



324535

Nº. 324.535

P A T E N T E D E I N V E N C I O N
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SUN OIL COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
1608 Walnut Street, Filadelfia, Pennsylvania,
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERIS
TICAS DE ADHESIVOS BASADOS EN POLIPROPILENO
ATACTICO"

=====

Inventores: Melvin Ellis Peterkin, Lewis
Wendell Hall Jr., Jackson Schell
Boyer y Richard Elwood Ware.

Prioridades: Solicitudes de Patente en Estados
Unidos nº 438,767 del 10 marzo 1965,
nº 442,174 del 23 marzo 1965, nº
442,195 del 23 marzo 1965, nº 453,493
del 5 mayo 1965 y nº 453,513 del 5
mayo 1965.



324535

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de composiciones adhesivas que se funden en caliente. En particular, se refiere a composiciones adhesivas que se funden en caliente, que tienen altas características y que se preparan con ingredientes de bajo coste. - - - - -

5.

Los adhesivos que se funden en caliente producen una unión o pegado por simple enfriado y no por formación de enlaces transversales o por otras reacciones químicas. Antes del calentamiento, los adhesivos son materiales sólidos termoplásticos. Con el calentamiento, se funden de forma más bien brusca y fluyen libremente, y pueden refundirse después del enfriamiento. El hecho de que los adhesivos que se funden en caliente sean refundibles hace posible aplicarlos a un substrato en un momento determinado y refundirlos y formar la unión adhesiva posteriormente. - - - - -

10.

15.

Los adhesivos que se funden en caliente se utilizan para pegar madera, papel, plásticos, textiles y otros materiales. Tienen una utilización particular en la fabricación de cartones de papel. Los adhesivos que se funden en caliente para cartones de embalaje deben tener una alta resistencia de pegado bajo las duras condiciones de choque, alta humedad y diferencias de temperatura halladas en el trans

20.



324535

porte y almacenaje que sufren los cartones de papel. Además, son requisitos esenciales el punto de fusión, el tiempo de fraguado, el tiempo de vida en frasco y las cualidades de manipulación generales sobre onduladores y en maquinaria automática de fabricación de cajas. - - - - -

5.

Se ha hallado que el objeto de proveer un adhesivo que se funda en caliente, de bajo coste y de altas características, puede obtenerse mezclando polipropileno atáctico y un material tal como aceite de resina, un aldehído de hidrocarburo (formolita) o una resina de terpeno. Para aplicaciones especiales, puede haber presente cierta cantidad de polipropileno isotáctico. Las composiciones de la presente invención tienen buenas propiedades para la utilización en materiales pegados, particularmente papel. Los adhesivos que se funden en caliente de la invención pueden utilizarse para pegar el elemento ondulado a las hojas de las caras superior e inferior en la fabricación de cartón ondulado. Estos adhesivos pueden también aplicarse a cinta de papel, celofana y plástico y, al fraguarse, producen cintas que contienen un adhesivo sensible a la presión. Las cintas que contienen el adhesivo sensible a la presión pueden almacenarse en bobinas o rollos de los que se extrae la cinta cuando se necesita. Las cintas son útiles para reparar y marcar plásticos y para cerrar y sellar recipientes de plástico. Las composiciones que se funden en caliente pueden aplicarse directamente a embalajes, tales como los fabricados de películas de polipropileno y polietileno, que pueden sellarse después de llenar el embalaje por simple presión de la parte de embalaje que contiene

10.

15.

20.

25.

324535



el adhesivo contra la película no recubierta. - - - - -

5. Dado que la composición que se funde en caliente se aplica directamente al substrato, no es necesario solvente para disponer el adhesivo sobre el substrato de soporte, tal como se precisaba frecuentemente en los adhesivos anteriores. -

10. El polipropileno atáctico (esencialmente no cristalino) se forma durante la polimerización estereoespecífica de polipropileno. La polimerización tiene lugar en presencia de un catalizador que comprende un complejo de coordinación de un haluro de metal de transición con un compuesto organometálico. El polipropileno atáctico representa desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15% en peso del producto de polimerización, siendo, el resto, polipropileno cristalino o isotáctico. El polímero atáctico tiene un peso molecular desde aproximadamente 15.000 hasta aproximadamente 60.000, y más particularmente desde 16.000 hasta 20.000. Es soluble en pentano, hexano, heptano y otros hidrocarburos hirvientes. El polipropileno atáctico apropiado para las composiciones de la presente invención se caracterizan además porque tienen una viscosidad Brookfield desde aproximadamente 4,200 cp hasta aproximadamente 5,800 cp a 300°F y un punto de fusión de anillo y bola en el intervalo de 115 a 121°C. - - - - -

25. En un proceso conocido, el producto de polimerización en el medio de reacción de heptano se hace entrar en contacto con un solvente compuesto por metanol y agua para neutralizar el catalizador. El catalizador se elimina entonces en solución dejando en pos una lechada de heptano. El polipropileno atáctico

324535



5. tico está en solución en el heptano y esta solución se elimina del polímero isotáctico. La solución se destila para recuperar el solvente heptano que se recircula. El material que queda es el polipropileno atáctico empleado en las composiciones de esta invención. El polipropileno atáctico apropiado puede hallarse en el mercado, tal como el fabricado y vendido por la Avisun Corporation bajo la marca "Oletac 100". -

TABLA I

Propiedades del Oletac 100 empleado

10.	Peso molecular	16.000 a 20.000
	Viscosidad cp a 300°F	4.200 a 5.840
	Anillo y bola 20	115 a 125
	Viscosidad intrínseca (n)	0.28

15. El polipropileno isotáctico (esencialmente cristalino) empleado en la composición de la invención puede ser el producido en el proceso indicado anteriormente. En general, tales polímeros isotácticos tienen un peso molecular de 500.000 y más. El polipropileno isotáctico es insoluble en pentano, hexano y heptano hirvientes, facilitando así la separación de los polímeros atáctico e isotáctico.

20. El peso molecular del polipropileno isotáctico que se ha hallado particularmente apropiado para la composición de la presente invención es de 85.000 a 95.000. - - - - -

25. Las resinas de hidrocarburo aromático-aldehído son bien conocidas en la técnica. Su preparación se describe en muchas patentes, incluyendo la patente norteamericana núm. 1,827,538 y la patente norteamericana núm. 2,992,208, y en la

324535



literatura (veáse por ejemplo Walker, Formaldehyde, 2ª edición, páginas 342-345). - - - - -

5. Los materiales de carga típicos para la reacción de formolita comprenden las fracciones de hidrocarburos aromáticos que hierven en el intervalo desde aproximadamente 200°F hasta 950°F, derivados de corrientes de refinería de petróleo, tales como fracciones craqueadas, fracciones de ciclo, residuos pesados de hidroformación, fuel-oil, destilados a presión atmosférica y fracciones aromáticas puras,

10. La fracción de gas-oil procedente del craqueo catalítico, que hierve en el intervalo desde aproximadamente 450°F hasta aproximadamente 650°F y que contiene de 15 a 50% de hidrocarburos aromáticos es un material de carga particularmente preferido. - - - - -

15. Son aldehídos apropiados el formaldehído y los materiales que proporcionan formaldehído bajo las condiciones de la reacción tales como formalina, para formaldehído, trioximetilo y trioxano. De este grupo, se prefieren el formaldehído y el paraformaldehído, debido a la facilidad de provisiónamiento y manipulación. Pueden utilizarse otros aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído. El aldehído se utiliza en cantidades del intervalo de 1 a 30% en peso basado en los hidrocarburos aromáticos de la carga. - - - - -

20.

25. Se han utilizado muchos catalizadores para la reacción de formolita, incluyendo el H_2SO_4 , HF, el ácido fórmico, el ácido fosfórico, el BF_3 , los cloruros de metales y otros



324535

catalizadores que actúan como ácidos. Se prefiere utilizar el ácido sulfúrico o el BF_3 en presencia de ácido acético. El ácido acético sirve como modificador para el ácido sulfúrico y para el BF_3 . El ácido acético parece ser la fuente de grupos acetato hallados en la estructura molecular del producto de resina formolita. - - - - -

5.

Pueden utilizarse las condiciones siguientes: temperatura de $10^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ y preferentemente de $80^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$; presión de 10 a 250 p.s.i.a., y preferentemente de 14 a 120 p.s.i.a.; tiempos de reacción de 10 minutos a 10 horas. - -

10.

Se utiliza un equipo convencional en la preparación de la resina de formolita y en el mezclado de la composición adhesiva de la presente invención. - - - - -

15.

Las resinas de terpeno apropiadas para las composiciones de la presente invención comprenden tanto las resinas alfa- como las beta-pineno. Las resinas de terpeno pueden aprovisionarse comercialmente, tales como "Piccolyte S-115" y "Piccolyte XA-115". Se emplean las resinas alfa- o beta-pineno que tienen un peso molecular de aproximadamente 1200 y un punto de fusión de anillo y bola de aproximadamente $115^{\circ}C$. - - - - -

20.

En un proceso conocido para producir las resinas de terpeno, el pineno se diluye con un solvente de hidrocarburo refinado, tal como una fracción de nafta, y se hace entrar en contacto con un catalizador Friedel-Crafts. Después de que se han calmado las reacciones iniciales de eliminación de calor, se prevé un período de contacto adicional con el

25.

- 8 -
324535



catalizador. El catalizador se elimina por lavados sucesivos con agua y álcali acuoso diluido y con separación de las fases acuosa e hidrocarburo. La fase hidrocarburo se somete entonces a destilación a alta temperatura y vapor.

5. La resina de pineno para la presente invención queda en el alambique. - - - - -

Las propiedades de la "Piccolyte" son las siguientes: - - - - -

T A B L A II

	Piccolyte S - 115 <u>Resina de beta-pineno</u>	Piccolyte AX - 115 <u>Resina de alfa-pineno</u>
10.		
15.	Punto de fusión de anillo y bola °C	115°C
	Nº de bromo	3-5
	Densidad a 15.5°C	0.980
	Color de la escala Gardner	1-3
20.	Peso molecular	Aproximadamente 1200

El adhesivo que se funde en caliente se fabrica por mixturación perfecta de los ingredientes a una temperatura en el intervalo de 200°F a 300°F. - - - - -

25. Las composiciones de la invención contienen preferentemente de 75 a 85% en peso de polipropileno atáctico y de 15 a 25% en peso de una resina de terpeno, elegida del grupo compuesto por las resinas de alfa-pineno y beta-pineno. - - - - -

324535



Para la aplicación a una superficie, el adhesivo se calienta a una temperatura del intervalo de 250°F a 350°F y se aplica a la superficie del substrato de cualquier manera apropiada. - - - - -

5. Las cantidades relativas apropiadas de ingredientes son desde aproximadamente 69 a 90% en peso de polipropileno atáctico, desde aproximadamente 1 a 15% en peso de polipropileno isotáctico y desde aproximadamente 1 a 18% en peso de resina de terpeno. - - - - -

10. Los intervalos preferidos de las cantidades relativas de ingredientes son de 70 a 78% en peso de polipropileno atáctico, de 8.5 a 15% en peso de polipropileno isotáctico y de 15 a 17% en peso de resina de terpeno. - - - - -

15. El aceite de resina apropiado para utilizar en la presente invención es el que se deriva, de la manera usual, de la acidulación de desechos de licores negros de la industria de la pulpa de papel alcalina, aprovechables comercialmente, tales como "Resina SH" o "Indus Oil JC-RO" producida por la West Virginia Paper and Pulp Company. Es apropiado

20. cualquier aceite de resina que tenga un número de ácido de 155 a 183, un número de saponificación de 158 a 185 y un número de yodo de 143 a 210. - - - - -

25. Las cantidades relativas apropiadas de ingredientes son desde aproximadamente 75 a aproximadamente 95% en peso de polipropileno atáctico y desde aproximadamente 15 a 25% en peso de aceite de resina. - - - - -



324535

El polietileno empleado en la presente invención es bien conocido por la técnica. El polietileno apropiado tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola de aproximadamente 115°C a aproximadamente 120°C y valores de MI (índice de fusión) de 2 a 10 (ASTM D 1238-62T). La preparación de polietileno se describe en muchas patentes, incluyen do la patente norteamericana nº 2,377,779 y la patente norteamericana nº 2,396,785 y en la literatura (véase por ejemplo, Golding, Polymers and Resins, D. Van Norstrand Company, Inc., New York, 1959, páginas 374 a 387). - - - - -

Las composiciones de la invención contienen preferentemente de 75 a 95% en peso de polipropileno atáctico y de 5 a 25% en peso de polipropileno o polietileno isotácticos. Se han preparado y evaluado composiciones que contienen hasta el 40% en peso de polipropileno o polietileno isotáctico. Aunque se halló que estas últimas composiciones daban se llos al desgarramiento y resultados de deslaminación satisfactorios, no son completamente apropiadas debido a su alta viscosidad. Mientras las composiciones al 5 a 25% en peso tienen una viscosidad a 300°F que permite la aplicación económica y rápida de los adhesivos a los substratos, las composiciones al 40% en peso requieren temperaturas de alrededor de 365 °F para alcanzar las viscosidades de trabajo. - - - - -

El adhesivo que funde en caliente se fabrica por mixturación perfecta de los ingredientes a una temperatura del intervalo de 200°F a 480°F. Aunque las composiciones descritas aquí se prepararon con un mezclador Sigma de paletas, pueden prepararse por medio de cualesquiera otros elementos



324535

apropiados. -----

Para la aplicación a una superficie, el adhesivo se calienta a una temperatura del intervalo de 250°F a 365°F y se aplica a una de las superficies que deben pegarse. --

5. Las composiciones adhesivas que se funden en caliente se preseleccionaron por medio de dos simples ensayos con papel kraft. -----

10. El primer ensayo es el ensayo de sello al desgarramiento. La muestra se prepara sobre papel kraft de 50 libras, cortado en bandas de 1 por 6 pulgadas. Una banda se recubre por una sola cara, en una longitud de 2 pulgadas, con un recubrimiento de 1 a 2 milésimas de pulgada de adhesivo caliente y otra banda se sitúa sobre la primera banda. La muestra está entonces compuesta por dos capas de papel pegadas entre sí por las superficies internas, en un área de dos pulgadas cuadradas, en un extremo. El ensayo se hace agarrando los extremos libres de las bandas y tirando lentamente en direcciones opuestas perpendiculares al pegado. Un sello al desgarramiento es apropiado cuando falla (es decir, se destruye) el substrato (en este caso, el papel kraft) y no falla el pegado del adhesivo. El ensayo se conduce a temperatura ambiente y a -25°F. La última temperatura se utiliza para ensayar la fragilidad a las más duras condiciones de servicio a baja temperatura a que pueda preverse que se someterá el pegado o unión. -----

25. El segundo es el ensayo de deslaminación. Este ensayo se realiza formando un pegado o unión en solapamiento de 2



324535

5. -pulgadas con bandas de 1 por 6 pulgadas de papel kraft de 50 libras. La muestra se pega en un área de 2 pulgadas cuadradas de adhesivo que tiene un espesor de 1 a 2 milésimas de pulgada. La longitud total de la muestra es de 10 pulgadas. La banda se suspende en un horno a 150°F, durante media hora. Para pasar el ensayo, no debe haber indicación de que el substrato de papel se separe. - - - - -

10. Un tercer ensayo, el ensayo de fluencia, se realiza sobre las muestras que han pasado la preselección inicial de los dos primeros ensayos. Este ensayo se hace formando un pegado en solapamiento de 2 pulgadas con dos bandas de papel kraft de 50 libras de 1 por 6 pulgadas. La muestra se une en un área de 2 pulgadas cuadradas de adhesivo que tiene un espesor de 1 a 2 milésimas de pulgada. La longitud total de la muestra es de 10 pulgadas. La banda se suspende durante media hora en un horno a la temperatura deseada con un peso de 100 gramos fijado en la parte baja de la banda inferior. Este ensayo está destinado a determinar la susceptibilidad de la unión del adhesivo a la deformación en función de la temperatura. Se considera adecuada la estabilidad de la unión o pegado hasta 75°C o superior. - -

15.

20.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar la invención y no están destinados a limitar su marco de protección. - - - - -

E J E M P L O I

25. Se mezclaron, en un mezclador Sigma de paletas, 80 gramos de polipropileno atáctico que contenían 0.8 gra-



mos de 2,6-diter-butil-4-metil-fenol (antioxidante), con 20
gramos de Resina SH, un aceite de resina, a aproximadamente
302°F hasta que se obtuvo un caldo homogéneo. El caldo calien-
te se aplicó a un área de 1 pulgada cuadrada en el centro de
5. una banda de 1 por 3 pulgadas de papel kraft de 50 libras, y
se dejó enfriar en un ambiente libre de polvo. Las bandas
que contenían el adhesivo se aplicaron entonces a bandas de
1 por 3 pulgadas de papel kraft no tratado, hoja de aluminio,
polipropileno y celofana y se aplicó presión manualmente pa-
10. ra obtener el pegado. Las bandas se ensayaron entonces como
se describe a continuación para la resistencia al pelado o
arrancado y la resistencia al cizallado. - - - - -

EJEMPLO II

Como comparación, se calentaron, a 250°C, 100 gra-
15. mos de polipropileno atáctico que contenían 1 gramo de an-
tioxidante BHT, para formar un caldo caliente del cual se
prepararon y ensayaron bandas de ensayo, como en el ejemplo
I. - - - - -

El ensayo se realizó en un ensayador de tracción
20. Tinius-Olsen utilizando una velocidad de separación de 2
pulgadas por minuto. - - - - -

El ensayo de pelado se realiza sujetando una de
las bandas y fijando un brazo de tracción a un extremo del
segundo substrato, de modo que el segundo substrato sea esti-
25. rado perpendicularmente a la capa de adhesivo. Cuando se ac-
ciona el ensayador, éste registra los gramos necesarios para
provocar el fallo de la unión a la velocidad de 2 pulgadas por
minuto a través del ancho de una pulgada (2.5 cm) del área de
adhesivo. - - - - -

324535



La resistencia al cizallado se determina sujetando un extremo de un substrato y fijando el extremo opuesto del otro substrato al brazo de tracción. Cuando se acciona el ensayador, éste registra los gramos necesarios para cizallar el área de adhesivo de una pulgada (2.5 cm) cuadrada a lo largo del eje de las dos bandas pegadas a la velocidad de 2 pulgadas por minuto. - - - - -

Los resultados del ensayo se indican a continuación

TABLA III

	Resistencia al pelado gramos/cm		Resistencia al cizallado gram- os/cm ²	
	-----	-----	-----	-----
Substrato al que está pegado el papel kraft que contiene el adhe- sivo	Polipropi- leno atác- tico	Polipropi- leno atác- tico y acei- te de resi- na.	Polipropi- leno a- táctico	Polipro- pileno atácti- co y a- ceite de resina.
-----	-----	-----	-----	-----
Papel	0	36	0	471
Hoja de aluminio	36	198	974	889
Polipropileno	216	288	444	388
Celofana	54	450	546	514

Otra serie de ensayos, empleando Indus Oil JC-RO como aceite de resina, dió resultados comparables a los del ejemplo I. - - - - -

Se deduce rápidamente que la adición de aceite de resina en las proporciones indicadas aumenta espectacularmente las propiedades adhesivas del poliprópileno atáctico. La adición de aceite de resina disminuye algo la resistencia al cizallado pero no demasiado en comparación con el incremento de la resistencia al pelado. - - - - -

EJEMPLO **324535**



Se preparó una resina de formolita de la manera siguiente: 12 galones de gas-oil catalítico que tenía un intervalo de ebullición de 400°F a 650°F y que contenía 43 % de aromáticos (GEL) se situaron en un reactor, forrado con vidrio, de 20 galones provisto de un agitador de turbina. - - - - -

5.

A continuación, se añadieron 4 libras de paraformaldehído y 2 galones de ácido acético y la mezcla se calentó a 200°F por medio de un baño de aceite caliente. En un recipiente de reacción independiente se mezclaron 4.56 libras de BF_3 con 0.80 galones de ácido acético. El complejo catalizador se añadió a los otros ingredientes. La temperatura se mantenía a aproximadamente 220°F. No se aplicó presión. Después de 15 minutos, se interrumpió el calentamiento y se extrajo la capa de ácido. El contenido restante del reactor se lavó tres veces con 750 ml. de H_2O . El agua se decantó y el contenido del reactor se transfirió a un aparato de destilación al vacío. Se separaron las fracciones siguientes: punto de ebullición inicial a 651°F, 62.8 % (esto se considera como alimentación no reaccionada); 652°F a 814°F 5.1 %; 815°F a 901°F, 10.9 %; y 901°F, 21.1 %. La fracción de 652°F a 814°F es una resina líquida amarilla ligera. La fracción de 815°F a 901°F es una resina sólida blanda que tiene un punto de fusión de anillo y bola de 45°C a 50°C. Estas dos fracciones no se utilizan ordinariamente en la composición de adhesivo que funde en caliente de la invención y pueden recircularse a una reacción posterior para ser regradas a resina dura. - - - - -

10.

15.

20.

25.

32,4535



Los residuos pesados de destilación que hierven por encima de 901°F y que tienen un punto de fusión de anillo y bola de aproximadamente 120°C (264°F) son del tipo de resina formolita dura utilizada en la composición adhesiva de la presente invención. Las resinas duras que tienen un punto de fusión de anillo y bola de 120°F a 350°F, y preferentemente de 165°F a 300°F, son componentes de formolita apropiados. - - - - -

5.

Una resina dura preparada según la descripción anterior se analizó por medio de métodos analíticos normales y se halló que contenía aproximadamente 2-8 % en peso de oxígeno. - - - - -

10.

EJEMPLO IV

Se preparó una segunda resina de formolita de la siguiente manera: - - - - -

15.

Se situaron, en un reactor forrado de vidrio de 50 galones, provisto de un agitador, 226 libras de gas-oil catalítico que tenía un intervalo de ebullición de 448°F a 572°F y que contenía 47.3 % de aromáticos (GEL) y 14 libras de paraformaldehído. La mezcla se calentó a una temperatura del orden de 190°F a 230°F. - - - - -

20.

A continuación, se añadieron lentamente 18 libras de ácido sulfúrico, al 96 % en peso, a 55 libras de ácido acético glacial con agitación y la mezcla de ácidos se dosificó lentamente al reactor con agitación. - - - - -

25.

La mezcla de reacción se agitó durante aproxima-

324535



damente 30 minutos a una temperatura del orden de 190°F a 230°F. Se utilizó un sistema cerrado y la presión se aumentó lentamente hasta aproximadamente 32-33 p.s.i.g. - -

- Se interrumpió el calentamiento, se eliminó la
- 5. capa de ácidos por decantación, y los productos de reacción se bombearon en caliente a accesorios de lavado con agua. Los productos se lavaron 4 veces. Se extrajo el agua por decantación y el producto de reacción se destiló al vacío. Se recuperaron 30.7 libras de resina dura. Esto representa una fracción de residuos pesados que hierve por encima de aproximadamente 500°F a 1 mm. El material tenía un punto de fusión de anillo y bola de 105°C (220°F). Esta resina, y otras preparadas como se indica en los ejemplos III y IV, se analizaron con respecto al contenido de acetato y se halló que contenían desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 1.0 grupos de acetato por molécula de resina de formolita. El análisis se obtuvo por número de saponificación y espectros infrarrojos. - - - - -
 - 10.
 - 15.

- 20. El adhesivo que funde en caliente se prepara mezclando cuidadosamente las resinas formadas en los ejemplos III y IV con polipropileno atáctico y polipropileno isotáctico a una temperatura del intervalo de 200°F a 400°F y preferentemente 300°F a 350°F - - - - -

- 25. Para aplicarlo a una superficie, el adhesivo se calienta a una temperatura del intervalo de 250°F a 300°F, y luego se aplica a las superficies que deben pegarse, de cualquier manera apropiada. - - - - -

324535



Las cantidades relativas apropiadas de ingredientes son desde aproximadamente 70 a 95 % en peso de polipropileno atáctico, desde aproximadamente 1 a 15 % en peso de polipropileno isotáctico y desde aproximadamente 1 a 20 % en peso de resina de formolita. Los intervalos preferidos de las cantidades relativas de ingredientes son desde 75 a 89 % en peso de polipropileno atáctico, desde 9 a 11 % en peso de polipropileno isotáctico y desde 1 a 16 % en peso de la resina de formolita. - - - - -

10.

EJEMPLO V

Las series siguientes indican las características de las distintas composiciones de polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico y resina de formolita: - - -

Las propiedades del "Oletac 100" empleado son las siguientes: - - - - -

15.

TABLA IV

20.	Viscosidad a 300° F cp	Anillo y bola ° C	Peso molecular	Viscosidad intrínseca (n)
	4,200 a	115 a 121	16.000 a	0.28
	5,800		20.000	

25.

T A B L A V

MEZCLAS DE ATACTICO-ISOTACTICO QUE CONTIENEN RESINA DURA DE FORMOLITA



Serie	Partes en peso								Sello al desgarramiento temp. amb.
	Atáctico (0letac 100)	Isotáctico	Formolita	Anillo y Bola %C	Viscosidad a 300°F cp	Fallo a la fuerza en %C	Q	T	
1	90 (1)	10	0	158	30,000	120	Q	T	
2	90 (1)	10	2	156	28,000	120	N	T	
3	90 (1)	10	4	156	24,000	120	T	T	
4	90 (1)	10	5	157	28,000	130	T	T	
5	90 (1)	10	10	155	20,000	130	T	T	
6	90 (1)	10	20	155	30,000	130	Q	T	
7	90 (1)	0	10	118	5,300	120	Q	T	
8	90 (1)	0	20	117	4,900	120	Q	N	

T
324535
N

(1) - Se añadió una parte de antioxidante en el compuesto adhesivo.

T - Sello al desgarramiento.

Q - Sello al desgarramiento discutible (sello al desgarramiento cuando las bandas se separaban a velocidad moderada; sin sello al desgarramiento cuando se separaban lentamente).

N - Sin sello de desgarramiento.

324535



Las composiciones para las que no hay sello al desgarramiento o hay un sello al desgarramiento discutible a temperatura ambiente y un sello al desgarramiento a -25°F podrían ser apropiadas, por ejemplo, para embalajes de artículos congelados, en los que es deseable un sello al desgarramiento a bajas temperaturas, pero para los que se desea un debil sello al desgarramiento a temperatura ambiente para facilitar la apertura. Las composiciones que presentan sellos al desgarramiento a temperaturas ambiente, pero no a -25°F, podrían emplearse en utilizaciones en las que fuera deseable que los sellos se abrieran fácilmente a bajas temperaturas tales como, por ejemplo, recipientes para helados. - - - - -

La composición que tenía un sello al desgarramiento discutible, o que no presentaba sello al desgarramiento, a temperatura ambiente o a -25°F tenía una alta resistencia al cizallado a estas temperaturas. - - - - -

EJEMPLO VI

Se mezclaron, en un mezclador Sigma de paletas, 80 gramos de polipropileno atáctico que contenía 8 gramos de 2,6-diter-butil-4-metil-fenol (antioxidante) con 20 gramos de resina de alfa-pineno, a aproximadamente 302°F, hasta que se obtuvo un caldo homogéneo. El caldo caliente se aplicó a una área de una pulgada cuadrada en el centro de una banda de 1 por 3 pulgadas de papel kraft de 50 libras, y se dejó enfriar en un ambiente libre de polvo. Las bandas que contenían el adhesivo se aplicaron entonces a

324535



bandas de 1 por 3 pulgadas de papel kraft no tratado, hoja de aluminio, polipropileno y celofana y se aplicó presión manual para obtener el pegado. Las bandas se ensayaron entonces como se describe a continuación, para la resistencia al pelado y al cizallado. - - - - -

5.

EJEMPLO VII

Como comparación, se calentaron a 250°F 100 gramos de polipropileno atáctico que contenían un gramo de antioxidante BHT para formar un caldo caliente, del que se prepararon y ensayaron bandas como en el ejemplo I. - -

10.

El ensayo se realizó en un ensayador a la atracción Tinius-Olsen utilizando una velocidad de separación de dos pulgadas por minuto. - - - - -

El ensayo de pelado se realiza sujetando una banda y uniendo un brazo de tracción a un extremo del segundo substrato de modo que el segundo substrato sea estirado perpendicularmente respecto a la capa de adhesivo. Cuando se acciona el ensayador, éste registra los gramos necesarios para provocar el fallo de la unión a un régimen de dos pulgadas por minuto a través del ancho de una pulgada (2.5 cm) del área de adhesivo. - - - - -

15.

20.

El ensayo de cizallado se determina sujetando un extremo de un substrato y uniendo el extremo opuesto del otro substrato al brazo de tracción. Cuando se acciona el ensayador, éste registra los gramos necesarios para cizallar el área de adhesivo de una pulgada (2.5 cm) cuadrada

25.

324535



de adhesivo a lo largo del eje de las dos bandas pegadas, a la velocidad de 2 pulgadas por minuto. - - - - -

Los resultados del ensayo se indican a continuación. - - - - -

5.

TABLA VI

Substrato al que está pegado el papel kraft que contiene el adhesivo.	Resistencia al pelado gramos/cm		Resistencia al cizallado gramos/cm ²	
	Polipropileno atáctico	Polipropileno atáctico y resina de alfa-pino	Polipropileno atáctico	Polipropileno atáctico y resina de alfa-pino
Papel	0	0	0	457
hoja de aluminio	36	216	974	755
polipropileno	216	666	444	458
celofana	54	700	546	380

10.

15.

La adición de resinas de terpeno al polipropileno atáctico aumenta substancialmente la resistencia al pelado de las uniones sensibles a la presión, al tiempo que mantiene esencialmente la alta resistencia al cizallado del polipropileno atáctico de base. - - - - -

20.

Aunque las formulaciones de las series 2 a 6, 8 y 10 de la Tabla VII siguiente no poseen los sellos al desgarramiento apropiados para la utilización como adhesivos que funden en caliente, para la preparación de cartón kraft ondulado, pueden ser apropiadas para otras muchas aplicaciones,

25.

como por ejemplo, el sello de los extremos de los envoltorios de bizcochos en los que sería indeseable un sello al desgarramiento. - - - - -



T A B L A VII

MEZCLAS DE OLETAC QUE CONTIENEN PICCOLYTE S-115

Serie	Partes en peso					Anillo y Bola 90°	Viscosidad a 300°F cps.	Fallo a la fluencia 90°	Sello al desgarramiento temp. amb.
	Oletac 100	Isotáctico	Piccolyte						
1	90 (1)	10	0	158	30,000	120	Q	T	
2	90 (1)	10	2	156	28,000	130	Q	T	
3	90 (1)	10	4	156	25,000	130	Q	T	
4	90 (1)	10	7	156	25,000	130	Q	T	
5	90 (1)	10	10	156	25,000	130	Q	T	
6	90 (1)	10	15	155	21,000	130	Q	T	
7	90 (1)	10	20	156	21,000	120	T	T	
8	90 (1)	20	20	154	27,500	125	T	N	
9	90 (1)	10	20	156	21,000	120	T	T	
10	90 (1)	5	20	153	9,300	130	T	N	
11	90 (1)	3	20	152	7,200	130	T	N	
12	90 (1)	0	20	114	4,500	F120	Q	N	
13	90 (1)	0	10	117	5,300	F120	Q	T	

(1) - Se añadió una parte de antioxidante en el compuesto adhesivo.

T - Sello al desgarramiento.

Q - Sello al desgarramiento discutible (sello al desgarramiento cuando las bandas se separaban a velocidad moderada; sin sello al desgarramiento cuando se separaban lentamente).

N - Sin sello de desgarramiento.

F - Fallo a...



EJEMPLO VIII

5. En un mezclador Sigma de paletas, a aproximadamente 302°F, se mezclaron 90 gramos de polipropileno atáctico (Oletac 100) que contenía un gramo de 2,6 diterbutil-4-metil-fenol, antioxidante, con 10 gramos de polipropileno isotáctico, hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. La temperatura se elevó entonces a 460°F con una agitación continua para obtener un caldo homogéneo. - - -

10. El adhesivo caliente se aplicó a papel kraft de 50 libras y se sometió al ensayo indicado anteriormente. Las composiciones dieron un buen sello al desgarramiento a temperatura ambiente y a -25°F. No se observó deslaminación a 150°F, después de media hora. - - - - -

EJEMPLO IX

15. En un mezclador Sigma de paletas, a aproximadamente 259°F, se mezclaron 80 gramos de polipropileno atáctico (Oletac 100) que contenía 0.8 gramos de antioxidante BHT, con 20 gramos de polietileno hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. La temperatura se elevó entonces a 383°F para formar un caldo homogéneo, que se aplicó al papel kraft y se ensayó. La composición dió sellos al desgarramiento satisfactorios a temperatura ambiente y a -25°F y no presentó deslaminación a 150°F, después de media hora. - - - - -

20.

25. Las composiciones adhesivas de la presente invención pueden contener materiales funcionales tales como agentes plastificantes, viscosificantes, cargas, solventes, diluyentes, antioxidantes y colorantes. - - - - -

324535



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te
rritorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento para mejorar las características de adhesivos basados en polipropileno atáctico, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de polipropileno atáctico, una proporción menor de uno o varios compuestos, que se eligen del grupo formado por polipropileno isotáctico, polietileno, resina de terpeno, aceite de resina y resina de formolita, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida, controlando convenientemente las condiciones de tratamiento. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de polipropileno atáctico, una proporción menor de un compuesto que se elige del grupo formado por polipropileno isotáctico y polietileno, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad de 60 a 95 % en peso de polipropileno atáctico, una cantidad de 5 a 40 % en peso de un compuesto que se elige del grupo formado por polipropileno isotáctico y polietileno, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - -

324535



4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, ca
 racterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar,
 a una cantidad de 60 a 95 % en peso de polipropileno atácti
 co que tiene un peso molecular de 15,000 a 60,000, una can-
 5. tidad de 5 a 40 % en peso de un compuesto que se elige del
 grupo formado por polipropileno isotáctico que tiene un pe-
 so molecular de 85,000 a 95,000 y por polietileno que tiene
 un índice de fusión de 2 a 10, y (b) mixturar homogéneamen-
 te la masa obtenida. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, ca
 racterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar,
 a una cantidad de 75 a 95 % en peso de polipropileno atácti
 co que tiene un peso molecular de 15,000 a 60,000, una can-
 tidad de 5 a 25 % en peso de un compuesto, que se elige del
 15. grupo formado por polipropileno isotáctico que tiene un pe-
 so molecular de 85,000 a 95,000 y por polietileno que tiene
 un índice de fusión de 2 a 10, y (b) mixturar homogéneamen-
 te la masa obtenida. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracteri
 zado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una
 cantidad de 85 a 95 % en peso de polipropileno atáctico que
 tiene un peso molecular de 16,000 a 20,000, una cantidad de
 5 a 15 % en peso de polipropileno isotáctico que tiene un
 peso molecular de 85,000 a 95,000, y (b) mixturar homogénea
 25. mente la masa obtenida. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracteri



324535

zado porque comprende las etapas siguientes: (a) incorporar, a una cantidad de 75 a 85 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 16,000 a 20,000, una cantidad de 15 a 25 % en peso de polietileno que tiene un índice de fusión de 2 a 10, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de polipropileno atáctico, una proporción menor de una resina de terpeno, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad de 75 a 85 % en peso de polipropileno atáctico, una cantidad de 15 a 25 % en peso de resina de terpeno, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad de 75 a 85 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 15,000 a 60,000, una cantidad de 15 a 25 % en peso de resina de terpeno que tiene un peso molecular de aproximadamente 1200, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la resina de terpeno se elige del grupo compuesto de resinas de alfa-pineno y beta-pineno. - - - - -



12.- Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad de 75 a 85 % en peso de polipropileno a táctico que tiene un peso molecular de 16,000 a 25,000, una

5. cantidad de 15 a 25 % en peso de resina de terpeno que se e elige del grupo compuesto de resinas de alfa-pineno y beta-pineno que tienen un peso molecular de aproximadamente 1200, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida, proveyendo un enlace sensible a la presión cuando se aplica un substra

10. to que contiene el adhesivo a otro substrato. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas: (a) incorporar, a una cantidad principal de polipropileno atáctico, una cantidad menor de aceite de resina, y (b) mixturar homogéneamente la

15. masa obtenida. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad de 75 a 95 % en peso de polipropileno atáctico, una cantidad de 5 a 25 % en peso de aceite de resina, y (b)

20. mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad de 75 a 95 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 15,000 a 60,000, aceite de re

25. sina, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - -

16.- Procedimiento según las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorpo-

324535



rar, a una cantidad de 75 a 95 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 16,000 a 25,000, un aceite de resina, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida, proveyendo un enlace sensible a la presión cuando se aplica un substrato que contiene el adhesivo a otro substrato. - - - - -

5.

17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una proporción principal de polipropileno atáctico, una proporción menor de polipropileno isotáctico y una proporción menor de una resina de formolita, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

10.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90 % en peso de polipropileno atáctico, una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 % en peso de polipropileno isotáctico y desde aproximadamente 1 a 20 % en peso de una resina de formolita, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

15.

20.

19.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 15,000 a 60,000, una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 % en peso de polipropileno isotáctico que tiene un peso molecular de 80,000 a 95,000 y de aproximadamente 1 a 20 % en peso de una resi-

25.



na de formolita que tiene un punto de fusión de anillo y bola en el intervalo desde aproximadamente 120 hasta aproximadamente 350°F (aproximadamente, desde 45°C hasta 176°C), y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

- 5. 20.- Procedimiento según las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad desde aproximadamente 75 a 89 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 15,000 a 60,000, una cantidad de 9 a 11 % en peso de polipropileno isotáctico que tiene un peso molecular desde 80,000 a 95,000 y de 1 a 16 % en peso de una resina de formolita que tiene un punto de fusión de anillo y bola en el intervalo desde aproximadamente 120 hasta aproximadamente 350°F (aproximadamente, desde 45°C hasta 176°C), y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -
- 10.
- 15.

- 20. 21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad desde aproximadamente 69 hasta aproximadamente 90 % en peso de polipropileno atáctico, una cantidad desde aproximadamente 1 a aproximadamente 15 % en peso de polipropileno isotáctico y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 % en peso de resina de terpeno, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

- 25. 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad desde aproximadamente 69 a aproximadamente 90 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecu-

324535



lar de 15,000 a 60,000, una cantidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 % en peso de polipropileno isotáctico que tiene un peso molecular de 80,000 a 95,000 y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 % en peso de resina de terpeno que tiene un peso molecular de aproximadamente 1,200, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida. - - - - -

23.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la resina de terpeno se elige del grupo compuesto de resina de alfa-pineno y beta-pineno. - - - - -

24.- Procedimiento según las reivindicaciones 21 a 23, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) incorporar, a una cantidad desde 70 a 78 % en peso de polipropileno atáctico que tiene un peso molecular de 16,000 a 20,000, una cantidad de 8.5 a 15 % en peso de polipropileno isotáctico que tiene un peso molecular de 80,000 a 95,000 y de 15 a 17 % en peso de resina de terpeno, elegida del grupo compuesto de resina de alfa-pineno y de beta-pineno que tiene un peso molecular de aproximadamente 1,200, y (b) mixturar homogéneamente la masa obtenida, para proveer un adhesivo que sea eficaz para pegar hojas de revestimiento de kraft a un medio ondulado de kraft en la fabricación de cartón ondulado. - - - - -

25.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE ADHESIVOS BASADOS EN POLIPROPILENO ATACTICO". - - - - -

324535



Todo ello conforme se describe y reivindica
en la presente memoria que consta de treinta y dos hojas,
foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 MAR. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell