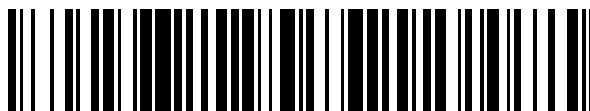


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 366**

51 Int. Cl.:  
**A61L 15/58** (2006.01)  
**C09J 123/02** (2006.01)  
**B32B 7/12** (2006.01)  
**C09J 123/08** (2006.01)  
**C09J 123/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07818767 .1**  
96 Fecha de presentación: **06.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2081609**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente**

30 Prioridad:  
**18.10.2006 DE 102006049089**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.06.2012**

73 Titular/es:  
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED  
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662  
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:  
**BACH, Sebastijan y  
HOHNER, Gerd**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 382 366 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

Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente

5 La invención se refiere al uso de una masa adhesiva de fusión en caliente para pegar materiales fibrosos tales como velos de fibras al azar o materiales textiles tejidos con superficies del sustrato lisas tales como láminas de material sintético o metal.

10 Numerosos artículos higiénicos, en particular bragapañales y salvaslips, pero también toallitas especiales para la limpieza y desinfección están constituidos, de manera correspondiente a sus finalidades conformes al uso prescrito, de diferentes materiales de múltiples capas. Así, los bragapañales se componen de una capa interna bien permeable a los líquidos, luego una capa interna fibrosa, por ejemplo un velo que contiene material absorbente tal como superabsorbente y, finalmente, una lámina de material sintético externa impermeable al agua y a líquidos de todo tipo. En este caso, los materiales de múltiples capas deben estar unidos tan firmemente entre sí que, en el caso de su finalidad conforme al uso prescrito no pierdan la estructura estratificada ni se desprendan en el acto y que, por otra parte, ofrezcan también un confort de uso lo suficientemente bueno. Dado que los artículos higiénicos en cuestión se encuentran durante el uso predominantemente en contacto directo con aquellas partes del cuerpo en las que su usuario o usuaria es particularmente sensible frente a estímulos externos, no deben presentar elementos de sujeción rígidos ni puntiagudos que, en teoría, pueden conducir a lesiones de la piel.

15 Además, tampoco pueden estar presentes costuras de unión duras y no flexibles que ejerzan presión sobre la piel o creen un rozamiento.

20 Bajo estas circunstancias, a los materiales adhesivos, en particular los materiales adhesivos para pegar la superficie del velo con la lámina impermeable al agua, se les establecen elevados requisitos. Así, el pegado debe ser también muy bueno bajo sollicitación de la temperatura y debe ser firme de forma duradera, debe soportar intensas sollicitaciones mecánicas y no debe ser sensible al agua. La elasticidad y movilidad de los distintos materiales en el artículo higiénico, así como sus propiedades técnicas de aplicación no deben verse perjudicadas por la presencia de la masa adhesiva. Por motivos toxicológicos y eco-toxicológicos se exigen materiales adhesivos exentos de disolventes que puedan ser aplicados o rociados en capas muy finas y que ya en muy pequeñas cantidades en peso presenten fuerzas adhesivas elevadas. Así, debe posibilitarse la fabricación de artículos particularmente ligeros con un buen confort de uso.

25 Estado conocido de la técnica son masas adhesivas de fusión en caliente que contienen copolímeros de bloques con contenido en estireno-isopreno o con contenido en estireno-butadieno, por ejemplo copolímeros de bloques de estireno-butadieno hidratados, adquiribles bajo el nombre comercial KRATON. Los copolímeros de bloques de estireno son como tales no pegajosos sin componentes adhesivos adicionales. Con el fin de alcanzar la pegajosidad y una plasticidad requerida para la aplicación, a los copolímeros de bloques con contenido en estireno se les agregan resinas o aceites. Estos aditivos son permanentemente pegajosos y difíciles de manipular para el usuario. Además, tienden a penetrar en el tejido del velo, lo cual puede conducir a manchas de color y a una apariencia óptica menos favorable de los artículos higiénicos. Además, en el caso de utilizar masas adhesivas de fusión en caliente de este tipo son necesarios materiales de velo más gruesos, lo cual se opone al deseo del consumidor de artículos higiénicos finos y ligeros.

30 En el documento WO 01/14487 se describen masas adhesivas de fusión en caliente y su uso como adhesivos de construcción en la fabricación de pañales para bebés. Las masas adhesivas de fusión en caliente contienen, en presencia de metaloceno en calidad de catalizador, copolímeros preparados a partir de etileno y alfa-olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, en particular copolímeros de etileno-buteno-1 tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo el nombre comercial EXACT, o copolímeros de etileno-octeno-1 tal como se pueden adquirir bajo el nombre comercial AFFINITY y ENGAGE. Las fuerzas adhesivas de las masas adhesivas allí descritas son, obstante, todavía dignas de mejora.

35 El documento DE 10 2004 048 536 y el documento DE 103 23 617 describen ya masas de fusión en caliente y su uso, las cuales contienen ceras de poliolefina que se preparan con ayuda de compuestos de metaloceno en calidad de catalizadores. De dichos documentos era también conocido el que ceras de poliolefina de este tipo poseen temperaturas de transición vítrea T<sub>g</sub> menores que/iguales a -10°C.

40 Por lo tanto, misión de la presente invención era desarrollar un nuevo uso para una masa adhesiva de fusión en

caliente que estuviera exenta de disolventes, fuera inodora y toxicológica al igual que eco-toxicológicamente inocua. La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada debería presentar, a temperaturas de 150°C, una viscosidad inferior a 15.000 mPa.s y debería ser rociada a temperaturas en el intervalo de 100 a 180°C y aplicable de forma uniforme como una película muy delgada sin atravesar con ello por completo al material de velo. Se desea de acuerdo con el uso, además, una masa adhesiva de fusión en caliente que, ya con una cantidad en peso menor que 6 g/m<sup>2</sup>, despliegue todo su poder de adhesión y, con ello, desarrolle una fuerza de adhesión muy buena.

Este problema se resuelve mediante una masa adhesiva de fusión en caliente del tipo mencionado al comienzo, cuyo rasgo característico se ha de considerar en que contenga al menos una poliolefina que fue preparada mediante polimerización en presencia de metaloceno en calidad de catalizador y que presenta un punto de reblandecimiento anillo/bola entre 50 y 165°C, así como una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, entre 20 y 40.000 mPa.s.

Sorprendentemente, se encontró que la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención se adecua de manera particularmente ventajosa como adhesivo de fusión en caliente para pegar material fibroso tal como material de velo con láminas y para la estratificación de artículos higiénicos si contiene una o varias poliolefinas que presenten una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> de como máximo -10°C y un índice de fluidez MFI menor que 30 g/10 min, medidos según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C y un peso del soporte de 2,16 kg.

Además, se encontró que la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención puede ser empleada ventajosamente también para el pegado de materiales textiles, p. ej. tejidos.

La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención presenta extraordinarias propiedades en relación con su poder adhesivo a los respectivos sustratos, también a temperaturas en el intervalo de 37 a 50°C y, ante todo, puede ser rociada en forma de una capa muy fina sobre superficies a viscosidades en el intervalo de 200 a 10.000 mPa.s a 150°C. Sorprendentemente, no muestra ningún tipo de tendencia a atravesar material fibroso tal como material de velo o capas textiles. La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención no es permanentemente pegajosa, sino sólo en el caso del tratamiento a partir de la masa fundida y, por consiguiente, es fácilmente manipulable para el usuario en la producción de artículos higiénicos de todo tipo.

La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención se distingue por una elasticidad interna buena que también se conserva sin problemas a bajas temperaturas y que resiste sin problemas las múltiples deformaciones de los materiales de velo y laminares pegados con la misma. Es insoluble en agua, de modo que, en presencia de agua o de una elevada humedad relativa del aire, no se producen fenómenos de desprendimiento fortuitos.

También es ventajosa la viscosidad comparativamente menor a 100 hasta 180°C de la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención, la cual posibilita temperaturas de tratamiento particularmente bajas. Con ello, se evitan contracciones o efectos de contracción que siempre pueden fácilmente aparecer en el caso de elevadas temperaturas de tratamiento.

Preferiblemente, la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención contiene poliolefina o poliolefinas con viscosidades de fusión, medidas a una temperatura de 170°C, de 50 a 30.000 mPa.s, de manera particularmente preferida 100 a 20.000 mPa.s.

La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención es anhidra y está exenta de disolvente y tampoco contiene plastificadores y/o plastificantes.

Se prefiere, además, una masa adhesiva de fusión en caliente que contenga las poliolefinas arriba mencionadas, si éstas presentan una masa molar media numérica M<sub>n</sub> entre 500 y 20.000 g/mol, preferiblemente entre 800 y 10.000 g/mol, de manera particularmente preferida entre 1000 y 5.000 g/mol, y una masa molar media ponderal M<sub>w</sub> entre 1.000 y 40.000 g/mol, preferiblemente entre 1.600 y 30.000 g/mol y, de manera particularmente preferida, entre 2.000 y 20.000 g/mol. La determinación de la masa molar tiene lugar por cromatografía de permeación en gel.

En una forma de realización asimismo preferida de la invención, las poliolefinas contenidas en la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención representan un homopolímero del propileno o de 1-olefinas superiores o un copolímero de olefinas que comprende propileno y/o 1-olefinas superiores, así como, eventualmente, etileno. Como 1-olefinas superiores se emplean ventajosamente olefinas lineales o ramificadas con 4 a 20 átomos de C, preferiblemente con 4 a 6 átomos de C. Estas olefinas pueden presentar una sustitución aromática conjugada con el doble enlace olefínico. Como ejemplos de 1-olefinas posibles se pueden mencionar 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-ocatadeceno, así como estireno. Los copolímeros se componen preferiblemente en un 70 a 99,9, particularmente de manera preferida en un 80 a 99% en peso de un tipo de olefina. Para la preparación de los copolímeros se pueden emplear dos o más de las olefinas mencionadas.

En otra forma de realización preferida de la invención, la poliolefina contenida en la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención es un copolímero a base de propileno con al menos uno o varios otros monómeros elegidos de etileno y 1-olefinas lineales o ramificadas con 4 a 20 átomos de C, preferiblemente con 4 a 10 átomos de C, ascendiendo el contenido en unidades estructurales, procedentes de propileno, preferiblemente a 70 a 99,9, de manera particularmente preferida a 80 hasta 99% en peso.

En otra forma de realización, la poliolefina contenida en la masa adhesiva de fusión en caliente es un copolímero a base de etileno y al menos una 1-olefina ramificada o no ramificada con 3 a 20 átomos de C, ascendiendo el contenido en unidades estructurales que proceden de etileno a 70 hasta 99,9% en peso.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la poliolefina contenida en la masa adhesiva de fusión en caliente es un copolímero del propileno con 0,1 a 30% en peso, en particular con 1 a 20% en peso de etileno.

La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención contiene la o las poliolefinas preferiblemente en una cantidad de 2 a 100% en peso, preferiblemente entre 30 y 95% en peso, de manera particularmente preferida entre 50 y 85% en peso, de manera muy particularmente preferida entre 70 y 80% en peso.

La masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención contiene adicionalmente uno o más componentes adhesivos elegidos del grupo de las resinas. Entran en consideración resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas o aromáticas. Éstas pueden prepararse mediante polimerización de determinadas fracciones del aceite de resina que resultan durante el tratamiento del petróleo. Resinas de este tipo, que pueden modificarse, p. ej., mediante hidrogenación o funcionalización, se pueden adquirir, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Eastoflex, RegalREZ, Kristalex, Eastotac, Piccotac (Eastman Chemical Company) o Escorez (ExxonMobil Chemical Company). Además, en calidad de resinas entran en consideración resinas de politerpeno, preparadas mediante polimerización de terpenos, por ejemplo pineno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, igualmente politerpenos hidrogenados, copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, por ejemplo copolímeros de estireno/terpeno o de  $\alpha$ -metilestireno/terpeno. Entran además en consideración resinas de colofonia naturales y modificadas, en particular ésteres de resina, ésteres de glicerol de resinas de árboles, ésteres de pentaeritritol de resinas de árboles y resinas de aceite de colofonia líquida (taloil) y sus derivados hidratados, así como ésteres de pentaeritritol modificados con fenol de resinas y resinas de terpeno modificadas con fenol.

Las citadas resinas están contenidas en la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención, individualmente o en combinación arbitraria en cantidades en peso, referidas al peso total de la masa adhesiva de fusión en caliente en el intervalo de 0 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, de manera particularmente preferida de 15 a 30% en peso.

En una forma de realización muy particularmente preferida de la invención, la masa adhesiva de fusión en caliente contiene una o varias de las poliolefinas arriba descritas y, adicionalmente, un componente adhesivo, elegido de poli-alfa-olefinas amorfas, p. ej. de los tipos de la serie Vestoplast<sup>®</sup> (Degussa) o de los tipos "Rextac" de la razón social Huntsman, resinas hidrocarbonadas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas tal como se pueden adquirir, p. ej., bajo el nombre comercial "Escorez" de Exxon Mobile, además poli-isobutileno, adquirible, p. ej., bajo el nombre comercial "Oppanol" de BASF. Además, también pueden estar contenidas otras poliolefinas, por ejemplo polietilenos de baja presión tal como están disponibles, p. ej., bajo el nombre "Affinity" de Dow Chemical, además polietilenos de alta presión, también aquellos con comonómeros polares tales como, p. ej., etileno-acetato de

vinilo. La mezcla total de la masa adhesiva de fusión en caliente así constituida tiene una viscosidad en el intervalo de 100 a 10.000 mPa·s a 170°C, preferiblemente de 120 a 9.000 mPa·s a 170°C, de manera particularmente preferida de 130 a 8.000 mPa·s a 170°C. Eventualmente, adicionalmente pueden estar presentes todavía pigmentos, antioxidantes, desodorantes, sustancias activas antimicrobianas o colorantes y sustancias aromatizantes.

El uso de acuerdo con la invención se refiere a la fabricación de los más diversos artículos higiénicos tales como pañales para bebé, bragapañales, productos de incontinencia, salvaslips, compresas, en particular para la estratificación de materiales fibrosos tales como materiales de velo con lámina.

De acuerdo con la invención, la masa adhesiva de fusión en caliente se emplea en cantidades de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 3 a 5,5 g/m<sup>2</sup> para el pegado del velo con la lámina.

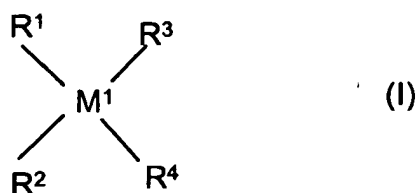
Como materiales fibrosos, en particular como materiales de velo, preferiblemente para velos para pañales para toda la construcción del pañal y para los productos de incontinencia entran en consideración materiales fibrosos naturales o sintéticos, por ejemplo de algodón, lana, seda, celulosa, lino, poliamida, por ejemplo nilón o perlón, poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de propileno), poli(cloruro de vinilo), polipropileno, polietileno y también mezclas a base de estos materiales.

Las láminas pueden consistir en materiales habituales tales como poli(tereftalato de etileno), policarbonato, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) o poliestireno, la masa adhesiva de fusión en caliente se adecua, sin embargo, también para la unión de materiales fibrosos con superficies metálicas de aluminio o metales con contenido en hierro.

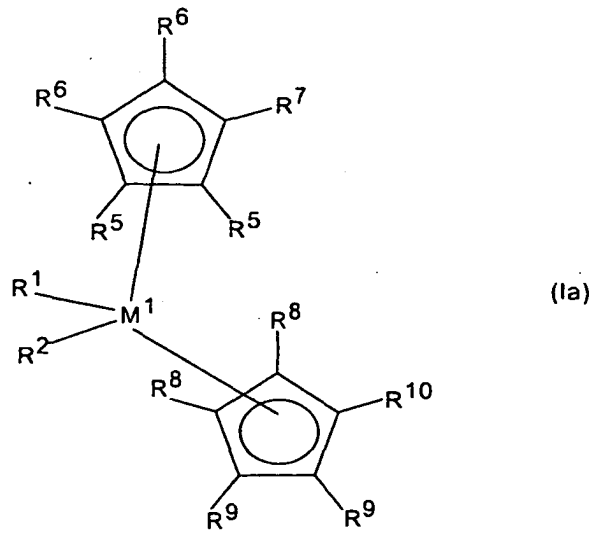
En calidad de materiales fibrosos entran en consideración, además, tejidos textiles. En particular, pueden pegarse aquellos tejidos textiles también entre sí o con un material de velo o láminas.

Objeto de la invención son, además, artículos higiénicos, preferiblemente pañales, productos de incontinencia, salvaslips y compresas, que contienen la masa adhesiva de fusión en caliente.

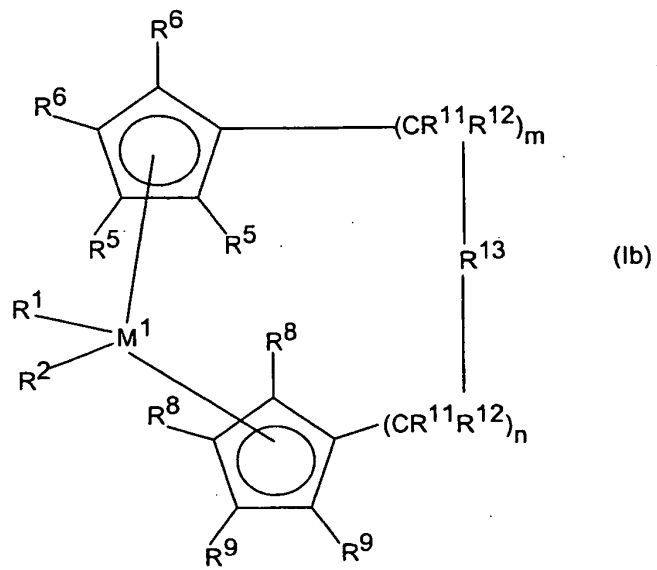
Para la preparación de las poliolefinas de metaloceno contenidas en la masa adhesiva de fusión en caliente utilizada de acuerdo con la invención se emplean compuestos de metaloceno de la fórmula I en calidad de catalizador



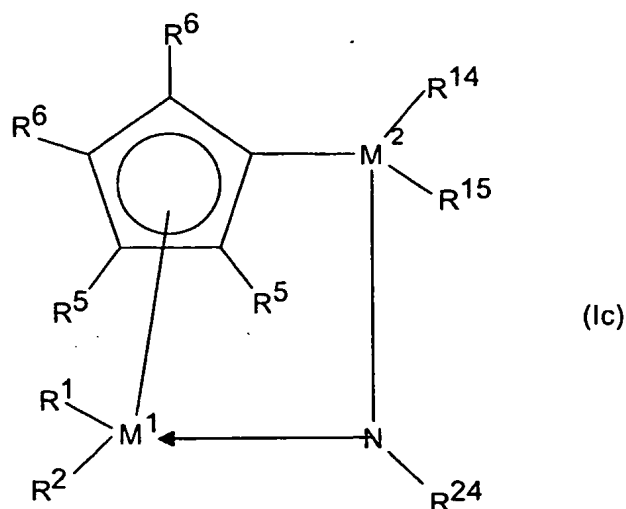
Esta fórmula comprende también compuestos de la fórmula Ia,



de la fórmula Ib,



5 y de la fórmula Ic.



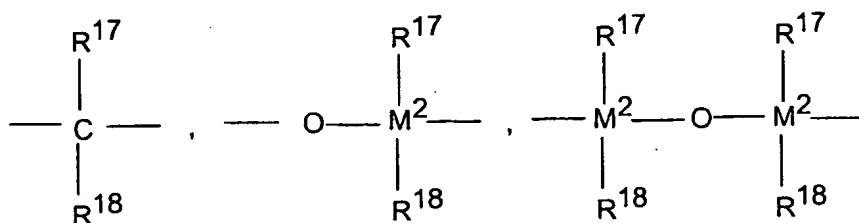
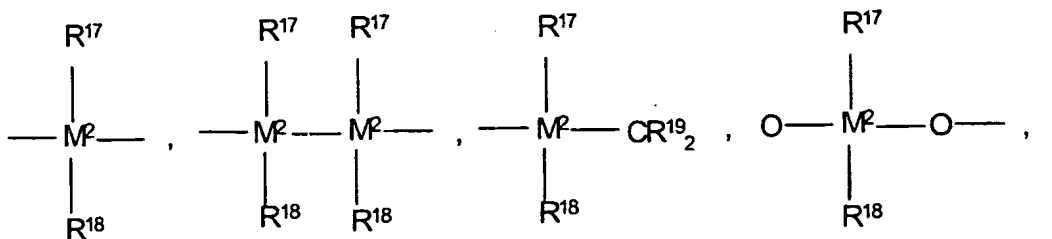
En las fórmulas I, la y Ib, M<sup>1</sup> es un metal de grupo IVb, Vb o VIb del Sistema Periódico, por ejemplo titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, preferiblemente titanio, zirconio y hafnio.

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, en particular metilo, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, un grupo ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, un grupo alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, preferiblemente C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, preferiblemente C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo arilalqueno C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, preferiblemente C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, o un átomo de halógeno, preferiblemente cloro.

15 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y significan un radical hidrocarbonado de un solo núcleo o de varios núcleos, el cual puede formar con el átomo central M<sup>1</sup> una estructura de sándwich. Preferiblemente, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo, en donde los cuerpos base pueden portar además sustituyentes adicionales o pueden estar puenteados entre sí. Además, uno de los radicales R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> puede ser un átomo de nitrógeno sustituido, en donde R<sup>24</sup> tiene el significado de R<sup>17</sup> y es preferiblemente metilo, terc-butilo o ciclohexilo.

20 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un radical -NR<sup>16</sup><sub>2</sub>, -SR<sup>16</sup>, -OSiR<sup>16</sup><sub>3</sub>, -SiR<sup>16</sup><sub>3</sub> o -PR<sup>16</sup><sub>2</sub>, en donde R<sup>16</sup> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> o, en el caso de radicales con contenido en Si o P, es también un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro, o en cada caso dos radicales R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> o R<sup>10</sup> contiguos forman un anillo con los átomos de C que los unen. Ligandos particularmente preferidos son los compuestos sustituidos de los cuerpos base ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo.

25 R<sup>13</sup> es



5  $\text{=BR}^{17}$ ,  $\text{=AIR}^{17}$ ,  $\text{-Ge-}$ ,  $\text{-Sn-}$ ,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{=SO}$ ,  $\text{=SO}_2$ ,  $\text{=NR}^{17}$ ,  $\text{=CO}$ ,  $\text{=PR}^{17}$  o  $\text{=P(O)R}^{17}$ , en donde  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$  y  $\text{R}^{19}$  son iguales o diferentes y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de flúor, cloro o bromo, un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , preferiblemente  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , en particular un grupo metilo, un grupo fluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , preferiblemente  $\text{CF}_3$ , un grupo fluoroarilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ , preferiblemente pentafluorofenilo, un grupo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ , preferiblemente  $\text{C}_6\text{-C}_8$ , un grupo alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , preferiblemente  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , en particular un grupo metoxi, un grupo alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ , preferiblemente  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , un grupo aralquilo  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ , preferiblemente  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ , un grupo arilalquenilo  $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ , preferiblemente  $\text{C}_8\text{-C}_{12}$  o un grupo alquilarilo  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ , preferiblemente  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ , o  $\text{R}^{17}$  y  $\text{R}^{18}$  o  $\text{R}^{17}$  y  $\text{R}^{19}$  forman en cada caso un anillo junto con los átomos que los unen.

10  $\text{M}^2$  es silicio, germanio o estaño, preferiblemente silicio y germanio.  $\text{R}^{13}$  es preferiblemente  $\text{=CR}^{17}\text{R}^{18}$ ,  $\text{=SR}^{17}\text{R}^{18}$ ,  $\text{=GeR}^{17}\text{R}^{18}$ ,  $\text{-O-}$ ,  $\text{-S-}$ ,  $\text{=SO}$ ,  $\text{=PR}^{17}$  o  $\text{=P(O)R}^{17}$ .

15  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  son iguales o diferentes y tienen el significado mencionado para  $\text{R}^{17}$ .  $m$  y  $n$  son iguales o diferentes y significan cero, 1 ó 2, preferiblemente cero o 1, en donde  $m$  más  $n$  es cero, 1 ó 2, preferiblemente cero o 1.

$\text{R}^{14}$  y  $\text{R}^{15}$  tienen el significado de  $\text{R}^{17}$  y  $\text{R}^{18}$ .

20 Ejemplos concretos de metallocenos adecuados son:

Dicloruro de bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)zirconio,  
 25 dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(1-metilindenil)zirconio,  
 dicloruro de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(2-metil-4,6-di-i-propil-indenil)zirconio,  
 dicloruro de bis(2-metilindenil)zirconio,  
 30 dicloruro de bis(4-metilindenil)zirconio,  
 dicloruro de bis(5-metilindenil)zirconio,  
 dicloruro de bis(alquilociclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(alquilindenil)zirconio,  
 dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio,  
 35 dicloruro de bis(indenil)zirconio,  
 dicloruro de bis(metilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,



- dicloruro de bis(octadecilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconio,  
 bisciclopentadienilzirconio-dibencilo,  
 5 bisciclopentadienilzirconio-dimetilo,  
 dicloruro de bistetrahidroindenilzirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-9-fluorenilciclopentadienilzirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2,4-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,  
 10 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-etilindenil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-i-propilindenil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)zirconio,  
 15 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metiltetrahidroindenil)zirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-indenilzirconio,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-indenil)zirconio-dimetilo,  
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-tetrahidroindenilzirconio,  
 dicloruro de difenilmetilen-9-fluorenilciclopentadienilzirconio,  
 20 dicloruro de difenilsilil-bis-1-indenilzirconio,  
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio,  
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)zirconio,  
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-tetrahidroindenil)zirconio,  
 dicloruro de etilen-bis-1-(4,7-dimetil-indenil)zirconio,  
 25 dicloruro de etilen-bis-1-indenilzirconio,  
 dicloruro de etilen-bis-1-tetrahidroindenilzirconio,  
 dicloruro de indenil-ciclopentadienil-zirconio,  
 dicloruro de isopropiliden(1-indenil)(ciclopentadienil)zirconio,  
 dicloruro de isopropiliden(9-fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio,  
 30 dicloruro de fenilmetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)zirconio,  
 así como en cada caso los derivados de alquilo o arilo de estos dicloruros de metaloceno.

Para la activación de los sistemas de catalizador con un centro se emplean co-catalizadores adecuados. Co-catalizadores adecuados para metalocenos de la fórmula I son compuestos orgánicos de aluminio, en particular  
 35 alumoxanos o también sistemas exentos de aluminio tales como  $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$ ,  $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$ ,  $R^{20}_3CBR^{21}_4$  o  $BR^{21}_3$ . En estas fórmulas, x significa un número de 1 a 4, los radicales  $R^{20}$  son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y significan alquilo  $C_1-C_{10}$  o arilo  $C_6-C_{18}$  o dos radicales  $R^{20}$  forman, junto con el átomo que los une, un anillo, y los radicales  $R^{21}$  son iguales o diferentes, preferiblemente iguales, y representan arilo  $C_6-C_{18}$  que puede estar sustituido con alquilo, haloalquilo o flúor. En particular,  $R^{20}$  representa etilo, propilo, butilo o fenilo y  $R^{21}$   
 40 representa fenilo, pentafluorofenilo, 3,5-bis-trifluorometilfenilo, mesitilo, xililo o toliilo.

Adicionalmente, a menudo es necesario un tercer componente con el fin de mantener una protección de venenos de catalizador polares. Para ello, son adecuados compuestos orgánicos de aluminio tales como, p. ej.,  
 45 trietilaluminio, tributilaluminio y otros, así como mezclas de éstos.

En función de los procedimientos, también pueden utilizarse catalizadores con un centro soportados. Se prefieren sistemas de catalizadores en los que los contenidos residuales de material de soporte y co-catalizador no sobrepasan en el producto una concentración de 100 ppm.

Procedimientos para la preparación de poliolefinas de este tipo se describen, por ejemplo, en el estado conocido de la técnica tales como los documentos EP-A-0 321 851, EP-A-0 321 852, EP-A-0 384 264, EP-A-0 571 882 y EP-A-0 890 584.

#### Ejemplos de realización

55 Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención con mayor detalle, pero sin limitarla a las formas de

realización indicadas en concreto. Si no se indica otra cosa, los datos de porcentaje se han de entender como porcentajes en peso.

5 Las viscosidades de fusión se determinaron según la norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación, los puntos de goteo según la norma ASTM D3954, los puntos de reblandecimiento anillo/bola según la norma ASTM D3104. La media ponderal de la masa molar  $M_w$  y la media numérica de la masa molar  $M_n$  se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel a una temperatura de 135°C en 1,2-diclorobenceno.

10 Las poliolefinas 1 a 4 empleadas de acuerdo con la invención y recogidas en la Tabla 1 se prepararon según el estado conocido de la técnica conforme a los procedimientos indicados en los documentos EP 0 384 264 o bien EP 0 571 882.

Tabla 1: Poliolefinas empleadas

	Poliolefina 1	Poliolefina 2	Poliolefina 3	Poliolefina 4
Preparación según	documento EP 0 384 264 Prescripción general Ej. 1-16 <sup>1)</sup>	documento EP 0 384 264 Prescripción general Ej. 1-16 <sup>2)</sup>	documento EP 0 571 882 Ejemplo 3	documento EP 0 384 264 Prescripción general Ej. 1-16 <sup>3)</sup>
Tipo	Copolímero de propileno-etileno	Copolímero de propileno-etileno	Homopolímero de propileno-etileno	Copolímero de propileno-etileno
Punto de reblandecimiento (°C)	83 <sup>4)</sup>	88	145 <sup>4)</sup>	106
Viscosidad a 170°C (mPa·s)	180	11500	101	4300
$M_n$	2760	8250	1980	5320
$M_w$	6320	19110	3900	12030

15 <sup>1)</sup> Datos de la polimerización: carga de etileno, total 400 g, temp. de polimerización 75°C

<sup>2)</sup> Carga de etileno, total 350 g, temp. de polimerización 65°C

<sup>3)</sup> Carga de etileno, total 200 g, temp. de polimerización 50°C

<sup>4)</sup> Punto de goteo

20 Las poliolefinas 1 a 4 designadas con mayor detalle precedentemente se fundieron con los componentes adicionales recogidos en la Tabla 2 en las relaciones de mezcla indicadas y se mezclaron a una temperatura de 170°C.

25 Tabla 2: Recetas de ejemplo y recetas comparativas (datos en % en peso) y valores de pelado inicial resultantes en N/mm<sup>2</sup>, medidas a 37°C

Ejemplo	1	2	3	4	5
Poliolefina 1	80				
Poliolefina 2		80			
Poliolefina 3			5		
Poliolefina 4			75	80	
Affinity GA-1900					60
Escorez 5637	20	20	20	20	40
Oppanol B11					
Vestoplast 828					
Pelado inicial	-	364	544	-	205

Ejemplo	6	7	8	9	10
Comparison I SIS based	100				
Comparison II SIS baesed		100			
Huntsman RT-2730			100		
Poliolefina 3				70	30
Escorez 5400					40
Escorez 5637				20	
Oppanol B11				10	
Vestoplast 828					30
Pelado inicial	192	205	166	473	392

5 Para la determinación de los valores de pelado de las masas adhesivas de fusión en caliente sometidas a ensayo se pegó material de velo - BBA Style 717D (16,9 gmc) con una lámina de polietileno Clopay DH-203 PE en cada caso con la masa adhesiva de fusión en caliente conforme a las recetas de los Ejemplos 1 a 10 a 25°C, rociándose en cada caso 6,2 g/m<sup>2</sup> de masa adhesiva de fusión en caliente sobre el material de velo y luego presionando el velo rociado y la lámina inmediatamente con rodillos. Las muestras se pelaron después de 24 h a una temperatura de almacenamiento de 25°C bajo condiciones normales con una velocidad de 12 pulgadas/min (30,5 cm/min) y un ángulo de pelado de 180° a 25°C.

10 Los resultados del ensayo demuestran, con ayuda de los valores de pelado inicial, un aumento, en parte muy intenso, de las fuerzas adhesivas de las masas adhesivas de fusión en caliente que contienen las poliolefinas empleadas de acuerdo con la invención, en comparación con masas adhesivas de fusión en caliente del estado conocido de la técnica (véanse los Ejemplos 5, 6, 7 y 8). Por consiguiente, también con el empleo de las masas adhesivas de fusión en caliente de acuerdo con la invención en cantidades inferiores a 6 g/m<sup>2</sup> se puede alcanzar un efecto de adhesión suficiente.

Denominación química de los productos comerciales empleados:

20 Affinity GA-1900 polietileno (Dow Chemical Corp.)  
 Escorez 5637 resina hidrocarbonada (Exxon Mobile)  
 Escorez 5400 resina hidrocarbonada (Exxon Mobile)  
 Oppanol B11 poliisobuteno (BASF)  
 Vestoplast 828 poli-alfa-olefina amorfa (Degussa)  
 25 Huntsman RT-2730 poli-alfa-olefina amorfa (Huntsman)  
 Comparison I SIS based Receta de adhesivo por fusión consistente en copolímero de bloques de estireno-isopreno, aceite, resina (HB Fuller)  
 Comparison II SIS based Receta de adhesivo por fusión consistente en copolímero de bloques de estireno-isopreno, aceite, resina (National Starch)

30

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente para pegar materiales fibrosos entre sí o con superficies de sustrato lisas en la producción de artículos higiénicos, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene al menos una poliolefina que se preparó mediante polimerización en presencia de metaloceno en calidad de catalizador y que presenta un punto de reblandecimiento anillo/bola entre 50 y 165°C y una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, entre 20 y 40.000 mPa·s.
- 10 2.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 1, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene una o varias poliolefinas que presenta o presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de como máximo -10°C y un índice de fluidez MFI mayor que 30 g/10 min, medido según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C y peso de carga de 2,16 kg.
- 15 3.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene una o varias poliolefinas con una viscosidad de fusión, medida a una temperatura de 170°C, en el intervalo de 50 a 30.000 mPa.s, de manera particularmente preferida de 100 a 20.000 mPa.s
- 20 4.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente es anhidra y está exenta de disolventes, y porque está exenta de plastificadores y/o plastificantes.
- 25 5.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene poliolefinas que poseen una masa molar media numérica  $M_n$  entre 500 y 20.000 g/mol, preferiblemente entre 800 y 10.000 g/mol, de manera particularmente preferida entre 1.000 y 5.000 g/mol, y una masa molar media ponderal  $M_w$  entre 1.000 y 40.000 g/mol, preferiblemente entre 1.600 y 30.000 g/mol, de manera particularmente preferida entre 2.000 y 20.000 g/mol.
- 30 6.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene poliolefinas que representan homopolímeros del propileno o 1-olefinas superiores o copolímeros de olefinas que comprenden propileno y/o 1-olefinas superiores así como eventualmente etileno, considerándose como 1-olefinas superiores olefinas lineales o ramificadas con 4 a 20 átomos de C, preferiblemente con 4 a 6 átomos de C.
- 35 7.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene poliolefinas que representan copolímeros a base propileno con al menos uno o con otros varios monómeros elegidos de etileno y 1-olefinas lineales o ramificadas con 4 a 20 átomos de C, preferiblemente con 4 a 10 átomos de C, ascendiendo el contenido en unidades estructurales, procedentes de propileno, preferiblemente a 70 hasta 99,9% en peso, de manera particularmente preferida a 80 hasta 99% en peso.
- 40 8.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene como poliolefina un copolímero a base de etileno y al menos una 1-olefina ramificada o ramificada con 3 a 20 átomos de C, asciendo el contenido en unidades estructurales procedentes de etileno, a 70 hasta 99,9% en peso.
- 45 9.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene la o las poliolefinas en una cantidad de 2 a 100% en peso, preferiblemente de 30 a 95% en peso, de manera particularmente preferida de 50 a 85% en peso, de manera muy particularmente preferida de 70 a 80% en peso.
- 50 10.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene adicionalmente uno o varios componentes adhesivos elegidos del grupo de las resinas que contienen resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas o

- 5 aromáticas, resinas de politerpeno, preparadas mediante polimerización de terpenos en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, politerpenos hidratados, copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, copolímeros de estireno/terpeno o de [alfa]-metilestireno/terpeno, resinas de colofonia naturales y modificadas, en particular ésteres de resina, ésteres glicerínicos de resinas de árboles, ésteres de pentaeritritol de resinas de árboles y resinas de taloil, así como sus derivados hidratados, así como ésteres de pentaeritritol modificados con fenol de resinas y resinas de terpeno modificadas con fenol.
- 10 11.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene al menos a una de las resinas o a una combinación arbitraria de las mismas en una cantidad, referida al peso total de la masa adhesiva de fusión en caliente, en el intervalo de 0 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, de manera particularmente preferida de 15 a 30% en peso.
- 15 12.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene una poliolefina, preferiblemente polietileno y, adicionalmente, un componente adhesivo elegido de poli-alfa-olefinas amorfas, resinas hidrocarbonadas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, y porque posee una viscosidad en el intervalo de 100 a 10.000 mPa·s a 170°C, preferiblemente de 120 a 9.000 mPa·s a 170°C, de manera particularmente preferida de 130 a 8.000 mPa·s a 170°C.
- 20 13.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la masa adhesiva de fusión en caliente contiene adicionalmente pigmentos, antioxidantes, desodorantes, sustancias activas antimicrobianas y/o sustancias colorantes y aromatizantes, en cada caso en una cantidad eficaz.
- 25 14.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 13, en la producción de pañales para bebés, bragapañales, productos de incontinencia, salvaslips o compresas.
- 30 15.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 14, en una cantidad de 1 a 6 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 3 a 5,5 g/m<sup>2</sup>, para el pegado de velo con la lámina.
- 35 16.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según la reivindicación 14 ó 15, en el que como materiales de velo se emplean materiales de fibras de algodón, de lana, de seda, de celulosa, de lino, de poliamida, de poliéster, por ejemplo de poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de propileno), de poli(cloruro de vinilo), de polipropileno, de polietileno y de mezclas de estos materiales.
- 40 17.- Uso de una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 14 a 16, en el que como láminas se emplea una lámina a base de poli(tereftalato de etileno), de policarbonato, de polietileno, de polipropileno, de poli(cloruro de vinilo) o de poliestireno.
- 18.- Artículo higiénico, preferiblemente bragapañal, pañal para bebé, producto de incontinencia, salvaslip y/o compresa femenina, producido utilizando una masa adhesiva de fusión en caliente según una o según varias de las reivindicaciones 1 a 17.