

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 235**

51 Int. Cl.:
A61F 13/15 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09015759 .5**
96 Fecha de presentación: **19.12.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2335663**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una lámina elástica, en particular para artículos higiénicos**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
Nordenia Deutschland Gronau GmbH
Jöbkesweg 11
48599 Gronau, DE

72 Inventor/es:
Rolefs, Mike

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 235 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

Procedimiento para la fabricación de una lámina elástica, en particular para artículos higiénicos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una lámina elástica, en particular para artículos higiénicos, en el que, mediante mezclado previa de componentes polímeros, se prepara una composición polímera que contiene copolímeros de bloques de estireno y, a continuación, mediante extrusión de la composición polímera, se crea al menos una capa, aportándose zeolitas en la mezclado previa y/o extrusión.

10 Para la creación de láminas elásticas se prepara primeramente una composición polímera mediante un proceso de mezclado. En el caso de la mezclado se trata de un proceso de refinado de materiales sintéticos para la optimización deliberada de las propiedades del producto. En el caso de la fabricación de láminas elásticas, en particular en el sector higiénico, la composición polímera contiene muy a menudo copolímeros de bloques de estireno en virtud del favorable perfil de propiedades y de los costes relativamente bajos. En la mezclado tiene lugar una mezclado previa de componentes polímeros con aditivos tales como aceite. Esta mezclado se lleva a cabo preferiblemente en extrusoras de doble tornillo sinfín.

20 Debido a la elevada sollicitación térmica durante el proceso de mezclado y extrusión se produce, en el caso de recetas con contenido en poliestireno, la liberación de monómeros de estireno. Estos monómeros de estireno tienen un olor característico que a menudo es considerado como cargante.

25 En el documento EP 0 749 295 B1 se describe un artículo higiénico que comprende una capa superior permeable a los líquidos y una capa inferior impermeable a los líquidos. Entre ambas capas está dispuesto un núcleo adsorbente. La capa superior comprende una película de material sintético provista de orificios que presenta una cantidad de una zeolita impregnada con un ion de metal pesado. El artículo de producción es adecuado para la minimización de olores que son provocados por los líquidos corporales y el sudor.

30 En el documento EP 1 357 950 B1 se describe un agente de adsorción del olor, el cual pasa a emplearse, en particular, en el sector de los artículos higiénicos. El agente de adsorción del olor comprende un granulado sobre el que posteriormente se funden zeolitas.

35 El procedimiento con las características de la cláusula precharacterizante de la reivindicación 1 se conoce por el documento WO 2009/138887 A2. Como posibles materiales de carga se mencionan zeolitas junto a una pluralidad de otras partículas orgánicas o inorgánicas. Mediante los materiales de carga se ha de ajustar la turbidez de la lámina o también la permeabilidad para el gas o vapor. Por ejemplo, mediante un estiramiento en la zona de los materiales de carga se pueden generar poros con el fin de proporcionar una lámina microporosa, elástica y transpirable.

40 Misión de la presente invención es desarrollar una lámina que presente al menos una capa que minimice el olor de monómeros de estireno.

45 Este problema se resuelve, de acuerdo con la invención, mediante el procedimiento según la reivindicación 1. De acuerdo con la invención, en la mezclado previa de los componentes polímeros y/o en la extrusión de la composición polímera se aportan zeolitas que presentan aberturas de poros mayores que 2,5 Angström y menores que 5,5 Angström. Mediante este modo de proceder, las zeolitas se embuten en la matriz polímera. Esto conduce a una distribución homogénea de las zeolitas. Las zeolitas integradas en la capa adsorben monómeros de estireno que son liberados por el copolímero de bloques de estireno. Determinante para una adsorción preestablecida de monómeros de estireno es la elección de zeolitas con el tamaño adecuado de las aberturas de poros entre 2,5 Angström y 5,5 Angström. La lámina elástica puede realizarse como monolámina o puede ser de varias capas. Las láminas de varias capas pueden fabricarse mediante co-extrusión. De acuerdo con la invención, en este caso al menos una capa contiene zeolitas que son aportadas durante la mezclado y/o extrusión.

55 Determinante de una adsorción eficaz de monómeros de estireno es la elección del tipo correcto de zeolita. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se presentan en numerosas modificaciones. Se componen de una estructura microporosa del esqueleto a base de tetraedros de AlO_4^- y SiO_4^- . En función del tipo de zeolita resulta una estructura a base de poros y/o canales uniformes en los que pueden adsorberse sustancias. Como

particularmente adecuadas para la adsorción de monómeros de estireno se manifiestan zeolitas del tipo estructural ZSM-5 que pertenece a la clase de los pentasilos. En la mayoría de los pentasilos, la relación Si/Al oscila entre 1 y 100. Con ello, el tipo estructural ZSM-5 pertenece a las zeolitas ricas en silicio. Zeolitas ZSM-5 con elevadas relaciones de Si/Al se distinguen por una elevada hidrofobia, resistencia mecánica y estabilidad térmica. El comportamiento hidrófobo de ZSM-5 es importante para que no se produzca una adsorción prioritaria de agua en las zeolitas. Con ello, la lámina puede también adsorber de manera eficaz monómeros de estireno bajo condiciones húmedas.

Según la nomenclatura de la IUPAC, el tipo de esqueleto de la ZSM-5 se designa como MFI, derivado de: Zeolitas Socony Mobil-five.

En una realización de la invención particularmente favorable, la proporción en peso de zeolitas en la capa oscila entre 1% en peso y 5% en peso. Si se embute demasiado poco material zeolítico, entonces empeora la capacidad de adsorción. Una proporción demasiado grande puede modificar las propiedades características de la lámina.

También se puede utilizar una mezcla a base de dos tipos de zeolita que se diferencian en el tamaño de su abertura de poros. El primer tipo de zeolita presenta, por ejemplo, una abertura de poros de 3 Angström. El segundo tipo de zeolita tiene, por ejemplo, una abertura de poros de aprox. 5 Angström. El empleo de una mezcla de dos tipos de zeolita puede ajustarse de manera deliberada a las dimensiones del estireno, y conduce a una adsorción selectiva de estos monómeros.

La lámina elástica fabricada según el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuada para artículos higiénicos y, por ejemplo, puede utilizarse para la fabricación de cierres de pañales, segmentos elásticos de un pañal y similares. Una mezcla de polímeros adecuada para la fabricación de la lámina presenta preferiblemente más de 40% en peso de un elastómero termoplástico del grupo de los copolímeros de bloques de estireno. En el caso del copolímero de bloques de estireno se puede tratar, en particular, de un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), un copolímero de estireno-etenbuteno-estireno (SEBS), un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) o una mezcla de estos polímeros. Una composición polímera preferida contiene un copolímero de bloques de estireno, poliestireno y polietileno. Adicionalmente, se agregan a los componentes polímeros durante la mezcladura aceites plastificantes. En calidad de aceites plastificantes pasan a emplearse, por ejemplo, aceites blancos que son admitidos para aplicaciones médicas. En este caso, se trata preferiblemente de compuestos hidrocarbonados alifáticos con un muy elevado grado de pureza.

Otras ventajas y características de la invención resultan de la descripción de ejemplos. En este caso muestran

La **Fig. 1** una representación de las zeolitas utilizadas,

La **Fig. 2** una representación de una molécula de estireno,

Las **Figs 3 a 5** tablas con los resultados de ensayos de olores en láminas

En la Fig. 1 se representan estructuras de zeolitas que se emplean en la invención. En este caso se trata de zeolitas del tipo estructural MFI (ZSM-5). En el caso de la estructura MFI existen dos tipos de canales, por una parte, canales que discurren en paralelo con una abertura de poros de $5,3 \text{ \AA} - 5,6 \text{ \AA}$ ($0,53 \text{ nm} - 0,56 \text{ nm}$) y, por otra parte, canales que discurren de forma sinusoidal con una abertura de poros de $5,1 \text{ \AA} - 5,5 \text{ \AA}$ ($0,51 \text{ nm} - 0,55 \text{ nm}$). Tal como se muestra en la Fig. 1, una abertura de poros de estos canales se compone de 10 tetraedros. Por lo tanto, se habla también de poros de 10 anillos. La ZSM-5 pertenece, por consiguiente, a las zeolitas de poros medios.

En la Fig. 2 se representa la fórmula estructural del estireno. El lado largo 1 de la molécula de estireno contiene el anillo aromático y el grupo vinilo. La dimensión del lado largo 1 es de 485 pm. El lado corto 2 de la molécula de estireno comprende sólo el anillo aromático. La dimensión del lado corto 2 asciende a 280 pm. La superficie de la molécula de estireno resulta del producto de las dos dimensiones $A = 485 \text{ pm} \cdot 280 \text{ pm}$.

Preferiblemente, las zeolitas empleadas se ajustan a las dimensiones de la molécula de estireno. En este caso, se manifiesta favorable una mezcla a base de dos tipos de zeolita. El primer tipo de zeolita con una abertura de poros

de aprox. 3 Angström (= 300 pm) corresponde a aproximadamente al lado corto 2 de la molécula de estireno. El segundo tipo de zeolita con una abertura de poros de aprox. 5 Angström (= 500 pm) corresponde a aproximadamente al lado largo 1 de la molécula de estireno. El empleo de una mezcla de estos dos tipos de zeolita está ajustado de manera preestablecida a las dimensiones del estireno y conduce a una adsorción selectiva.

5 La Fig. 3 muestra una Tabla con los resultados de un ensayo de olores de cinco monoláminas. Se examinó la intensidad con la que emiten estirenos las láminas fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con láminas sin adición de zeolita. La lámina TK 30988 sirve en este caso como lámina de referencia. A las otras láminas se les agregó por mezcla en cada caso 1% en peso de polvo de zeolita. Las láminas se componen en un 50% de un copolímero de bloques de estireno, 35% de poliestireno, polietileno y aditivos.

15 Antes del acabado de la lámina en el procedimiento de colada se lleva a cabo una mezcla. En el caso de la mezcla tiene lugar una mezcla previa de los componentes polímeros con aditivos tales como aceite. Esta mezcla se lleva a cabo en extrusoras de doble tornillo sinfín con elementos dosificadores particulares. Se obtiene un granulado que luego puede ser dosificado sin problemas en la extrusión de la lámina. Si las zeolitas se incorporan por mezcla durante el proceso de mezcla, se ha de partir del hecho de que son mejor repartidas en la matriz. No obstante, el material zeolita es solicitado entonces tanto durante la mezcla como también durante la extrusión de la masa fundida de material sintético mediante cizalla y aumento de la temperatura.

20 En el caso de la fabricación de la lámina TK 30989 se incorporaron por mezcla durante la mezcla zeolitas del tipo H-MFI-400. La lámina TK 30990 contiene zeolitas H-MFI-1200 que son asimismo aportadas durante la mezcla. En el caso de la fabricación de la lámina TK 30991 se aportó durante la extrusión por colada polvo de zeolita del tipo H-MFI-400. La lámina TK 30992 contiene zeolitas H-MFI-1200 que asimismo fueron agregadas durante la extrusión por colada.

25 En frascos de gollete ancho de 1000 ml de capacidad se almacenaron las láminas en condiciones normales (23°C/50% de HR). Como cantidad de muestra se utilizaron tres láminas de tamaño de hojas DIN A4 o bien 150 g de granulado. Cinco examinadores valoraron al cabo de tres días el olor según la siguiente valoración:

30 0 = ninguna variación perceptible del olor
 1 = desviación del olor justo perceptible
 2 = débil desviación del olor
 35 3 = clara desviación del olor
 4 = intensa desviación del olor (no necesariamente el máximo perceptible)

40 A los examinadores les servía como referencia un frasco de gollete ancho vacío o un material que estableció como patrón el director del proyecto. La distancia en el tiempo entre los procesos de examen ascendió a aprox. 15 minutos.

Los resultados mejores los obtiene la lámina TK 30990. Ésta contiene zeolitas del tipo H-MFI-1200 que son aportadas durante la mezcla. Resultados asimismo buenos se obtienen con el tipo de zeolita Na-MFI-1200.

45 La Fig. 4 muestra una Tabla con los resultados de un ensayo de olores de tres monoláminas. La lámina TK 31140 sirve en este caso como lámina de referencia. Las láminas se componen en un 50% de un copolímero de bloques de estireno, 35% de poliestireno, polietileno y aditivos.

50 La lámina TK 31141 contiene sólo 1% en peso de polvo de zeolita. A la lámina TK 31142 se le añadió 2% en peso de polvo de zeolita. En ambos casos se utilizaron zeolitas del tipo H-MFI-1200. En ambos casos, éstas fueron incorporadas por mezcla ya durante la mezcla. Siete examinadores valoraron el olor en esta serie de ensayos.

55 La lámina 31142 tiene con 1,6 un valor medio algo mejor que la lámina 31141 con 2,0. Un aumento de la proporción de zeolita hasta 2% conduce a una ligera mejora de la capacidad de adsorción.

5 La Fig. 5 muestra una Tabla con los resultados de otros ensayos de olores. La lámina TK 32143 no contiene zeolitas y sirve como lámina de referencia. En las otras series de ensayo se aportaron por mezcla de zeolitas del tipo Na-MFI-1200, variándose la proporción de zeolita entre 1% en peso y 5% en peso y aportándose por mezcla durante la mezcla ya siempre el polvo de zeolita. Siete examinadores valoraron el olor en las series de ensayo TK 32145 a TK 32147. Con una proporción creciente de zeolita mejora la adsorción. Subjetivamente, con la zeolita Na-MFI-1200 se alcanzaron resultados todavía algo mejores que con los tipos de zeolita H-MFI-400 y H-MFI-1200.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la fabricación de una lámina elástica, en particular para artículos higiénicos, preparándose mediante mezclado previa de componentes polímeros una composición polímera que contiene copolímeros de bloques de estireno y, a continuación, creando mediante extrusión de la composición polímera al menos una capa, aportándose durante la mezclado previa y/o extrusión zeolitas, caracterizado porque las aberturas de poros de las zeolitas son mayores que 2,5 Angström y menores que 5,5 Angström.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las zeolitas son del tipo estructural ZSM-5.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se aporta 1% en peso a 5% en peso de zeolitas.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la capa contiene una mezcla de dos tipos de zeolita que se diferencian en el tamaño de su abertura de poros.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el primer tipo de zeolita presenta una abertura de poros de aprox. 3 Angström, y el segundo tipo de zeolitas presenta una abertura de poros de aprox. 5 Angström.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla polímera contiene más de 40% en peso de copolímeros de bloques de estireno.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la composición polímera contiene un copolímero de bloques de estireno, poliestireno y polietileno.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque en calidad de copolímero de bloques de estireno se utiliza un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), un copolímero de estireno-etenbuteno-estireno (SEBS), un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) o una mezcla de estos polímeros.
- 30

Fig. 1

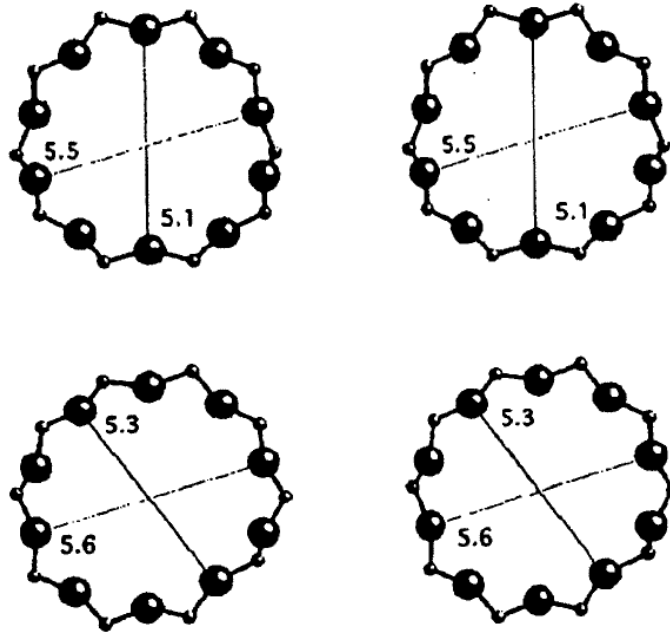


Fig. 2

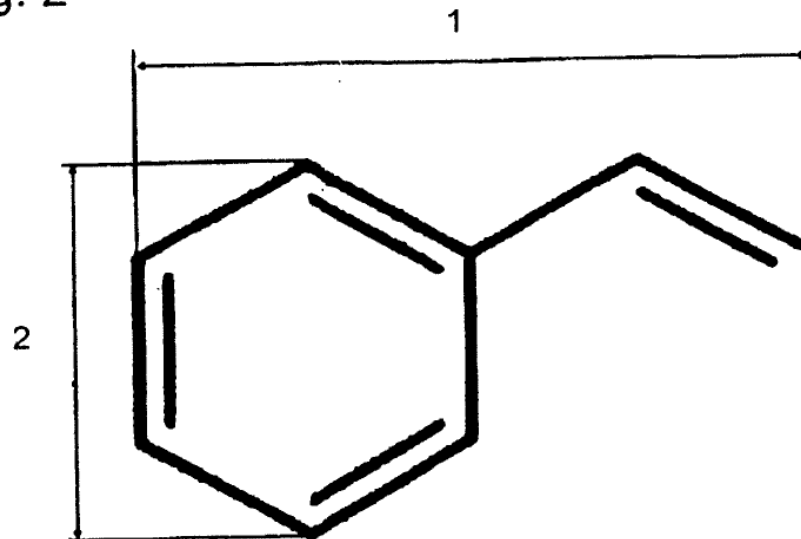


Fig. 3

Examinador	Referencia TK 30988 (50% de copolimero de bloques de estireno + 35% de PS + PE + aditivos)	Muestra			
		TK 30989	TK 30990	TK 30991	TK 30992
Ex. 1	2	1	1	3	0
Ex. 2	2	1	0	1	1
Ex. 3	2	2	1	2	1
Ex. 4	3	2	2	2	3
Ex. 5	2	1	1	2	1
Valor medio:	2,2	1,4	1	2	1,2
Mediana:	2	1	1	2	1
	Referencia sin extrusión por colada de zeolitas	1% de polvo de zeolita de H-MFI-400 (incorporado por mezcla-dura en la mezcla-dura)	1% de polvo de zeolita de H-MFI-1200 (incorporado por mezcla-dura en la mezcla-dura)	1% de polvo de zeolita de H-MFI-400 (incorporado por mezcla-dura en la colada por extrusión)	1% de polvo de zeolita de H-MFI-1200 (incorporado por mezcla-dura en la colada por extrusión)

Fig. 4

Examinador	Muestra		
	Referencia TK 31140 (50% de copolimero de bloques de estireno + 35% de PS + PE + aditivos)	TK 31141	TK 31142
Ex. 1	4	3	2
Ex. 2	4	1	2
Ex. 3	4	3	2
Ex. 4	3	2	1
Ex. 5	3	2	2
Ex. 6	3	2	1
Ex. 7	3	1	1
Valor medio:	3,4	2,0	1,6
Mediana:	3,0	2,0	2,0
	Referencia sin polvo de zeolita	1% de polvo de zeolita de H-MFI-1200 (incorporado por mezcla-dura en la mezcla-dura)	2% de polvo de zeolita de H-MFI-1200 (incorporado por mezcla-dura en la mezcla-dura)

Fig. 5

Examinador	Muestra			
	TK32143	TK 32145	TK 32146	TK 32147

Adición/tipo	Referencia	1% proporción de zeolita	2% proporción de zeolita	5% proporción de zeolita
Ex. 1	3	3	3	3
Ex. 2	3	3	2	1
Ex. 3	4	3	1	1
Ex. 4	4	2	2	2
Ex. 5	3	2	3	2
Ex. 6	3	2	1	1
Ex. 7	2	1	2	1
media	3,14	2,29	2,00	1,57