

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 941**

51 Int. Cl.:
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07016400 .9**
96 Fecha de presentación: **22.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1892094**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **Lámina elástica, en particular para artículos higiénicos**

30 Prioridad:
26.08.2006 DE 102006040181

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2012

73 Titular/es:
**NORDENIA TECHNOLOGIES GMBH
JÖBKESWEG 11
48599 GRONAU, DE**

72 Inventor/es:
Hach, Maik

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 941 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

Lámina elástica, en particular para artículos higiénicos

5 El invento se refiere a una lámina, en particular para artículos higiénicos, con por lo menos una capa producida por extrusión de una composición polimérica elastomérica y a continuación reticulada, realizándose que la composición polimérica elastomérica contiene de 40 a 90 partes en peso de un copolímero en bloques de estireno, de 5 a 50 partes en peso de un aceite plastificante y hasta 10 % en peso de un polímero termoplástico, y realizándose que la capa formada por extrusión de la composición polimérica elastomérica es reticulada mediante tratamiento con rayos de electrones.

10 Una lámina elástica con las características descritas es conocida a partir del documento de patente europea EP 1 228 144 B1. Los polímeros termoplásticos de la composición polimérica elastomérica se componen de unos polímeros que son compatibles o bien con segmentos duros o con segmentos blandos del copolímero de bloques de estireno. Los polímeros termoplásticos favorecen a una reticulación tridimensional durante el subsiguiente tratamiento con rayos de electrones. Subsiste sin embargo una necesidad de mejorar todavía más el grado de reticulación y por consiguiente también las propiedades físicas de la lámina elástica. Ha de pretenderse una lámina
15 elástica, que pueda absorber grandes fuerzas y que se distinga por una pequeña tendencia a la viscofluencia.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 2004/005398 A1 se conoce una lámina elástica, que tiene una capa de cubierta termoplástica y una capa elastomérica a base de un material reticulable por rayos UV (ultravioletas). Con el fin de hacer posible una reticulación por rayos UV, la composición polimérica de la capa elastomérica debe de contener unas sustancias que actúen como agentes fotoiniciadores con una proporción de
20 hasta 60 % en peso. Al realizar la irradiación de los agentes fotoiniciadores se producen radicales libres, que eliminan hidrógeno o respectivamente iones de hidrógeno a partir de las cadenas poliméricas de la capa elastomérica. Diferentes cadenas poliméricas se pueden unir a los sitios de rotura, con lo que la capa de elastómero es reticulada y se mejoran las propiedades elásticas y mecánicas. No obstante, al realizarse la descomposición de los agentes fotoiniciadores mediando irradiación con rayos UV se producen unos componentes de bajo peso molecular fisiológicamente peligrosos, que emigran fuera de la lámina. Con frecuencia, aparece también un olor
25 indeseado, que ha de ser atribuido a los agentes fotoiniciadores o a fragmentos de ellos. Desde puntos de vista técnicos de producción, es desventajoso el hecho de que en el caso de la utilización de un agente fotoiniciador, por irradiación natural con rayos UV ya se puede efectuar una reticulación parcial del material polimérico mantenido presto para la extrusión, con lo que la extrusión se dificulta esencialmente o se hace imposible. Las fuentes de radiación UV tienen por lo demás un alto consumo de energía y son susceptibles de errores y defectos en el caso de una producción a gran escala.

A partir del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2006/0083900 A1 se conoce un procedimiento para la producción de un material estratificado alargable con una lámina elástica y una capa de cubierta, pudiendo
35 contener la lámina elástica, por ejemplo, 55 % en peso de un copolímero de bloques de estireno, 40 % en peso de un aceite mineral, así como 5 % en peso de un agente macro-fotoiniciador.

A partir del documento US 2004/0049836 A1 se conoce un material elastomérico reticulable por irradiación con rayos UV, que tiene unas mejoradas propiedades elásticas y mecánicas. Para la reticulación están previstos unos agentes macro-fotoiniciadores, que tienen un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 30.000 kg/kmol, de manera preferida de 10.000 a 200.000 kg/mol, de manera especialmente preferida comprendido entre 25.000 y
40 150.000 kg/kmol. Los agentes fotoiniciadores tienen ciertos componentes aromáticos, presentándose, colindando con los componentes aromáticos unos enlaces débiles, fácilmente separables mediante luz UV.

El documento WO 00/17675 A1 se refiere a una composición de materiales, que al realizar un moldeo por inyección lleva a cabo durante la polimerización una reacción de reticulación y tiene solamente una pequeña tendencia a la
45 contracción. Directamente en el molde para moldeo por inyección se aporta una energía de polimerización que provoca la reticulación, en la forma de luz UV o de temperatura.

Ante estos antecedentes, el invento se basa en la misión de presentar una lámina elástica, que como consecuencia de una alta densidad de reticulación tenga una alta resistencia a la tracción y cuyas propiedades elásticas no se modifiquen en el caso de una sollicitación permanente.

Partiendo de una lámina elástica con las características descritas al comienzo, el problema planteado por la misión
50 se resuelve conforme al invento mediante el recurso de que la composición polimérica elastomérica contiene adicionalmente de 2 a 20 partes en peso de un agente plastificante reactivo, que se compone de un butadieno terminado en metacrilato, es decir un metacrilato-butadieno, un poliéster-acrilato o acrilato-polibutadieno multifuncional, y tiene una masa molecular de menos de 10.000 kg/kmol, y es compatible con segmentos blandos del copolímero de bloques de estireno. El agente plastificante reactivo, empleado conforme al invento, es un líquido viscoso y no es ningún polímero termoplástico sólido. Se presentan unos oligómeros, es decir unas macromoléculas,
55

5 en la zona de transición entre productos de bajo peso molecular y polímeros sólidos con una masa molecular comprendida entre 10^2 y 10^4 kg/kmol. El agente plastificante reactivo posee una estructura química de base, que es compatible con el segmento blando del copolímero de bloques de estireno. Éste se puede incorporar muy bien en la matriz del copolímero de bloques de estireno, con lo que el pequeño peso molecular favorece a la miscibilidad de los agentes plastificantes reactivos en la matriz polimérica. Mediante unos grupos de acrilatos adicionales se puede aumentar la densidad de reticulación.

10 Los elastómeros termoplásticos se componen en su estructura molecular a base de segmentos duros y blandos, produciéndose entre cadenas poliméricas contiguas a los segmentos duros, por fuerzas intermoleculares, unos sitios de unión física, y haciendo posible los segmentos blandos, a causa de su estructura móvil, un alargamiento reversible. Los sitios de unión física impiden en este caso, hasta llegar a una determinada temperatura o respectivamente hasta alcanzar un cierto límite de alargamiento, un deslizamiento de cadenas moleculares contiguas y por consiguiente un alargamiento irreversible de la lámina. Mediante una reticulación con rayos de electrones resultan enlaces duraderos y permanentes entre las cadenas de las moléculas. Se forma un retículo, con lo que se alcanza una estabilidad térmica y química más alta. En particular, mediante los enlaces fuertes adicionales se pueden absorber de manera duradera y permanente fuerzas más grandes. Así, se puede reducir la tendencia a la rotura y a la formación de agujeros.

15 Mediante la adición, efectuada conforme al invento, del agente plastificante reactivo descrito, se puede llevar a realidad una más alta densidad de reticulación en el transcurso de la reticulación por rayos de electrones. La densidad de reticulación más alta establece un retículo polimérico tridimensional de malla más estrecha y garantiza también que el agente plastificante reactivo no se pueda difundir fuera de la matriz del copolímero de bloques de estireno y no se puedan provocar reacciones cutáneas indeseadas de ningún tipo.

20 Como agente plastificante reactivo son apropiados en particular un butadieno terminado en metacrilato, un poliéster-acrilato y acrilato-polibutadieno multifuncional, que también se denominan un butadieno alto en vinilo. El agente plastificante reactivo tiene una viscosidad de menos que 10^5 mPas, medida con un viscosímetro de Brookfield a 25 °C. De acuerdo con el invento se prefiere un oligómero de baja viscosidad, en particular poliésteres-acrilatos multifuncionales, que también se designan como acrilatos hiperramificados. Las láminas reticuladas con agentes plastificantes reactivos "hiperramificados" se distinguen por unos valores especialmente buenos de la resistencia mecánica.

25 Las láminas de acuerdo con el invento son apropiadas para una fuerte sollicitación, por ejemplo como elementos de cierre de un pañal. El espesor de la capa elástica de una lámina que es apropiada por ejemplo para cierres de pañales, está situado entre 20 μm y 150 μm , de manera preferida entre 40 μm y 80 μm .

30 Como aceites plastificantes pasan a usarse los denominados aceites blancos, que son admitidos para usos médicos. En este caso se trata preferiblemente de compuestos de carbono alifáticos con un muy alto grado de pureza. La composición polimérica puede contener hasta 10 partes en peso de un polímero termoplástico. Como polímeros termoplásticos se pueden emplear polímeros tomados del conjunto formado por los poliestirenos, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo o las poliolefinas, con el fin de modificar las propiedades de las láminas.

35 La lámina elástica puede ser extrudida como una monolámina o ser conjuntamente extrudida en varias capas, estando previsto, en el caso de una forma preferida de realización del invento, que la lámina tenga por lo menos una capa externa conjuntamente extrudida con la composición polimérica elastomérica, constituida a base de un polímero tomado del conjunto formado por los polietilenos, los copolímeros de polietileno, los polipropilenos, los copolímeros de polipropileno, o una mezcla de estos polímeros. Mediante la disposición de una capa poliolefinica junto a por lo menos una cara de la capa elástica, la lámina puede ser unida o estratificada durante la elaboración ulterior, por ejemplo por selladura o pegamiento, con las capas colindantes de láminas o telas no tejidas. Por lo demás, mediante la disposición de una capa externa poliolefinica se evita ampliamente un apelmazamiento o bloqueo de la lámina al enrollarla. La capa externa poliolefinica es de manera preferida delgada en comparación con la capa elástica.

40 Las ventajosas propiedades mecánicas de la lámina conforme al invento se exteriorizan no en último término también en el hecho de que es pequeño el aumento no elástico de longitud que queda después de un alargamiento. Así, de acuerdo con una forma preferida de realización del invento, está previsto que, después de un primer alargamiento de la lámina elástica en un 200 % y de una segunda distensión, el aumento no elástico de longitud es menor que un 3 %. También en el caso de un alargamiento fuerte múltiples veces mayor, las propiedades elásticas se conservan de una manera ampliamente no restringida.

45 Es objeto del invento también un procedimiento para la producción de la lámina descrita de acuerdo con la reivindicación 7. Unas formas preferidas de realización del procedimiento se describen en las reivindicaciones 8 hasta 10.

Conforme al invento, una capa, constituida a base de la composición polimérica elastomérica precedentemente explicada, es extrudida como una monolámina o es conjuntamente extrudida con por lo menos una capa adicional como una lámina de capas múltiples. La lámina extrudida es aportada a continuación a un dispositivo de irradiación con rayos de electrones, en el que la capa que se compone de la composición polimérica elastomérica, es reticulada por irradiación con electrones ricos en energía. Mediante conexión posterior de un dispositivo de irradiación con rayos de electrones se pueden usar las habituales instalaciones de extrusión para el procedimiento conforme al invento. Al contrario que en un procedimiento, en el que de acuerdo con el estado de la técnica se efectúa una reticulación mediante rayos UV, se suprime la adición a la mezcla de un agente fotoiniciador. Sobre la densidad de reticulación se puede influir por ejemplo mediante la composición polimérica elastomérica, en particular mediante la adición conforme al invento de un agente plastificante reactivo. Además, la densidad de reticulación es dependiente de la dosis D de energía aportada por el dispositivo de irradiación con rayos de electrones. Con el fin de producir una densidad de reticulación suficientemente alta, está prevista una dosis de energía de más que 15 kGy (Kilogray), de manera preferida de más que 40 kGy. La dosis de energía se establece a partir del cociente entre la energía de radiación absorbida y la masa del material de la lámina. A partir de un determinado valor D, usualmente puede observarse una saturación de la densidad de reticulación. Por lo demás, existe el peligro de que en el caso de una irradiación demasiado fuerte se efectúe una fragmentación indeseada de las cadenas de los polímeros. Convenientemente, por lo tanto, dependiendo de la constitución y del espesor de la lámina, se escoge una dosis D de energía, que es como máximo de 100 kGy.

La tensión eléctrica de rayos de electrones determina la profundidad de penetración de los electrones y tiene una cierta influencia sobre la curva de penetración de los electrones. En el caso de bajas tensiones eléctricas, los electrones secundarios penetran solamente en las capas más superiores del sustrato. En el caso de una tensión eléctrica demasiado alta, puede ocurrir que los electrones que inciden en las capas más superiores sean demasiado rápidos y no provoquen por consiguiente ninguna reacción de reticulación. Con el fin de conseguir un comportamiento uniforme de reticulación sobre y a lo largo de la sección transversal del sustrato, debería ser compensada en lo posible la ionización de las capas más superiores y más inferiores. La profundidad de penetración de los rayos de electrones es comprobada por elección de la tensión eléctrica de aceleración, de manera preferida de tal modo que en las capas más superior y más inferior de la lámina se presente una ionización de por lo menos un 90 %.

Antes y después de una reticulación por rayos de electrones, el contenido de gel de las láminas ha de ser investigado. Mientras que unas láminas no irradiadas tienen un contenido de gel de 30 a 37 %, en las láminas irradiadas con una dosis de 100 kGy se midió un contenido de gel de 67 a 74 % (según la norma ISO 579).

En el caso de la irradiación con electrones, al contrario que en una irradiación con luz UV, el material tratado es usualmente calentado solo de manera ligera. A pesar de todo, en el marco del invento puede estar previsto que la lámina extrudida sea conducida en el dispositivo de irradiación con rayos de electrones sobre y a través de un rodillo refrigerado.

Ejemplos

1. Se produjeron unas láminas conjuntamente extrudidas, que tenían una capa de núcleo elastomérica así como unas capas externas con un espesor de 4 μm , constituidas a base de un polipropileno, y que habían sido reticuladas mediante rayos de electrones. Se investigaron unas composiciones poliméricas elastoméricas con y sin una adición de un agente plastificante reactivo. El agente plastificante reactivo se hizo variar en cuanto al tipo y a la cantidad. Se llevaron a cabo las siguientes variaciones:

Lámina 1: Espesor de la lámina 65 μm
- composición polimérica elastomérica sin la adición de un agente plastificante reactivo

Lámina 2: Espesor de la lámina 65 μm
- composición polimérica elastomérica de la lámina 1 con una adición de 2,5 % en peso de un butadieno terminado en metacrilato (masa molecular 4.450 g/mol; viscosidad 100.000 mPas (a 27 °C))

Lámina 3: Espesor de la lámina 40 μm
- composición polimérica elastomérica sin la adición de un agente plastificante reactivo

Lámina 4: Espesor de la lámina 40 μm
- composición polimérica elastomérica de la lámina 3 con una adición de 5 % en peso de un poliéster-acrilato multifuncional (viscosidad de 300 a 900 mPas (a 25 °C))

Lámina 5: Espesor de la lámina 40 μm
- composición polimérica elastomérica de la lámina 3 con una adición de 5 % en peso de un acrilato-polibutadieno (viscosidad 80.000 mPas (a 25 °C)).

La subsiguiente reticulación por rayos de electrones se efectuó con una intensidad de radiación de 100 kGy. Como comparación, se produjeron dos láminas sin reticular con las recetas para láminas 1 y 3.

- 5 Las láminas reticuladas y no reticuladas fueron alargadas previamente con un valor del alargamiento de 500 %. En las láminas previamente alargadas se llevaron a cabo unas mediciones del alargamiento. Al realizar las mediciones del alargamiento, la lámina fue alargada consecutivamente en un 50 %, un 100 % y un 200 % y se midió la fuerza de alargamiento. Después de esto, la lámina fue distendida a un valor del alargamiento de 30 % y se midió nuevamente la fuerza de alargamiento. Después de una distensión total se midió el alargamiento residual remanente. Los resultados de las mediciones se reproducen en la subsiguiente Tabla.

		Lámina 1		Lámina 2		Lámina 3		Lámina 4	Lámina 5
Intensidad de irradiación	[kGy]	0	100	100	0	100	100	100	100
Alargamiento de 50 %	[N/pulgada]	1,2	1,43	1,59	0,83	0,94	1,01	0,98	
Alargamiento de 100 %	[N/pulgada]	1,51	1,84	2,08	1,06	1,21	1,34	1,26	
Alargamiento de 200 %	[N/pulgada]	1,98	2,67	3,12	1,53	1,95	2,16	2,09	
Descarga a un alargamiento de 30 %	[N/pulgada]	0,34	0,39	0,44	0,16	0,19	0,2	0,21	
Alargamiento remanente	[%]	2,3	2,7	2	2,1	1,9	2,9	2,44	

- 10 Con ayuda de los valores medidos determinados de muestras de láminas no irradiadas e irradiadas queda por retener el hecho de que mediante la adición de agentes plastificantes reactivos se pueden mejorar, en parte de manera manifiesta, los valores de resistencia mecánica de las láminas reticuladas.

- 15 2. En un ensayo adicional se investigó la influencia de la tensión eléctrica de rayos de electrones sobre la profundidad de penetración de los electrones al realizarse la reticulación con rayos de electrones. Se estableció como base una muestra de lámina con un espesor de 65 µm. En el caso de una tensión eléctrica de rayos de electrones de 170 KV se comprobó en la capa de lámina más superior una ionización de 99 % y en la capa más inferior una ionización de 92 %. En el caso de un ajuste de 140 KV se desplaza este comportamiento de ionización. La capa de lámina más superior tiene entonces un valor de 99 % y la capa más inferior tiene un valor de 66 %. En el caso de este ajuste no se garantiza una reticulación uniforme a través de la masa.
- 20

REIVINDICACIONES

1. Lámina elástica, en particular para artículos higiénicos, con por lo menos una capa elástica producida mediante extrusión de una composición polimérica elastomérica y a continuación reticulada,
- 5 realizándose que la composición polimérica elastomérica contiene una mezcla de 40 a 90 partes en peso de un copolímero en bloques de estireno, de 5 a 50 partes en peso de un aceite plastificante y hasta 10 partes en peso de un polímero termoplástico, y
- realizándose que la capa formada por extrusión de la composición polimérica elastomérica es reticulada mediante tratamiento con rayos de electrones,
- 10 caracterizada porque la composición polimérica elastomérica contiene adicionalmente de 2 a 20 partes en peso de un agente plastificante reactivo, que se compone de un butadieno terminado en metacrilato, es decir de un metacrilato-butadieno, de un poliéster-acrilato o un acrilato-polibutadieno multifuncional, tiene una masa molecular de menos que 10.000 kg/mol y es compatible con segmentos blandos del copolímero de bloques de estireno.
2. Lámina elástica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el agente plastificante reactivo tiene una viscosidad de menos que 10^5 mPas, medida con un viscosímetro de Brookfield a 25 °C.
- 15 3. Lámina elástica de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el agente plastificante es un oligómero de baja viscosidad-
4. Lámina elástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada porque la parte de un polímero termoplástico que está contenida en la composición polimérica elastomérica, está seleccionada entre el conjunto formado por los poliestirenos, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo o las poliolefinas.
- 20 5. Lámina elástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada porque la lámina tiene por lo menos una capa externa conjuntamente extrudida con la composición polimérica elastomérica, constituida a base de un polímero tomado del conjunto formado por un polietileno, un copolímero de polietileno, un polipropileno, un copolímero de propileno o una mezcla de estos polímeros.
- 25 6. Lámina elástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada porque después de un primer alargamiento de la lámina elástica en un 200 % y de una subsiguiente distensión, el aumento no elástico remanente de longitud es menor que un 3 %.
7. Procedimiento para la producción de una lámina elástica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6,
- 30 realizándose que una primera capa constituida a base de una composición polimérica elastomérica que contiene de 40 a 90 partes en peso de un copolímero de bloques de estireno, de 5 a 50 partes en peso de un aceite plastificante y hasta 10 partes en peso de un polímero termoplástico, es extrudida como una monolámina o es conjuntamente extrudida como una lámina de múltiples capas con por lo menos una capa adicional, y
- 35 realizándose que la lámina extrudida es aportada a un dispositivo de irradiación con rayos de electrones, en el cual la capa que se compone a base de la composición polimérica elastomérica es reticulada mediante irradiación con electrones ricos en energía,
- caracterizado porque a la composición polimérica elastomérica se le añaden de 2 a 20 partes en peso de un agente plastificante reactivo, que se compone a base de un butadieno terminado en metacrilato, es decir un metacrilato-butadieno, un poliéster-acrilato o acrilato-polibutadieno multifuncional, tiene una masa molecular de menos que 10.000 kg/kmol y es compatible con segmentos blandos del copolímero de bloques de estireno.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la lámina es sometida en el dispositivo de irradiación con rayos de electrones a una dosis D de energía de más que 15 kGy (Kilogray), de manera preferida de más que 40 kGy.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la profundidad de penetración de los rayos de electrones es establecida por elección de la tensión eléctrica de aceleración de tal manera que en las capas más superior y más inferior de la lámina se presente una ionización de por lo menos un 90 %.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 hasta 9, caracterizado porque la lámina extrudida es enfriada en el dispositivo de irradiación con rayos de electrones sobre y a través de un rodillo refrigerado.