de derretimiento, y extendiendo la aplicación del procedimiento de penetración, para la formación de juntas de estanqueidad, a todos los tipos de cierre plásticos y metálicos. Esta composición, para juntas de estanqueidad, ha de poder moldearse por presión, con o sin calor, para proporcionar la junta de estanqueidad de cualquier contorno deseado.

Una composición de estas características ha de satisfacer una serie de exigencias taxativas. Así, ha de ser sólida a la temperatura ambiente y a la temperatura de aplicación, tratamiento o almacenaje del recipiente lleno, no ha de experimentar cambio alguno que pueda alterar el contenido ni



315327 14 JUL 66

- el recipiente. Ha de ser susceptible de aplicarse, con preferencia mediante una boquilla, a una temperatura que no sea tan elevada que pueda dar lugar, por ejemplo, al laqueado o litografía de los cierres de hojalata o aluminio, o la distorsión o decoloración de los cierres de plástico. La temperatura de reblandecimiento de bola y anillo de la composición para el revestimiento por el sistema de boquilla, -
5. ha de ser por lo menos de 10^o y con preferencia 30^oC
10. o más, inferior a la temperatura de aplicación al cierre.

- Las composiciones que contienen materiales polímeros, presentan un grado elevado de propiedades de circulación en frío, en o por debajo de sus temperaturas de reblandecimiento, bajo una carga aplicada o cuando están sometidas a esfuerzo.
15. Una empaquetadura de cierre, de fusión a temperatura elevada, ha de ofrecer una fluencia suficiente para permitirle penetrar en micro-, y macro-grietas -
20. en la superficie de cierre del recipiente, a la temperatura de cierre o tratamiento, sin dejar que la superficie del cierre se abra a través de la empaquetadura. Dado que es frecuentemente necesario -
25. que la composición se haga circular al interior del cierre para formar la superficie de obturación, ha de tener una adecuada viscosidad masiva a la temperatura de aplicación al cierre; si es demasiado fluido circulará fuera de la superficie del cierre o -
30. abandonará la configuración de la empaquetadura deseada, y tenderá a gotear desde la boquilla o equi-

315327

14



- po de aplicación, mientras que si es demasiado viscosa necesitará presiones de aplicación inconvenientemente elevadas, y la composición no circulará con facilidad para obtener la configuración de empaquetadura precisa.
5. La viscosidad de la composición para la aplicación mediante boquilla, medida en un Viscosímetro Brookfield utilizando una espiga nº 3 a una temperatura de 140-180°C ha de ser del orden de 500 centipoises medida a 60 r.p.m., a 50,000 centipoises medida a 6 r.p.m. y, con preferencia, de 100 centipoises medida a 60 r.p.m., a 10.000 centipoises medida a 6 r.p.m., a una temperatura de 150-170°C.

- Si la empaquetadura ha de tener características satisfactorias de cierre inicial y repetido, y de resistencia al uso reiterado, la composición ha de estar dotada de un grado suficiente de recuperación elástica, acoplado con una deformabilidad suficiente.
- 15.

- Se considera, que la indicación de una buena acción de cierre por la empaquetadura, en la obturación cuando el cristal de malas condiciones, por ejemplo, constituye un problema, parece consistir en el comportamiento en "fluído" de la composición de fusión a elevada temperatura cuando se ejerce la presión de cierre. La composición "circula" entre el terminado del vidrio y el cierre, y se adapta al borde del recipiente. Después de formar el cierre, el material de obturación tiende a experimentar la relajación de esfuerzos, o sea aunque inicialmente puede sostener una carga, por ejemplo
- 20.
- 25.
- 30.



315327

plo, de 70 kg/cm². ésta puede descender a unos 35 - kg/cm², después de 24 horas. Aunque los materiales de cierre han de prepararse para permitir la circulación plástica sometidos a la presión de cierre, -

- 5. la composición ha de tener coherencia suficiente para impedir la relajación indebida de los esfuerzos sometida a la presión continuada ejercida por el - cierre.

Los copolímeros de etileno y ace-

- 10. tato de vinilo que contienen de 60 a 80% de etileno, se han utilizado en alto grado en las fórmulas para adhesivos de fusión a temperatura elevada, adhesivos aplicados mediante un disolvente. (Salvo indicación en contrario, todos los porcentajes y "partes" son ponderales).
- 15. En los adhesivos de fusión a temperatura elevada, un copolímero tal como de etileno y - acetato de vinilo, se mezcla con ceras, por ejemplo cera de parafina o cera microcristalina. Para obtener la pegajosidad, se agregan algunas veces tremen
- 20. tina natural, aceites de parafina clorados, gomas - difenilo o ester cloradas. Para aumentar la resistencia de las fórmulas de adhesivos de fusión a temperatura elevada, se recomienda la adición de caucho butilo. Constituyen fórmulas típicas de adhesivos de fusión a temperatura elevada:
- 25. vos de fusión a temperatura elevada:

<u>Fórmula 1</u>	<u>partes</u>	<u>Fórmula 2</u>	<u>partes</u>
Copolímero etileno-acetato de vinilo	100	Copolímero de acetato de vinilo-etilo	100
Cera parafina	120	Caucho butilo	40
Cera microcristalina	45	Cera microcristalina	120
Colofonia estabilizada	30	Colofonia de madera	120



315327

- Este tipo de fórmula sobre la base de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, a ceras y colofonia, no produce una buena empaquetadura de cierre y obturación. O tiene una recuperación -
5. elástica insuficiente (como ocurre con la fórmula 2) o tiene una deformabilidad insuficiente (como le pasa a la fórmula 1). Además las composiciones análogas a la fórmula 2 tienen viscosidades tan elevadas que son inadecuadas para la aplicación con boquilla.
10. Las composiciones de este invento se caracterizan por proporcionar empaquetaduras que combinan la recuperación elástica adecuada con la deformabilidad apropiada, y además tienen viscosidades en fusión, suficientemente bajas para permitir su -
15. aplicación fácilmente con equipo ya existente de boquillas de revestimiento. Estas propiedades son el resultado de la elección específica de componentes.
20. Las composiciones de fusión a temperatura elevada de este invento, comprenden una resina de peso molecular 300-3000 y un copolímero de una olefina y un ester vinílico o de una olefina y un monómero acrílico, siendo la resina compatible -
25. con el copolímero. (Para el objeto de este invento, una resina y un copolímero se considera que son compatibles, si una película obtenida por solidificación de la composición fundida sobre una placa de vidrio, parece consistir en una fase única, por examen visual). Los copolímeros de etileno con un ester vinílico o un monómero acrílico, son especialmente útiles. Por
30. ulterior composición de la mezcla resina-polímero

315327

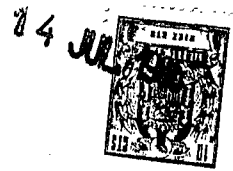


- con una carga, por ejemplo caolin, que consigue un acusado efecto de refuerzo y las características de fluencia en frío se reducen sin aumentar apreciablemente la viscosidad en fusión, ni disminuir la recuperación elástica. Desde luego, la incorporación de pequeñas cantidades de carga, puede aumentar realmente la recuperación elástica.
- 5.

- Cualquier ligera pegajosidad de la superficie de la composición de resina, polímero y carga, puede vencerse por la incorporación de una pequeña cantidad de cera, por ejemplo cera microcristalina, cera parafina o cera propileno. La cera puede ser cualquier cera comercial de petróleo típica de un punto de fusión del orden de 50 a 93°C, incluyendo a la vez, las ceras parafina y microcristalina. Otras ceras tales como Armid O, Armid HT o Armourwax (nombres registrados para ceras de amidas alifáticas polietileno de bajo peso molecular o polipropileno, lanolina, cera de abejas, "cera de goma laca", cera Montana, o cera Carnauba, pueden emplearse también.
- 10.
- 15.
- 20.

- El componente de resina es, con preferencia, uno más de los siguientes, éster glicérolico de ácido abiético, éster glicol etilénico de ácido abiético, éster glicol dietilénico de ácido abiético, colofonia de madera y sus derivados, resinas de terpenos, resinas de petróleo, resinas cumarona-indeno, resinas epóxido, copolímeros de "run - congo" y alquitrán.
- 25.

30. Las resinas siguientes no son satis



315327

- factorias como componente ~~único~~ de resinas: resinas metálicas, resinas de vinsol, poliamidas, resinas de vinilo, resinas de fenolformaldehído, resinas de melamina, resinas de estireno, poliésteres, políé-
5. teres, poliuretanos, nylones, caucho ciclizado, alquidos y gomalaca.

- Una resina preferida es el éster glicerólico de ácido abietico. La resina puede exten-
10. derse con pequeñas proporciones de, por ejemplo, cera de parafina clorada, aceite de parafina clorado, polifeniles clorados, poliisobutenos, caucho butilo, poliisoprenos de bajo peso molecular y polioléfinas de bajo peso molecular, tales como cera de polipropileno, cuando se desean modificar las propiedades
15. visco-elásticas de la resina.

- Las composiciones pueden contener también un agente de deslizamiento, por ejemplo cera de aceite de ricino hidrogenado con silicona, o una amida alifática, por ejemplo oleamida, cera (por
20. ejemplo Armid O, Armid HT o Armourwax, nombres comerciales registrados para cera de amidas alifáticas).

- La carga o cargas, pueden ser por ejemplo caolin, partículas finas de cargas de sílice, negros de humos, blanco de España o talco, o cua-
25. lesquiera otras cargas convencionalmente empleadas para reforzar los vulcanizados de caucho. Las cargas preferidas son el caolin, el blanco de España, y las partículas de tamaño fino de sílice. Pueden usarse también para determinadas aplicaciones de cie-
30. rre herméticos, cargas orgánicas tales como polvo -

315327



de madera y corcho. Parte de las cargas anteriores puede substituirse por un pigmento tal como dióxido de titanio, negro de humo u óxido de hierro.

Las composiciones, si se desea, -

5. pueden contener agentes de sopladura de tipos conocidos, por medio de los cuales, pueden obtenerse empaquetaduras celulares. Estos agentes, pueden utilizarse en proporciones convencionales. Pueden hallarse también presentes, pigmentos, antioxidantes, fungicidas y bactericidas.
- 10.

En una aplicación preferida, este invento comprende composiciones de fusión a temperatura elevada, constituidas esencialmente por 5 a 75% de la resina de baja viscosidad en fusión, por ejemplo al ester glicerólico de ácido abiético, 16-92% de un copolímero de etileno u otra α -olefina y acetato de vinilo o de etileno u otra α -olefina y un monómero acrílico 0-40% de una carga, y 0-60% de una cera.

15.

20. Si el copolímero es de etileno y acetato de vinilo, ha de contener de 5 a 50%, con preferencia de 15 a 40% de acetato de vinilo copolimerizado. El copolímero puede tener una viscosidad inherente de 0,45 a 1,5 e inferior, medida en una solución al 0,25% en tolueno a 30°C. Los copolímeros adecuados pueden prepararse por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo de acuerdo con la Memoria de las Patentes Norteamericanas nº 2.220.429, 2.342.000 y 2.703.794.
- 25.

30. Cuando la empaquetadura ha de usar

315327

14 JUL 1968



se con víveres, los componentes han de tener buenas propiedades organolépticas.

- Las nuevas composiciones de fusión a elevada temperatura, se preparan fácilmente en un sencillo recipiente convencional, calorifugado, provisto de agitador. Con preferencia, la resina se funde primero en el recipiente, y el copolímero de olefina se añade y dispersa por agitación, que se continúa hasta que el copolímero está completamente dispersado en la resina. La cera puede añadirse en este momento, junto con las cargas, pigmentos y extensores. El orden de adición de los ingredientes a la resina no es taxativo, pero el periodo de mezclado dependerá en cierto grado de la viscosidad de la composición durante el acoplamiento. Con algunas resinas facilita la dispersión del copolímero el añadir algo de las ceras y extensores empleados, en una de las primeras etapas del proceso de mezclado, y el que la temperatura de mezcla se eleve para reducir la viscosidad del producto fundido. Si la composición ha de mantenerse a una temperatura elevada, durante un periodo considerable en cualquier etapa de su fabricación o aplicación, puede añadirse un antioxidante a la fórmula. Cualquier equipo comercial adecuado que pueda emplearse para la mezcla de fluidos calentados de la consistencia de ceras fundidas, puede utilizarse para la fabricación de las nuevas composiciones de cierre hermético, de fusión a elevada temperatura, a condición de que esté dotado de un medio para agitar adecuadamente el material mez-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

315327.14 J



clado procedente de la cámara de mezcla.

- Las nuevas composiciones pueden - aplicarse a cápsulas termoplásticas y termo-estables tapones corona, cierres de aluminio y estaño contra las extracciones, casquillos deformados de aluminio y hojalata, cierres de tracción, cierres tipo "Ommia", y de otros modelos ondulados, cierres de aluminio, de poco peso, para el desgarrar, cubiertas de bidones, cubiertas de tambores y otros extremos de recipientes, y para la preparación de tipos compuestos de envases. Las composiciones son útiles también para cerrar extremos de todos los tipos de envases de metal, plástico o compuestos, por ejemplo para bebidas, del tipo general de envases sanitarios, y para facilitar la adherencia de polietileno y otras inclusiones en las cápsulas de cierre. Con anterioridad las inclusiones se fijaban generalmente en los cierres de corona por rizado que es un procedimiento caro, y puede deteriorar fácilmente el revestimiento de cierre y dar lugar a la oxidación. Además, las notables propiedades físicas de las composiciones, permiten utilizarlas para otras aplicaciones, tales como por ejemplo para el decatizado y la unión de cables en la industria eléctrica, como composiciones de moldeo en la ortodoncia, y para otras aplicaciones de moldeo, en tableros decorativos susceptibles de labores de relieve, secciones sometidas a extrusión, en empaquetaduras y calafateos y compuestos de cierre para usarse en las industrias de construcción, automovilista y otras, en forma de capas
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- protectoras y adhesivos de flexión para fábricas de cartón y confección de cajas, para laminación, como adhesivos para el calzado, como adhesivos para costuras laterales en bidones de tipo general, como refuerzo posterior para alfombras con o sin subsiguiente moldeo, en el estirado de textiles y en otras aplicaciones análogas. Cualesquiera técnicas adecuadas, tales como fundiciones, moldeo en hueco, revestimiento de rodillos y filatura en fusión, pueden emplearse para obtener películas y laminados.
- 5.
- 10.

Al describir la aplicación de las composiciones de este invento a la fabricación de empaquetaduras de cierre hermético, se ha hecho resaltar el procedimiento de inyecciones. Es sin embargo una característica valiosa de la nueva clase de composición de fusión a temperatura elevada, el que puedan aplicarse a cierres por varios métodos distintos. Así, pueden calandrarse o fundirse en planchas desde las cuales las empaquetaduras pueden formarse por cualquiera de los métodos convencionales para obtener tacos de material en plancha. El resto que se obtiene después de separar las empaquetaduras de una plancha, puede aprovecharse de nuevo sin pérdida apreciable de ninguna de las propiedades deseables de las composiciones. Nuevamente, las composiciones pueden extruirse en forma de varillas de las que pueden cortarse discos como en la fabricación de empaquetaduras de corcho, para cierres herméticos y otras aplicaciones. Las composiciones pueden extruirse también en forma de cintas flexibles

15.

20.

25.

30.

315327

14 JUL 1953



- que pueden arrollarse en carretes desde los cuales pueden suministrarse a los aplicadores tipo pistolete, que empleen bombas de engranajes u otros medios de introducción de la composición al depósito de material fundido. Las composiciones extruidas pueden matrizarse del modo convencional para proporcionar pedacitos susceptibles de moldearse en cierres para distribuir el compuesto de obturación en la superficie del cierre, dando la máxima eficiencia de obturación. Los discos cortados de varillas de las composiciones, pueden suministrarse de máquinas convencionales de rellenado, en los cierres de corona, y la empaquetadura formarse en el cierre aplicando presión a una temperatura elevada.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- En cualquier aplicación en la que se forma una empaquetadura en un cierre, la adherencia entre la superficie del cierre barnizada o no, y la composición de cierre de fusión a temperatura elevada, debe tenerse en consideración. Las composiciones de este invento se adhieren bien a la hojalata, aluminio, chapa negra, acero, plancha esmaltada o laqueada, y poliestireno. Además, se adhieren suficientemente bien al polietileno, polipropileno y materiales termoestables tales como plásticos fenol-formaldehído para permitir que se utilicen con la mayoría de los cierres plásticos.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento.

EJEMPLO 1 Se preparó una mezcla para composición de cierre, fundiendo juntos los productos siguientes,



315327

- Ester glicerólico de colofonia hidrogenada (Kelrez E G H 69) 30
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de 28% de acetato de vinilo y una viscosidad inherente 0,85 a 30°C 20
5. Copolímero de etileno y acetato de vinilo con un contenido de 27-29% de acetato de vinilo y una viscosidad inherente (medida en una solución al 0,25% en peso, en tolueno) de 0,63 a 30°C 20
10. Cera microcristalina 20
- Cera parafina 10
- Caolín 5
15. Dióxido de titanio 5
20. en un recipiente de 6 litros calentado, durante 20 minutos a 180°C y para aplicarse a cierres a prueba de hurtos de 31,5 mm obtenidos mecánicamente, con paredes de 24 mm, a una temperatura de 175°C, y empleando una aplicadora de cemento de costura lateral Dewey y Almy Mark III, mediante una boquilla accionada neumáticamente con un orificio perforado tamaño 44. Los tapones se hicieron girar en una máquina de revestimiento con una velocidad de mandril de 644 R.p.m., y 0,8 g de composición inyectada en cada tapón y accionada para cubrir uniformemente la superficie a revestir para el cierre, y proporcionar un revestimiento total.
- 25.
30. Después de 48 horas de almacenaje,

315327



los cierres se encapsularon utilizando una máquina encapsuladora semi-automática, en botellas de 425 - cc que contenían los líquidos siguientes,

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 1 - Agua destilada | 5 - Alcohol acuoso al 50% |
| 2 - Vino blanco | 6 - Aceite vegetal |
| 3 - Vino rojo | 7 - jabón líquido |
| 4 - Jarabe de frutas | 8 - Detergente líquido |

Después de 40 días de almacenaje

5. a una temperatura de 25°C, las botellas que contenían agua destilada, vino blanco y vino rojo, jarabe de frutas y alcohol acuoso al 50%, se abrieron y se comprobó en todos los casos que se habían cerrado adecuadamente. No se observó la extracción de -
10. las empaquetaduras, y la inflación de las mismas era inferior al 1,5%, los ensayos del sabor de los contenidos de estas botellas al cabo de 20 días no acusó diferencias apreciables en la aceptabilidad en -
15. comparación con los tapones de corcho pulverizados con aluminio.

- Después de 40 días a una temperatura de 25°C las botellas que contenían aceite vegetal, jabón líquido y detergente líquido, se examinaron también para ver el resultado de los cierres. -
20. No se observaron fallos, ni ataque apreciable de las empaquetaduras en contacto con el líquido, ni contaminación del líquido.

- EJEMPLO 2 Se preparó una composición fundida a -
25. temperatura elevada para los cierres, mezclando los productos siguientes,



315327

Partes

	Ester glicerólico de colofonia hidrogenada	
	("Staybetile, Resina estérica 5")	40
	Copolímero de etileno y acetato de vinilo	
	que contenía 28% de acetato de vinilo y -	
5.	una viscosidad inherente de 0,85 a 30°C	20
	Cera microcristalina,	10
	Cera parafina,	2
	Caolín,	10

10. como en el Ejemplo 1. Un tapón corona a prueba de hurtos laminado a 3,5 mm, revestido con esta composición, dió un excelente resultado como cierre.

EJEMPLO 3 Se preparó una composición de cierre, fundida a temperatura elevada, mezclando los productos siguientes,

15.		<u>Partes</u>
	Ester glicerólico de colofonia hidrogenada	
	("Staybelite, Resina estérica 5")	20
	Copolímero de etileno y acetato de vinilo	
	con 27-29% de acetato de vinilo y una vis-	
20.	cosidad inherentes (medida en una solución	
	al 0,25% en peso, en tolueno) de 0,63 a -	
	30°C.	20
	Cera parafina	5
	Oxido de titanio	10

25. como en el Ejemplo 1. El tapón a prueba de hurtos, como en el Ejemplo 2, revestido con esta composición demostró un buen resultado como cierre.

30. EJEMPLO 4 Una composición para cierres, de fusión a temperatura elevada, se preparó mezclando los pro

315327



1932

Partes

ductos siguientes,

- Ester glicerólico de colofonia hidrogenada
("Staybelite" ester 5) 30
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo con
5. 28% de acetato de vinilo y una viscosidad inherente de 0,85 a 30°C 30
- Cera microcristalina 30
- Caucho butilo Esso 268 10
- Caolín 20
10. como en el Ejemplo 1. El tapón contra hurtos, revestido con esta composición proporcionó buen resultado en el cierre.

EJEMPLO 5 Se preparó una composición de cierre - fundida a temperatura elevada, mezclando entre sí,

15. Partes
- Ester glicerólico de colofonia hidrogenada
("Staybelite" resina estérica 5) 15
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo -
con 27-29% de acetato de vinilo y una viscosidad inherente (medida en una solución al
20. 0,25% en peso, en tolueno) de 0,63 a 30°C 30
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo -
(polietileno A C 400) 60
25. como en el Ejemplo 1. El tapón a prueba de hurtos revestido con esta composición tuvo un resultado - aceptable en el cierre.

EJEMPLO 6 Se preparó una composición de cierre fundida a temperatura elevada, mezclando entre sí,

30. Partes
- Alcohol hidroabietílico ("Abitol") 30

315327



Partes

- Copolímero de etileno y acetato de vinilo con 28% de acetato de vinilo y una viscosidad inherente de 0,85 a 30°C 50
- como en el Ejemplo 1. Se revistieron con esta composición y con una película de 250 mg de peso, tapones convencionales de bastante altura en sus bordes, de estaño en plancha. Las presiones de retención empleadas fueron todas superiores a 12 kg/cm². Después de 3 meses a 38°C, todas las empaquetaduras habían retenido 3 volúmenes de dióxido de carbono disuelto. Los tapones revestidos con 140 mg conservaron también presiones superiores a 12 kg/cm². Después de 24 horas a 38°C, las presiones retenidas eran superiores a 6 kg/cm² y no se presentó otro cambio durante 1 mes de almacenaje. Así, en los dos pesos de película utilizados, se consiguieron las retenciones de presiones adecuadas. Después de revestir estos tapones y mientras la composición se encontraba todavía fluída, se contornearon las empaquetaduras para proporcionarles una parte anular levantada, aplicándoles a mano una matriz fría y se curaron a la temperatura ambiente durante 3 días, antes de cerrar las empaquetaduras.

EJEMPLO 7

Partes

25. Copolímero de etileno y acetato de vinilo con 28% de éste y con una viscosidad inherente de 0,85 a 30°C 25
- Copolímero de etileno y acetato de vinilo con 27-29% de éste y una viscosidad inherente (medida en una solución al 0,25% en peso, en tolueno) de 0,63 a 30°C 25

3:5327



4 JUL 1954
Partes

Ester glicerólico completamente saturado
de colofonía hidrogenada (goma estérica
Hércules, S1057)

	100
Cera hidrogenada de aceite de ricino	10
5. Estearamida	15
Dióxido de titanio	3
2,6-bis-t-butil-3-metil fenol antioxidante	0,1

Los materiales anteriores se introdujeron en un mez
clador de hojas internas en Z mantenido a una tempe
10. ratura de 100°C, hasta que la mezcla fué completa,
en lo que se tardó 1 hora aproximadamente.

La composición se vertió en bande
jas revestidas con silicona y se cortó en tiras, -
que luego se introdujeron en un aplicador Dewey y -
15. Almy, tipo 4, calentado a 150°C y se aplicaron me -
diante una boquilla utilizando una máquina de reve
stir convencional para el revestimiento de una serie
de tapones metálicos y plásticos, por ejemplo tapo
nes de polipropileno de 28,5 mm de diámetro, reve
20. stido completamente por un peso de película de 300 -
500 mg. por tapón. Las empaquetaduras se dejaron en
friar y se almacenaron 24 horas para permitir que -
el agente de "deslizamiento" permeabilizara la su
25. perficie del revestimiento de empaquetadura. Se ce
rraron en cristal normal R.3 con distintos esfuerzos
de cierre, entre 11 y 23 cm.kg. Se utilizaron las
dos técnicas, llenando en frio y en caliente. Los
tapones se retiraron después de periodos de almacena
je de hasta 6 meses y se comprobó que no se habían
30. presentado aumentos apreciables de esfuerzos de reti

315327

14 JUL



rada, obteniéndose esfuerzos de extracción de 6 a - 23 cm.kg.

5. En este Ejemplo, los productos que se cerraron, comprendían salsa que se llenó en caliente, vinagre que se introdujo a 60°C, detergentes líquidos, cremas para las manos, shampoos, bebidas dulces no carbonatadas, tintas y productos para el blanqueo. No se observó deterioro grave de estos revestimientos como resultado del contenido del envase.

10. Los ensayos de sabor realizados por péritos en la materia, utilizando las composiciones y cierres anteriores de naranjadas no carbónicas, no acusaron diferencias apreciables en condiciones de aceptabilidad, comparadas con los revestimientos convencionales de cartón o corcho revestido de vinilo.

EJEMPLO 8 Se preparó la composición siguiente de modo análogo al descrito en el Ejemplo 7,

	<u>Partes</u>
20. Copolímero de etileno y acetato de vinilo con 28% de éste y un índice de fusión de 400 y una viscosidad inherente de 0,59 a 30°C	100
Ester glicerólico completamente saturado de colofonia hidrogenada (goma estérica Hércules S1057)	60
Cera polipropileno (peso molecular alrededor de 3000)	20
Estearamida	15
Dióxido de titanio	3
30. 2,6-bis-t-butil-3-metil-fenol	0,1

31532^{1/4} JUL



utilizando el equipo mencionado en el Ejemplo anterior, se obtuvo un revestimiento anular de esta composición y se ensayaron envases, como se describe en dicho ejemplo, tampoco en este caso se notaron aumentos significativos en los esfuerzos de retirada, y las características de cierre y de resistencia del producto, fueron excelentes.

EJEMPLO 9

Partes

10.	Copolímero de etileno y acetato de vinilo con 28% de éste y una "entrada de fusión" de 400 y una viscosidad inherente de 0,59 a 30°C	100
15.	Ester glicerólico completamente saturado de colofonia hidrogenada (goma estérica - Hércules S1057)	30
	Cera hidrogenada de aceite de ricino	30
	Dióxido de titanio	3
	2,6-bis-t-butyl-3-metil fenol	0,1

Este compuesto se utilizó para contener un revestimiento total como se describe en el Ejemplo 7 se ensayó en el envasado de alcohol. Se comprobó que proporcionaba buenos resultados de cierre con un escape insignificante de alcohol.

EJEMPLO 10 Este Ejemplo aclara el empleo de una composición de este invento, para favorecer la adherencia de inclusiones de polietileno en tapones de corona. Se mezclaron entre sí partes iguales, en peso, de un ester pentaeritritólico estabilizado de colofonia (resina Hércules 994) y de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con 28% de éste y un

315327 14 JUL 1952



- índice de fusión de 400 y una viscosidad inherente de 0,59 a 30°C y luego se calentaron a 150°C. De - 30 a 100 mg de esta composición se aplicaron median- te un aplicador Dewey y Almy, tipo 3, al interior de un tapón corona, bien en el centro o como revestimiento anular, según la forma de la inclusión. Es ta se comprimió en la forma de composición adhesiva, proporcionando adherencia suficiente para impedir la retirada de la inclusión durante el embotellado, la pasteurización y la abertura de la botella.
- 5.
- 10.

Un procedimiento análogo, utilizando una composición constituida por partes iguales - del copolímero y un ester hidrogenado de colofonia de madera, proporcionó un resultado similar.

15. En general, una composición adecuada para este uso como adhesivo, puede contener de - 20 a 28% del copolímero y de 20 a 80% del material resinoso.

EJEMPLO 11

20.	Fórmula	<u>Partes en peso</u>
	Copolímero etileno-acetato de vinilo (contenido de PVA 33%, índice de fusión 25)	100
	Colofonia de madera, dimerizada ("Dymerex")	100
25.	Dióxido de titanio	5

- Los ingredientes anteriores se mezclaron juntos en un mezclador de dispersión pequeño, durante 20 minutos a una temperatura de 200°C. La composición tenía un punto de reblandecimiento "ani
- 30.

315327



llo y bola" de 93°C (ASTM, método E28-58T).

La composición se aplicó a la pestaña superior de envases sanitarios de extremo abierto de 76 mm de diámetro y 113 mm de altura, utilizando la técnica siguiente:

- 5. a) El envase se hacía girar en una pequeña mesa rotativa, a 100 r.p.m.,
- b) Como origen de calor se aplicaba una llama Bunsen a la pestaña del cuerpo, durante 30 segundos,
- 10. c) Se utilizaba una varilla de composición para aplicar uniformemente sobre la parte superior de la pestaña durante 10 segundos, para obtener un peso de película de 54 ± 5 mg.

15. Un extremo sin revestir, para el envase se cosió doblemente sobre uno de los cuerpos de envase de extremo abierto preparados como se ha indicado.

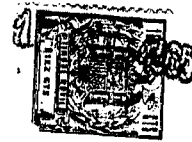
20. Se realizó un ensayo de presión en el envase para la admisión de aire comprimido en él, a través de un orificio en el extremo de un envase comercial normal. Una presión interna de 2,1 kg/cm², dió por resultado la ausencia de fugas de gas a través de la costura, y no se observó la distorsión del envase.

25. EJEMPLO 12 Se preparó una mezcla, de acuerdo con el método del Ejemplo 11, de la fórmula siguiente:

Partes en peso

	Copolímero etileno-acetato de vinilo	
	(contenido de PVA 28% índice de fusión	
30.	405)	100

315327



Partes en peso

Ester glicerólico de un producto de adición de anhídrido maleico de colofonia (Kelrez MR 1506A)	100
Dióxido de titanio	5

5. La composición tenía un punto de reblandecimiento de 80°C "anillo y bola" (método - E28-58T de ASTM).

Se repitió el método de aplicación del Ejemplo 11.

10. EJEMPLO 13 De acuerdo con el método del Ejemplo - 11, se preparó una mezcla de la composición siguiente:

Partes en peso

15. Copolímero etileno-acetato de vinilo (contenido de PVA 28%, índice de fusión 150)	100
Ester glicerólico de producto de adición anhídrido maleico de colofonia (Kelrez MR 1506A)	100
20. Dióxido de titanio	5

La composición tenía un punto de reblandecimiento "anillo y bola" de 88°C (método - E28-58T de ASTM).

25. Se repitió el método de aplicación del Ejemplo 11.

Los Ejemplos 14 a 20 describen - otros medios de colocar las composiciones de este - invento, en una doble costura de un envase sanitario. La composición utilizada se preparó como se describe en el Ejemplo 11, y se aplicó un peso de película

30.

315327



normal de 54 ± 5 mg.

EJEMPLO 14 La composición se aplicó en la cara interior de la pestaña, en un envase sanitario de extremo abierto.

5. Se colocó un envase de extremo - abierto invertido sobre una placa caliente a una temperatura de 140°C . Una varilla de la composición - se utilizó para aplicarla uniformemente en el lado inferior de la pestaña (dirigido hacia arriba) del envase, mientras éste giraba en la placa caliente.

10. Sobre el cuerpo de extremo abierto preparado como acaba de decirse, se cosió doblemente un extremo de envase sin revestir.

15. En el envase se realizó un ensayo de presión, admitiendo aire comprimido en el mismo a través de un orificio en el extremo de un envase comercial corriente. Una presión interna de $2,1 \text{ kg/cm}^2$ no acusó escape de gas en toda la costura, - ni evidenció la distorsión del envase.

20. EJEMPLO 15 La composición se aplicó a un extremo - rizado de un envase, se colocó sobre una plancha caliente a una temperatura de 140°C . A continuación se utilizó una varilla delgada de la composición para aplicarla uniformemente debajo de la ondulación del extremo del envase.

25. El extremo se cosió doblemente en un cuerpo de envase de parte superior abierta.

30. Se realizó un ensayo de presión - en el envase, admitiendo aire comprimido en él, a través de un orificio, abierto en el extremo o tapa

315327



comercial normal. Una presión interna de 2,1 kg/cm² no acusó fuga de gas a través de la costura, ni distorsión del envase.

EJEMPLO 16 La composición se aplicó al extremo sin rizar de un envase.

5.

Se colocó un extremo sin rizar de un envase, sobre una plancha caliente a una temperatura de 140°C, y la composición se aplicó uniformemente alrededor del borde.

10.

El extremo se rizó y cosió doblemente a un cuerpo de envase de parte superior abierta.

15.

Se realizó un ensayo de presión en el envase, admitiendo aire comprimido en él a través de un orificio del extremo de envase comercial normal. Una presión interna de 2,1 kg/cm² no acusó escape de gas por la costura, ni distorsión del envase.

20.

EJEMPLO 17 La composición se aplicó al borde exterior de un cuerpo de envase sin pestaña.

Un extremo de un cuerpo de envase, se calentó durante 30 segundos, utilizando una llama Bunsen como origen de calor, y la composición se aplicó uniformemente alrededor del borde exterior.

25.

El cuerpo del envase se preparó adecuadamente y se cosió doblemente a la pestaña obtenida previamente revestida, un extremo de envase sin revestir. De modo análogo y en el otro extremo del envase se cosió doblemente un extremo de envase

30.

comercialmente revestido.



5. Se llevó a cabo un ensayo de presión en el envase, admitiendo aire comprimido en él a través de un orificio abierto en el extremo comercial normal del envase. Una presión interna de 2,1 kg/cm² no dió señal de fuga de gas a través de la costura, ni de distorsión del envase.

EJEMPLO 18 La composición se aplicó en el borde interno de un cuerpo de envase sin pestaña.

10. Un extremo del cuerpo del envase se calentó durante 30 segundos, utilizando una llama Bunsen como origen de calor, y la composición se aplicó uniformemente alrededor del borde interno.

15. El cuerpo del envase se dotó de una pestaña, y el extremo no revestido del envase, se cosió doblemente sobre la pestaña previamente revestida. Un extremo comercial de envase revestido, se cosió doblemente de modo análogo al otro extremo del envase.

20. Se realizó un ensayo de presión en el envase, admitiendo aire comprimido en él a través de un orificio abierto en el extremo de envase comercial normal. Una presión interna de 2,1 kg/cm². no acusó escape de gas a través de la costura, ni distorsión del envase.

25. EJEMPLO 19 La composición se aplicó al borde de la pieza de material que habría de convertirse en la parte exterior de un cuerpo de envase, después de completarse la confección del cuerpo.

30. Un extremo de la pieza de material se calentó durante 30 segundos utilizando una llama



315327

Bunsen como origen de calor, y la composición se aplicó uniformemente a lo largo de un borde.

5. La pieza de material se transformó en un cuerpo de envase que luego se dotó de una pestaña y sobre ésta, previamente revestida, se cosió doblemente un extremo de envase, sin revestir. Un extremo de envase comercialmente revestido, se cosió doblemente de modo análogo en el otro extremo del envase.
10. Se realizó un ensayo de presión en el envase, admitiendo aire comprimido en él, a través de un orificio abierto en el extremo comercial normal del envase. Una presión interna de 2,1 kg/cm² no acusó fugas de gas a través de la costura, ni distorsión del envase.
15. EJEMPLO 20 La composición se aplicó al borde de un pedazo de material que habría de convertirse en la parte interior del cuerpo de envase, después de completarse la confección del cuerpo. Un extremo de un pedazo de material se calentó durante 30 segundos, utilizando una llama Bunsen como origen de calor, y la composición se aplicó uniformemente alrededor de un borde.
20. El pedazo de material se transformó en un cuerpo de envase, que luego se dotó de una pestaña y sobre ésta, previamente revestida, se cosió doblemente un extremo de envase, sin revestir. En el otro extremo del envase se cosió doblemente, de modo análogo, un extremo de envase comercialmente revestido.
- 25.
- 30.

- 30 -
315327^{1/4}



- Se llevó a cabo un ensayo de presión en el envase, admitiendo aire comprimido en él, a través de un orificio abierto en el extremo de envase comercial normal. Una presión interna de 2,1 kg/cm², no acusó escapes de gas a través de la costura, ni distorsión del envase.
- 5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 14 de Julio de 1.964, bajo el número 28.997/64, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COPOLIMEROS ADHESIVOS TERMOMOLDEABLES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de copolímeros adhesivos termomoldeables, que contienen un copolímero de una olefina, caracterizado porque comprende una resina de peso molecular 300-3000 y un copolímero de una olefina y un éster vínilico o de una olefina y un monómero acrílico, siendo la resina compatible con el copolímero.

315327



5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la resina es una o más de un éster de glicerol de ácido abiético, un éster de glicol etilénico de ácido abiético, un éster de glicol dietilénico de ácido abiético, colofonia de madera y sus derivados, resina de terpeno, resina de petróleo, resina de cumarona-indenc, resina óxido, "copolímero de run congo" y alquitrán.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la olefina es etileno o una α -olefina.
15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éster vinílico es acetato de vinilo.
20. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade al copolímero una cantidad de una cera, de punto de fusión 50-93°C, eficaz para impedir la pegajosidad; la cera comprende con preferencia una cera de parafina, cera microcristalina, cera de amida alifática, polietileno o polipropileno de bajo peso molecular, lanolina, cera de abejas, (cera de goma-laca) cera Montana o cera Carnauba.
25. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade al copolímero con preferencia, un extensor para la resina que comprende, con preferencia, una cera de parafina clorada, aceite de parafina clorado, polifenil clorado, poliisobuteno,
30. caucho butilo, poliisopreno de bajo peso molecular,

315327



o cera de polipropileno de bajo peso molecular.

5. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina contiene un pigmento, antioxidante, carga, fungicida, bactericida, o agente de distensión.

10. 8^a.- Procedimiento según reivindicación 7, caracterizado porque el copolímero contiene del 5 al 75% de resina del 16 al 92% de copolímero, del 0 al 40% de carga y del 0 al 60% de cera.

15. 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero contiene una cantidad eficaz de un agente de deslizamiento que con preferencia comprende una silicona, cera de amida alifática o cera de aceite de ricino hidrogenado.

20. 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones, anteriores, caracterizado porque el copolímero es un copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene del 5 al 50%, con preferencia del 15 al 40%, de acetato de vinilo copolimerizado.

25. 11^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la viscosidad inherente del copolímero es de 0,45 a 1,5.

30. 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero tiene una viscosidad de 500-50.000, con preferencia de 1.000-10.000 centipoises.

315327



13ª.- Procedimiento para la obtención de copolímeros adhesivos termomoldeables; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, JUL 1968

W.R. GRACE & CO.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX
p.p. Firmado: F. Hernández Ruiz