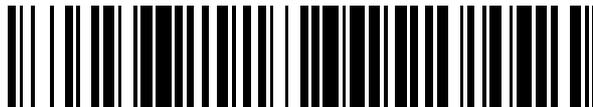


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 890**

51 Int. Cl.:

A24D 3/14 (2006.01)

A24D 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2000 E 00946847 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 1408781**

54 Título: **Adhesivo termofundible con temperatura de aplicación baja para la fabricación de cigarrillos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2014

73 Titular/es:

HENKEL CORPORATION (100.0%)
One Henkel Way
Rocky Hill, CT 06067, US

72 Inventor/es:

WIECZOREK, JOSEPH, JR.;
MORRISON, BRIAN D. y
COLE, INGRID

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 439 890 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

Adhesivo termofundible con temperatura de aplicación baja para la fabricación de cigarrillos

Fundamento de la invención

La presente invención se refiere al uso de un adhesivo termofundible que se aplica a una temperatura baja para fabricar filtros de cigarrillos. En particular, los adhesivos termofundibles de la presente invención se utilizan para unir la costura que envuelve el filtro y para anclar el elemento filtrante in situ a la varilla.

- 5 Un cigarrillo con punta o boquilla a base de un filtro estándar se fabrica siguiendo tres etapas distintas: (1) fabricación del filtro o del tapón, (2) fabricación de la varilla, y (3) colocación de la punta.

10 La varilla del cigarrillo consiste en un flujo o chorro de tabaco envuelto por un tubo de papel, donde el tubo de papel se pega mediante una línea de adhesivo adecuado. Este procedimiento tiene lugar a velocidades que oscilan entre 2000 y 16000 cigarrillos por minuto. El peso de la varilla del cigarrillo, el diámetro y la longitud son controlados con exactitud tanto para un control del precio como para fines tributarios.

15 El procedimiento de fabricación del filtro es similar en muchos aspectos a la fabricación de la varilla, pero los materiales y el equipo de fabricación utilizado son diferentes. Los filtros para fumar tabaco se fabrican frecuentemente a partir de una estopa rizada de fibras de acetato de celulosa. La estopa se calienta luego y se arrolla para fabricar un material de unas 9" de ancho, que contiene una distribución homogénea de fibras. La estopa "florece" de una manera ya conocida para separar las fibras, y un disolvente de elevado punto de ebullición, que se suele conocer como "plastificante", a saber, triacetina, se aplica, pulverizando o bien con ayuda de una mecha. A la estopa tratada se le da una forma cilíndrica y se envuelve con papel. Durante un intervalo de tiempo, que se puede acelerar calentando, el plastificante disuelve al principio parcialmente la superficie de las fibras haciendo que se vuelvan pegajosas y que se unan unas con otras en varios puntos de contacto. El plastificante emigra luego hacia el interior de la fibra dejando seca la superficie, pero las fibras se mantienen unidas.

20

25 A la estopa tratada se le da forma de tubo y se envuelve en un papel al que se añade cola o un adhesivo en todo su eje longitudinal. Antes de que el papel entre en contacto con el material de la estopa se aplica adhesivo en el centro y el borde formando con ello el anclaje y la costura. Durante este proceso, se utilizan barras calefactoras para ampliar el tiempo en que el adhesivo se va uniendo con la estopa. La varilla de filtro formada se pasa luego por unas placas refrigerantes que fijan el adhesivo. Es preciso realizar este procedimiento ya que el filtro se corta inmediatamente en piezas más pequeñas.

30

En algunas aplicaciones, como los filtros tipo carbono o multi-componentes, se aplica previamente un adhesivo termofundible al papel de filtro y luego se sella térmicamente con la máquina de fabricación del filtro.

35 En la fabricación convencional de los filtros para cigarrillos, un adhesivo termofundible aplicado a 177°C (350°F) se utiliza para la costura y un segundo adhesivo acuoso se utiliza para el anclaje. Se elige un adhesivo acuoso con resistencia a la triacetina. Debido a la naturaleza de la estopa, existe un elevado grado de tensión radial en la unión encolada, de manera que cualquier adhesivo utilizado deberá ser capaz de encolar casi de forma instantánea la pieza y mantenerla así durante su almacenamiento y uso. Esto ha conducido al uso de adhesivos termofundibles, los cuales se caracterizan por una solidificación rápida y permiten utilizar velocidades muy elevadas.

40

Con frecuencia se utilizan adhesivos termofundibles basados en acetato de vinilo y etileno y polietileno para este filtro. Se prefieren porque son relativamente no polares y resisten los efectos deteriorantes de la triacetina, el plastificante más utilizado, que a veces migra actuando como un disolvente para el adhesivo y provocando el deterioro de la unión o enlace.

45

Por ejemplo, la patente americana US 4.326.543 muestra unos cigarrillos con filtro, cigarros y otros productos similares que emplean filtros fibrosos no arrollados, que se sujetan por si solos, donde la parte que contiene el tabaco se fija a los filtros fibrosos mediante papel que está revestido de forma específica con un adhesivo termofundible. Los adhesivos termofundibles descritos en este documento se basan en copolímeros de acetato de vinilo/etileno que tienen un índice de fusión que no debería ser mayor de 20 y preferiblemente es 12 o inferior a 12.

50

Por ejemplo la patente americana 5.947.127 informa sobre la producción de una varilla de filtración mediante la adición de un polímero soluble en agua en forma de una solución acuosa, una dispersión o bien en forma de partículas a una estopa de fibra de éster de celulosa, de manera que se controle la cantidad de agua utilizada siendo de 25 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la estopa. Posteriormente, el agua contenida en la varilla se retira o bien se funde el polímero soluble en agua en partículas calentando para unir la fibra y obtener un filtro de tabaco. Puesto que como polímero soluble en agua se utiliza un copolímero de alcohol de vinilo y éster de vinilo, que se pueden mezclar con cantidades mínimas de polímeros no solubles en agua como el etilenvinilacetato, las poliolefinas, poliésteres o poliamidas. La patente americana 4.221.226 muestra adhesivos termofundibles para unir estopas de filtro que consisten en un 25 hasta un 75% en peso de una cera y en un 75 hasta un 25% en peso de

55

60

una resina hidrocarbonada adherente. Se ha descrito que opcionalmente se puede añadir etilvinilacetato al adhesivo para incrementar la fragilidad del enlace o unión.

5 Los adhesivos mayoritariamente disponibles en el comercio y que se utilizan en la fabricación de cigarrillos son o bien masas fundidas calientes que requieren temperaturas de 177°C (350°F) o bien adhesivos acuosos que aportan resistencia a la triacetina.

10 Sin embargo, existen problemas asociados al uso de adhesivos termofundibles convencionales, que se aplican a elevadas temperaturas, en general a 177°C (350°F). Estas elevadas temperaturas incrementan los riesgos del operador o usuario en lo que se refiere a quemaduras y a la inhalación de sustancias volátiles residuales. Además, las altas temperaturas requieren más energía, lo que precisa unas instalaciones de fabricación más adecuadas. Las temperaturas elevadas pueden producir también el desgaste prematuro en el equipo de aplicación, es decir, boquillas, mangueras y depósitos de almacenamiento.

15 La presente invención utiliza adhesivos termofundibles con temperatura de aplicación baja, que se pueden aplicar a temperaturas del orden de 93°C a 149°C (200 a 300°F). Las ventajas de utilizar temperaturas tan bajas incluyen un número reducido de elementos calefactores que se requieren en el recipiente de adhesivo, un número reducido de emisiones volátiles y el riesgo reducido de lesión además de menos desgaste en el equipo de aplicación. El uso de adhesivos termofundibles de baja temperatura puede eliminar también la necesidad de utilizar adhesivos acuosos y termofundibles, ya que algunos de los adhesivos termofundibles de la presente invención presentan una resistencia excelente a la triacetina. Además, las temperaturas inferiores reducen las temperaturas en la sección de reactivación de la maquinaria y eliminan la necesidad de placas refrigerantes. Adicionalmente, los adhesivos termofundibles de la presente invención tienen una velocidad de fijación rápida, una mejor capacidad de corte y son comparables o mejores en lo que se refiere a la resistencia a la triacetina que los adhesivos termofundibles a 177°C (350°F).

25 RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha averiguado, de acuerdo con la presente invención, que los adhesivos termofundibles basados en copolímeros de etileno de baja temperatura de aplicación aportan unas ventajas o beneficios inesperados en la fabricación de filtros de cigarrillos.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

35 La presente invención va dirigida al uso de composiciones de adhesivos termofundibles, que se pueden aplicar a temperaturas entre 93°C a 149°C (200 a 300°F), en la fabricación de filtros de cigarrillos. En particular, la presente invención va dirigida a un proceso para fabricar filtros de cigarrillos, y a los filtros de los cigarrillos, donde se aplica un adhesivo termofundible basado en un copolímero de etileno de baja temperatura de aplicación a al menos un borde longitudinal o una superficie de papel de envolver poroso y/o no poroso. Los adhesivos de la presente invención se aplican también a los filtros de múltiples componentes o bien a otros filtros que se han preparado aplicando previamente la masa fundida al papel de filtro y luego calentando el papel revestido en la máquina que fabrica los filtros. Tal como se ha utilizado aquí, las temperaturas bajas oscilan entre 93°C y 149°C (200°C y 300°F), preferiblemente, 115°C a 135°C (240°F hasta 300°F).

45 La presente invención va dirigida al proceso y a los filtros para cigarrillos, que comprenden cualquier adhesivo termofundible que se puede aplicar a temperaturas entre 93°C y 149°C (200 a 300°F). Los adhesivos adecuados para ser utilizados aquí incluyen los adhesivos termofundibles preparados a partir de etileno, copolímeros de acrilato de etileno n-butílico y copolímeros de etileno/alfa-olefina.

50 I. Adhesivos termofundibles a base de acrilato de n-butilo y etileno

Los copolímeros de acrilato de n-butilo y etileno (EnBA) que aquí se utilizan son los que contienen al menos un 10 hasta un 40% en peso de acrilato de n-butilo y que tienen un índice de fusión de al menos 40 dg/min, preferiblemente al menos 400 dg/min. Los copolímeros preferidos son comercializados por Exxon bajo con el nombre comercial XW 23-AH y comprenden aproximadamente un 33 a 37% en peso de acrilato de n-butilo y tienen un índice de fusión de unos 400 dg/min. La cantidad de copolímero presente en el adhesivo varía entre un 5 y un 45% en peso, preferiblemente entre un 10 y un 40% en peso.

60 Las mezclas de copolímeros EnBA se pueden utilizar siempre que la mezcla resultante se encuentre dentro de los márgenes descritos de porcentajes en peso de acrilato de n-butilo y de índice de fusión. Por lo tanto es posible mezclar dos copolímeros de acrilato de n-butilo y etileno que tengan distintos índices de fusión y diferentes porcentajes de acrilato de n-butilo. En una configuración preferida, los copolímeros EnBA descritos antes se pueden utilizar solos o como una mezcla con un copolímero de EnBA que tenga un índice de fusión de 40 dg/min.

65 Además de los componentes descritos con anterioridad, las composiciones adhesivas de la presente invención pueden comprender opcionalmente un segundo copolímero EnBA, en particular uno que contenga 30 a 35, preferiblemente un 33% en peso de acrilato de n-butilo y que tenga un índice de fusión de 6 a 40 dg/min. Los

copolímeros preferidos son comercializados por Elf Autochem bajo el nombre de LOTRYL 35BA40 y contienen aproximadamente un 35% en peso de acrilato de n-butilo y tienen un índice de fusión de aproximadamente 40 dg/min. La cantidad de este copolímero presente en el adhesivo varía entre un 1 y un 25% en peso, preferiblemente entre un 5 y un 20% en peso.

5

La presente invención contempla también la adición al adhesivo de un aditivo polimérico elegido del grupo formado por polímeros de acrilato de metilo y etileno que contengan un 10 hasta un 28% en peso de acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico y etileno que tengan un índice de acidez de 25 a 150, copolímeros de metacrilato de metilo, polietileno, polipropileno, polímeros de poli (buteno-1-co-etileno) y copolímeros de bajo peso molecular y/o de acrilato de n-butilo y etileno de índice de fusión bajo. Cuando dicho aditivo está presente, está presente en unas cantidades de hasta un 15% en peso de la composición.

10

Las resinas que se adhieren, útiles en los adhesivos EnBA de la invención incluyen resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o bien alifático-aromáticas, y derivados hidrogenados de las mismas, y terpenos y derivados de terpeno que tienen una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball entre 70°C y 150°C. Un experto en la materia reconocería que estas resinas taquificantes se encuentran disponibles con diferentes niveles de hidrogenación.

15

Las resinas hidrocarbonadas termoplásticas que tienen una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball inferior a 130°C, preferiblemente inferior a 120°C también están incluidas. Las resinas representativas incluyen las derivadas del estireno, alfa-metilestireno, y/o vinil-tolueno y los polímeros, copolímeros y terpolímeros de estireno, alfa-metilestireno y/o vinil tolueno. Se prefiere KRYSTALEX® 3085, un polímero hidrocarbonado termoplástico de bajo peso molecular procedente en gran parte de los alfa-metilestirenos y que tiene una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball de 85°C y se encuentra disponible en Hercules Inc.

20

Las resinas hidrocarbonadas termoplásticas se presentan en las composiciones adhesivas de la presente invención en una cantidad entre un 10 y un 60% en peso de la composición, preferiblemente un 20 a un 40% en peso.

25

Las resinas hidrocarbonadas termoplásticas están presentes en las composiciones adhesivas de la presente invención en una cantidad del 10 al 60% en peso de la composición, preferiblemente un 20 a un 40% en peso.

30

Los adhesivos de la presente invención pueden comprender una o más resinas que se adhieren. Por ejemplo, un adhesivo puede comprender α -metil estireno o bien α -metil estireno y viniltolueno.

Otras resinas adherentes útiles incluyen las que se venden bajo los nombres comerciales EASTOAC de Eastman Chemical Company, que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas, ESCOREZ comercializada por Exxon Chemical Company, que es una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada, WINGTACK que es una resina hidrocarbonada de petróleo aromática, alifática comercializada por Hercules, ZONATAC que es una resina hidrocarbonada de terpeno estirenada, fabricada a base de d-limoneno y comercializada por Arizona Chemical.

35

40

Las ceras se pueden emplear de forma útil en las composiciones adhesivas de la presente invención. Normalmente las ceras se utilizan para modificar la viscosidad y reducir adherencia para concentraciones de hasta un 60% en peso, preferiblemente menos de un 45% en peso. Las ceras útiles en los adhesivos de la presente invención incluyen ceras de parafina, ceras microcristalinas, Fischer-Tropsch, polietileno y productos secundarios de polietileno donde el M_w es inferior a 3000. Más preferiblemente, la concentración de cera es inferior al 35% en peso para ceras de elevado punto de fusión.

45

Las ceras de parafina adecuadas para el uso en la presente invención incluyen las que tienen puntos de fusión del orden de 54°C hasta 193°C (130 a 200°F), como por ejemplo, PACEMAKER de Citgo, y R-2540 de Moore y Munger; y ceras microcristalinas sintéticas de bajo punto de fusión o bien ceras de Fischer-Tropsch que tienen un punto de fusión inferior a 180°C. La cera preferida es la cera de parafina con un punto de fusión de 150°C.

50

Los adhesivos de la invención contienen preferiblemente un estabilizador o antioxidante. Entre los estabilizadores o antioxidantes aplicables aquí incluidos se encuentran los fenoles impedidos de alto peso molecular y los fenoles multifuncionales como los fenoles que contienen azufre y fósforo. Los fenoles impedidos son bien conocidos por los expertos en la materia y se pueden caracterizar como compuestos fenólicos que también contienen radicales estéricamente voluminosos en una dosis aproximada a la del grupo hidroxilo fenólico. En particular, los grupos butilo terciarios son sustituidos generalmente en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos voluminosos estéricamente cerca del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y de acuerdo con ello su reactividad; este impedimento influye por tanto en las propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen el 1,3,5-trimetil-2,4,8-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)benzeno; tetrakis-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrilo; n-octadecil-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'-metilenbis(2,6-tert-butilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil- o-cresol); 2,8-di-tertbutilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5-triazina; di-n-octiltio-etil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-benzoato; y hexa(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato) sorbitol.

60

65

Los antioxidantes disponibles en el comercio incluyen los fenoles impedidos conocidos como IRGANOX, y disponibles en Ciba-Geigy.

5 El rendimiento de estos antioxidantes se puede incrementar utilizando además sinergistas conocidos, por ejemplo, ésteres de tiodipropionato y fosfitos, en particular el tiodipropionato de diestearilo. Cuando se utilizan estos estabilizantes generalmente se encuentran presentes en cantidades de un 0,1 a un 1,5% en peso, preferiblemente del 0,25% al 1,0%. Dependiendo de los usos finales se pueden añadir otros aditivos como plastificantes, pigmentos y colorantes añadidos convencionalmente a los adhesivos termofundibles. Además, se pueden incorporar también
10 pequeñas cantidades de agentes adherentes adicionales y/o ceras como la cera de parafina en cantidades mínimas, es decir de hasta un 10% en peso, a las fórmulas de la presente invención.

Las composiciones adhesivas se preparan mezclando los componentes en la masa fundida a una temperatura de unos 121°C hasta que se obtiene una mezcla homogénea, aproximadamente dos horas. Se conocen diversos métodos de mezcla y cualquier método que da lugar a una mezcla homogénea es satisfactorio.

15 Los adhesivos resultantes se caracterizan por una viscosidad inferior a unos 4 Pa.s(4000 cps) a 135°C. Se pueden aplicar a temperaturas de 121°C a 135°C para dar lugar a unos enlaces adhesivos superiores incluso cuando se exponen a una variedad amplia de condiciones ambientales. El adhesivo posee una estabilidad térmica excelente que se demuestra en la prueba de estabilidad térmica a 121°C durante 260 horas, sin que aparezcan signos de
20 pieles, residuos carbonosos o formación de gel.

La fórmula preferida para un adhesivo termofundible que se prepara a partir de copolímeros de EnBA es aquella que comprende un 15 hasta un 40% en peso, preferiblemente un 15 a un 25% de copolímeros de acrilato n-butilo y etileno que tienen un índice de fusión de al menos 200 dg/min, preferiblemente al menos 300, un 25 a un 55%,
25 preferiblemente un 30 a un 40% de resinas adherentes de alfa-metil estireno y un 15 hasta un 40%, preferiblemente un 25 hasta un 35% de una cera de parafina de punto de fusión bajo que se puede aplicar a temperaturas de 107°C hasta 135°C (225 a 275°C). Otra fórmula preferida comprenderá un 20% de un copolímero EnBA con un índice de fusión de 300 dg/min y un 10% de un copolímero de EnBA con un índice de fusión de 40 dg/min.

30 II. Adhesivos termofundibles a base de etileno y alfa-olefina

Otra configuración de la presente invención alude a los adhesivos termofundibles preparados a partir de:

- 35 a) 20 a 40 partes de polímero de etileno/alfa olefina;
- b) 20 a 40 partes de resina adherente; y
- c) 10 a 40 partes de cera.

Los polímeros de etileno/alfa olefina aquí útiles son los que tienen un índice de amplitud de distribución de la composición mayor del 50% y un cociente Mw/Mn inferior a 6. En otra configuración los polímeros de etileno/alfa olefina tendrán un índice de fusión de 40 a 1000 dg/min, un punto de fusión de 71 a 90°C, una densidad de 0,850 a 0,92, un índice de amplitud de distribución de la composición mayor del 50%, y un cociente Mw/Mn inferior a 6. Preferiblemente, los polímeros de etileno/alfa olefina tendrán un índice de fusión de 50 a 500 dg/min y una densidad de 0,885 a 0,90. Los polímeros de etileno/alfa-olefina pueden ser copolímeros de etileno y cualquier alfa-olefina, por
40 ejemplo, buteno.

45 Tal como se ha utilizado aquí, el índice de distribución de la composición o bien el índice de distribución de la ramificación de cadena corta, hace referencia al porcentaje en peso de las moléculas poliméricas que tienen un contenido en comonomero del 50% del contenido total mediano en comonomero.

50 Los agentes adherentes útiles en la presente invención incluyen hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos modificados aromáticamente y mezclas de los mismos. EASTOTAC H100, un agente adherente a base de ciclopentadieno hidrogenado con una temperatura de reblandecimiento de 100°C es el agente adherente más preferido.

55 Otros agentes adherentes útiles aquí incluyen politerpenos, terpanos modificados aromáticos y combinaciones de los mismos. Se incluyen aquí también los derivados hidrogenados de las resinas de terpeno modificadas. Un ejemplo de un politerpeno estirenado disponible en el comercio es el ZONATAC 105L, que tiene una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball de unos 105°C y es comercializado por Arizona Chemical Company.

60 Los agentes adherentes preferidos de la presente invención son aquellos que tienen una temperatura de reblandecimiento de 90 a 150°C. La presente invención contempla que la composición adhesiva de la presente invención comprenda una o más de las resinas adherentes que promueven la adhesividad.

65 Las ceras adecuadas para el uso en la presente invención incluyen las ceras de parafina sintética de bajo punto de fusión o las ceras tipo polietileno que se caracterizan por un punto de fusión de unos 54°C hasta 93°C (130 a 200°F). La cera más preferida es PACEMAKER de Citgo.

Los adhesivos de la presente invención pueden contener también un estabilizante o antioxidante. Entre los estabilizadores o antioxidantes aplicables aquí incluidos se encuentran los fenoles impedidos de alto peso molecular y los fenoles multifuncionales como los fenoles que contienen azufre y fósforo. Los fenoles impedidos son bien conocidos por los expertos en la materia y se pueden caracterizar como compuestos fenólicos que también contienen radicales estéricamente voluminosos en una dosis aproximada a la del grupo hidroxilo fenólico. En particular, los grupos butilo terciarios son sustituidos generalmente en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos voluminosos estéricamente cerca del grupo hidroxilo desprotonado sirve para retardar su frecuencia de estiramiento y de acuerdo con ello su reactividad; este impedimento influye por tanto en las propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3, 5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)benceno; tetrakis-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrito; n-octadecil-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'.metilbis(2,6-tert-butilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil- o- cresol); 2,8-di-tertbutilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5-triazina; di-n-octiltioetil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato; hexa(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato) sorbitol y 2,6-ditertbutil-4-metilfenol("BHT"). Un ejemplo de un antioxidante disponible en el comercio es el IRGANOX 1010, un fenol impedido, comercializado por Ciba Geigy.

El rendimiento de estos antioxidantes se puede incrementar utilizando además sinergistas conocidos, por ejemplo, ésteres de tiodipropionato y fosfitos, en particular el tiodipropionato de diestearilo. Cuando se utilizan estos estabilizantes generalmente se encuentran presentes en cantidades de un 0,1 a un 1,5% en peso, preferiblemente del 0,25% al 1,0%.

La presente invención también contempla la adición al adhesivo de un aditivo polimérico elegido del grupo formado por polímeros de acrilato de metilo y etileno que contienen un 10 hasta un 28% en peso de acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico y etileno que tienen un número adicional de 25 a 150 de polímeros de polietileno, polipropileno, poli (buteno-1-co-etileno), copolímeros de acrilato de n-butilo y etileno y copolímeros de acetato de vinilo y etileno. Cuando dicho aditivo está presente, está presente en cantidades de hasta un 15% en peso de la composición.

Dependiendo de los usos finales contemplados de los adhesivos, pueden incluir otros aditivos como plastificantes, pigmentos y colorantes que se añadirán de forma conveniente a los adhesivos termofundibles. Además, también se pueden incorporar pequeñas cantidades de agentes adherentes adicionales y/o ceras como ceras microcristalinas, aceite de ricino hidrogenado, ceras de amidas y ceras sintéticas modificadas con acetato de vinilo, que se incorporarán en pequeñas cantidades de hasta un 10% en peso, a las fórmulas de la presente invención.

Una configuración preferida de la presente invención se refiere a una composición adhesiva termofundible que comprende:

- a) 0,5% de IRGANOX 1010;
- b) 30% de un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene un índice de amplitud de distribución de la composición mayor del 50%, y un Mw/Mn inferior a 6;
- c) 35% de cera de parafina; y
- d) 35% de EASTOTAC HA100, ciclopentadieno hidrogenado parcialmente a 100°C

III. Polietileno

Los polímeros de polietileno útiles en esta configuración son aquellos que tienen un índice de fusión de aproximadamente 5000 a 2000 dg/min a 190°C. Los polímeros tendrán una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball de 110°C o menos y una densidad de 0,900 a 0,930. Un polímero preferido es el EPOLENE C10 de Eastman Chemical que tiene un índice de fusión de 2,250, una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball de 104°C y una densidad de 0,906. La cantidad de polímeros presente en el adhesivo varía entre un 30 y un 60% en peso, preferiblemente un 50% en peso. Además, se pueden incluir pequeñas cantidades de polímeros adicionales. Las resinas adherentes útiles en estas composiciones adhesivas son las resinas alifáticas o bien alifáticas aromáticas como los terpenos y los terpenos estirenados. Se prefiere ERC 179G de Exxon que tiene una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball de 90°C.

Los adhesivos de polietileno también incluyen una parafina o cera microcristalina con una temperatura de reblandecimiento Ring and Ball de 130 a 200°C como, por ejemplo, MICROSERE 599 de IGI Bolder que tiene un punto de reblandecimiento Ring and Ball de 195°F. El componente de la cera se utiliza en niveles del 0 al 30% en peso, preferiblemente del 10% en peso de adhesivo. Otras ceras opcionales se podrán incluir en pequeñas cantidades.

Los adhesivos de polietileno pueden incluir también un antioxidante como los descritos antes en el apartado II.

Las composiciones adhesivas de la presente invención se preparan mezclando los componentes en la masa fundida a una temperatura de unos 121°C hasta que se obtiene una mezcla homogénea lo que equivale aproximadamente a unas dos horas. Se conocen varios métodos de mezcla para conseguir una mezcla homogénea satisfactoria.

5 Los adhesivos resultantes se caracterizan por una viscosidad inferior a unos 3 Pa s (3000 cps) a 135°C. Se pueden aplicar a temperaturas de 93°C a 149°C (200 a 300°F) para dar enlaces adhesivos superiores incluso cuando se exponen a una variedad amplia de condiciones ambientales. Los adhesivos poseen excelente estabilidad térmica como la caracterizada por la prueba de estabilidad térmica de 260 horas a 121°C (250°F), que no presenta signos de pieles, residuos carbonosos o formación de gel. De hecho, algunas fórmulas muestran estabilidad térmica hasta las
10 400 horas a 121°C (250°F).

IV. Mezclas

15 La presente invención también contempla que los adhesivos puedan ser una mezcla de algunos de los polímeros o copolímeros antes descritos. Por ejemplo, el polímero de base en el adhesivo puede ser una mezcla de polímeros EnBA y EVA. Otras mezclas incluyen polietileno y mezclas de EVA, y poli- α -olefinas y mezclas de EVA. Estas y otras combinaciones de polímeros se podrían utilizar como el adhesivo de base, con los ingredientes adicionales elegidos en función de los polímeros seleccionados.

20 Los copolímeros de acetato de vinilo y etileno (EVA) aquí útiles son aquellos que contienen al menos un 15 hasta un 45% en peso de acetato de vinilo y que tienen un índice de fusión de al menos unos 6 dg/min, preferiblemente al menos 400 dg/min. Los copolímeros EVA comprenden preferiblemente menos del 40% en peso de acetato de vinilo (VA), más preferiblemente un 28% de VA. Los copolímeros preferidos son comercializados por Exxon bajo el nombre de UL 7710 y comprenden aproximadamente un 28% en peso de acetato de vinilo en peso y tienen un índice de
25 fusión de unos 400 dg/min.

Las mezclas de copolímeros de acetato de vinilo y etileno se pueden utilizar siempre que la mezcla resultante se encuentre dentro de los márgenes descritos de acetato de vinilo en peso y de índice de fusión. Por lo tanto es posible mezclar dos acetatos de vinilo y etileno que tengan índices de fusión diferentes y diferentes porcentajes de acetato de vinilo.
30

Además de los copolímeros de EVA descritos antes, las composiciones adhesivas de la presente invención pueden comprender opcionalmente un segundo copolímero EVA, específicamente uno que contenga aproximadamente un 28% en peso de acetato de vinilo y que tenga un índice de fusión de 6 a 40 dg/min. Los copolímeros preferidos son comercializados por Exxon bajo el nombre de ESCORENE UL 7740 y contienen aproximadamente un 28% en peso de acetato de vinilo y tienen un índice de fusión de unos 40 dg/min.
35

V. Configuraciones preferidas.

40 Los adhesivos termofundibles descritos que se pueden aplicar a temperaturas relativamente bajas por debajo de 149°C (300°F) se pueden utilizar en la presente invención donde se aplica un adhesivo a una temperatura de aplicación baja a al menos un borde longitudinal de papel de envolver poroso o no poroso. Una configuración preferida de un adhesivo para la presente invención es un adhesivo que comprende:

- 45
- a) 50 partes de polietileno como el EPOLENE C-10 de Eastman Chemicals;
 - b) 40 partes de una resina adherente de hidrocarburos alifáticos-aromáticos;
 - c) 10 partes de una cera microcristalina con un punto de reblandecimiento de 195°F como MICROSERE 5999;
 - d) 0,2 partes de un estabilizador antioxidante como LOWINOX (BHT) de Great Lakes Chemicals

50 El adhesivo resultante se caracteriza por una viscosidad inferior a unos 5 Pa s (5000 cps) a 121°C, un punto de reblandecimiento Ring and Ball de 80°C a aproximadamente 115°C, enlaces que desgarran la fibra en el papel de envolver entre 18°C y 51°C (0°F y 120°F).

55 Los ejemplos siguientes son meramente ejemplos y no pretenden en ningún caso delimitar el alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

60 En los ejemplos siguientes, que se muestran únicamente con fin ilustrativo, todas las proporciones son en peso y todas las temperaturas en grados Celsius a menos que se indique lo contrario.

En los ejemplos, todas las fórmulas adhesivas se preparaban en un mezclador de una sola cuchilla que se calentaba a 135°C mezclando los componentes hasta obtener una mezcla homogénea.

65 Los adhesivos se sometían luego a diversas pruebas que simulaban las propiedades necesarias para una aplicación comercial con éxito.

Las viscosidades de la mezcla de los adhesivos termofundibles se determinaban en un viscosímetro Brookfield modelo RVT Thermosel usando un husillo número 27.

5 Las muestras de prueba para determinar las resistencias de cizallamiento y exfoliación a una temperatura elevada se preparaban del modo siguiente: un lecho adhesivo se aplicaba a 121°C a una tira de papel Kraft de 50 libras y de unos 2,54 cm (1 pulgada) de ancho por 7,62 cm (3 pulgadas) de largo por todo el ancho del papel. Una segunda pieza de papel Kraft de las mismas dimensiones se colocaba justo sobre la primera pieza y un peso de 200 gramos se colocaba sobre la base del compuesto. La anchura del lecho adhesivo comprimido era de ½ pulgada.

10 La exfoliación y el cizallamiento a temperatura elevada se determinaban aplicando un peso de 100 gramos en cada muestra y colocando las muestras en un horno de aspiración mecánica. La temperatura se elevaba en incrementos de 5,5°C (10°F) desde 38°C y las muestras se mantenían a una temperatura determinada durante 15 minutos para su acondicionamiento. El ciclo de calentamiento finalizaba cuando fallaba el enlace final. Las muestras de exfoliación y cizallamiento se preparaban y analizaban por duplicado. El elevado valor de exfoliación y cizallamiento mostrado equivale a la temperatura media de fallo de los dos enlaces. En algunos casos, la muestra fallaba a medida que se ajustaba la temperatura en incrementos de 10° y se anotaba lo ocurrido.

20 La adherencia a diversas temperaturas se determinaba aplicando una esfera de 6,35 cm (1/4 pulgada) de ancho de adhesivo a una pieza de 5,08 cm (2 pulgadas) por 7,62 cm (3 pulgadas) de papel de envolver no poroso y poniendo en contacto inmediato una segunda pieza de papel. La unión se endurecía a cada temperatura durante 24 horas. Las uniones se separaban manualmente y se anotaba la cantidad de fibra desgarrada (FT).

25 La penetración del adhesivo se medía usando un papel de envolver poroso. Esta prueba se realiza para medir la tinción del papel por el adhesivo. Se apilaban seis láminas de 5,08 x 2,54 cm (2x1") de papel de envolver. Se aplicaba un lecho adhesivo de 5,35 mm ¼" de ancho entre las dos láminas centrales, y se trataba a una temperatura de 43°C (110°F) durante 24 horas. Se anotaba la penetración del adhesivo en la lámina superior e inferior.

30 El tiempo de exposición/tiempo de fijación se medía en un medidor de enlaces automatizado usando un lecho no comprimido de 1 mm (0,04") aplicado a 65 lb de pared corrugada. El tiempo de exposición mide la cantidad de tiempo que puede permanecer el producto al aire, es decir, que alcanza un 100% de desgarre de la fibra, en 10 segundos de tiempo de compresión. El tiempo de fijación es la cantidad de tiempo necesaria para comprimir y alcanzar un 100% de desgarre de la fibra con 1 segundo de tiempo de exposición.

35 La resistencia a la triacetina se medía después de sumergir la unión adhesiva durante 24 horas en triacetina.

EJEMPLO 1

40 En este ejemplo, los adhesivos convencionales se comparaban con los adhesivos correspondientes a la presente invención con una temperatura de aplicación baja. Los ejemplos A y B comparativos son adhesivos convencionales para encolar el papel envoltorio que se aplican a 177°C (350°F). Las muestras 1-4 corresponden a la presente invención y se aplican a 121°C (250°F). Las fórmulas de los adhesivos estudiados se muestran a continuación:

45 Muestra A: es un adhesivo termofundible a base de EVA, disponible en el comercio, que en la National Starch and Chemical Company aparece con la designación 34-2760

Muestra B: es un adhesivo termofundible a base de EVA, disponible en el comercio, que en la National Starch and Chemical Company aparece con la designación 34-2757.

50	<u>Muestra 1:(no conforme a la invención)</u>	<u>Cantidad (% en peso)</u>
	Fenol impedido (antioxidante)	0,5
	Cera de parafina 150°F	31
	ESCORENE UL 7710 (EVA, MI 400 dg/min, 28% VA)	21
	ESCORENE UL 7740 (EVA, MI 40 dg/min, 28% VA)	11
55	KRISTALEX 3085 (α-metilestireno, 85°C)	37
	<u>Muestra 2:</u>	
	BHT (antioxidante)	0,5
	EPOLENE C10, 104°C (polímero de polietileno)	50
60	ECR 179G (resina hidrocarbonada)	40
	Cera microcristalina 195°F	10
	<u>Muestra 3:</u>	
	Fenol impedido (antioxidante)	0,5
65	Cera de parafina 150°F	31
	EXXON XW 23-AH (EnBA, 33% BA, MI 300 dg/min)	21

ES 2 439 890 T3

ELF AUTOCHEM 35BA40 (EnBA, 33% BA, MI 40 dg/min) 11
 KRISTALEX 3085 (α -metilestireno, 85°C) 37

5 Muestra 4:
 Fenol impedido (antioxidante) 0,5
 Cera de parafina, 150°C 35
 Poli-alfa-olefina 30
 EASTOTAC H100-R, 100°C 35

10 Los resultados se muestran a continuación en la tabla 1:

TABLA 1

	Muestra A*	Muestra B*	Muestra 1*	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Viscosidad@ Temperatura de aplicación	-4400 cps	-2735 cps	-2390 cps	-3600 cps	-3025 cps	-2820 cps
Adherencia@tempera- tura de aplicación Temp. ambiente.	100,50%	100,50%	100%	100%	100%	100%
40°	100%	100%	100%	100%	100%	100%
100°	100%	75,50%	100%	100%	100%	100%
Penetración @ 110°F	Ligera	Ligera	Muy ligera	Muy ligera	Ligera	Ligera
Resistencia a la triacetina 24 horas	0% desgarro de fibra	25% desgarro de fibra	0% desgarro de fibra	80% desgarro de fibra	0% desgarro de fiebre	0% desgarro de fibra
Exfoliación /Cizallamiento	Adj 130°/ Adj 180°F	Adj 130°/ Adj 180°F	110°/150°F	110°/ Adj 190°F	100°/ Adj 150°F	100°/ Adj 150°F
Estabilidad 260 horas	@ 350°F	@ 350°F	@ 250°F	@ 250°F	@ 250°F	@ 250°F
Residuo carbonoso ER Otros	Muy ligera Ninguna Ninguna	Ninguna Ninguna Sl. Brumoso	Ninguna Ninguna Ninguna	Ninguna Ninguna Ninguna	Ninguna Ninguna Sl.	Ninguna Ninguna Ninguna
Delta visc.	-51,0%	-24,0%	1,4%	13,3%	Separación -0,9%	2,1%
Lecho de 4" de ancho @ Temperatura de aplicación Tiempo de exposición con compresión de 10 segundos	1,7 segs	1,0 segs	2,0 segs	4,0 segs	1,5 segs	2,0 segs
Tiempo de fijación con tiempo de exposición de 1 segundo	FT parcial = 1,3 segs FT completo = 3,3 segs	FT parcial = 4,0 segs FT completo = NA	FT parcial = 0,7segs FT completo = 2,0segs	FT parcial = 0,7 segs FT completo = 1,1 segs	FT parcial = 1,5segs FT completo = 6,0 segs	FT parcial = 20segs FT completo = 4,3 segs
*muestras de referencia						

15 Los resultados en la tabla 1 anterior indican que los adhesivos que se aplican a baja temperatura, las muestras 1,2,3, y 4, tienen una adherencia buena comparable a los adhesivos convencionales. Las muestras 1 y 2 presentan un grado mayor de penetración y tienen una buena estabilidad térmica. El gran cambio en viscosidad observado con las muestras A y B a las 260 horas indica que estos adhesivos no son estables; el EVA se va degradando. La muestra 2 exhibe un desgarro de fibra excelente incluso después de 24 horas de exposición a triacetina.

20 Una diferencia significativa entre los adhesivos de la presente invención y los adhesivos convencionales es que los adhesivos de la presente invención tienen un tiempo de exposición largo y un tiempo de fijación rápido que permite el secado y la fijación rápida antes de que se produzca el corte del cigarrillo

REIVINDICACIONES

- 5 1. Filtro de cigarrillo que comprende un adhesivo termofundible, que se puede aplicar a temperaturas entre 93 y 149°C (200 y 300°F), de manera que el adhesivo comprende lo siguiente:
- 10 (i) un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo que comprende un 10 hasta un 40% en peso de acrilato de n-butilo, con un índice de fusión de al menos 40 dg/min, o bien
(ii) 20 hasta 40% en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina, 20 hasta 40% en peso de plastificante y 10 hasta 40% en peso de cera o bien
(iii) 30 hasta 60% en peso de polímero de polietileno con un índice de fusión de 5000 hasta 2000 dg/min a 190°C, una densidad de 0,9 hasta 0,93 y un punto de reblandecimiento inferior a 110°C.
- 15 2. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (i) que comprende adicionalmente un segundo copolímero de acetato de vinilo y etileno, en el que el segundo copolímero de acetato de vinilo y etileno consta de un 25 hasta 35% en peso de acrilato de n-butilo.
- 20 3. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 2, donde el segundo copolímero de etileno y acrilato de n-butilo tiene un índice de fusión de 40 dg/min y comprende un 35% de etileno y acrilato de n-butilo
- 25 4. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (i) de manera que el adhesivo consta de:
- (a) hasta 40% en peso de etileno/acrilato de n-butilo, que comprende un 10 hasta 40% en peso de acrilato de n-butilo, con un índice de fusión de al menos 400 dg/min;
(b) 10 hasta 60% en peso de agente adherente;
(c) 0 hasta 35% en peso de cera; y
(d) Opcionalmente, 1 hasta 25% en peso de un segundo etileno/acrilato de n-butilo, con un índice de fusión de 40 dg/min.
- 30 5. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (i) donde el adhesivo termofundible consta de :
- 35 a) 15 a 40% de copolímeros de acrilato de n-butilo/etileno que tienen un índice de fusión de al menos 200 dg/min;
b) 25 a 55% de resinas adherentes de α -metilestireno y
c) 15 a 40% de una cera de parafina de punto de fusión bajo
- 40 6. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 4, que comprende adicionalmente un aditivo polimérico seleccionado del grupo formado por polímeros de acrilato de metilo y etileno, que contiene un 10 hasta un 28% en peso de acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico y etileno que tienen un índice de acidez de 25 hasta 150, copolímeros de metil(met)acrilato, polietileno, polipropileno y polímeros de poli(butano-1-co-etileno) y copolímeros de etileno/acrilato de n-butilo con peso molecular bajo y/o índice de fusión bajo y combinaciones de los mismos.
- 45 7. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (ii) donde el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de amplitud de distribución de la composición mayor del 50% y un Mw/Mn inferior a 6.
- 50 8. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (ii) donde el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de fusión de 40 hasta 1000 dg/min, un punto de fusión de 71 a 90°C, una densidad de 0,850 a 0,92, un valor CDBI superior al 50% y un valor de Mw/Mn inferior a 6
- 55 9. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa(ii) que comprende adicionalmente un aditivo polimérico seleccionado del grupo formado por polímeros de acrilato de metilo y etileno, que contiene un 10 hasta un 28% en peso de acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico y etileno que tienen un índice de acidez de 25 hasta 150, polietileno, polipropileno, polímeros de poli(butano-1-co-etileno), copolímeros de etileno/acrilato de n-butilo (EnBA) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y combinaciones de los mismos.
- 60 10. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (i) donde el adhesivo comprende mezclas de EVA de polímeros de EnBA y EVA.
- 65 11. Filtro de cigarrillo conforme a la reivindicación 1, alternativa (iii) donde el adhesivo termofundible comprende:
- a) 50 partes de polietileno;
b) 40 partes de una resina adherente a base de hidrocarburos alifáticos-aromáticos
c) 10 partes de una cera microcristalina con un punto de reblandecimiento de 90,6°C(195°F) y
d) 0,2 partes de un estabilizador antioxidante

12. Procedimiento para la fabricación de un filtro de cigarrillo, que consiste en aplicar un adhesivo termofundible a una temperatura entre 93 y 149°C (200 y 300°F) a papel de envolver filtros poroso y/o no poroso, donde el adhesivo comprende lo siguiente:
- 5 (i) Copolímero de etileno/acrilato de n-butilo que comprende un 10 hasta un 40% en peso de acrilato de n-butilo, con un índice de fusión de al menos 40 dg/min y opcionalmente un segundo copolímero de acrilato de n-butilo donde el segundo copolímero de etileno y acrilato de n-butilo comprende un 25 hasta 35% en peso de acrilato de n-butilo; o bien
- 10 (ii) 20 hasta 40% en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina, 20 hasta 40% en peso de plastificante y 10 hasta 40% en peso de cera o bien
- (iii) 30 hasta 60% en peso de polímero de polietileno con un índice de fusión de 5000 hasta 2000 dg/min a 190°C, una densidad de 0,9 hasta 0,93 y un punto de reblandecimiento inferior a 110°C.
13. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, alternativa (i), donde el adhesivo comprende lo siguiente:
- 15 a) 10 hasta 40% en peso de etileno/acrilato de n-butilo, que comprende un 10 hasta 40% en peso de acrilato de n-butilo, con un índice de fusión de al menos 400 dg/min;
- b) 10 hasta 60% en peso de agente adherente;
- 20 c) 0 hasta 35% en peso de cera; y
- d) opcionalmente, 1 hasta 25% en peso de un segundo etileno/acrilato de n-butilo, de manera que el segundo etileno/acrilato de n-butilo consta de un 33 hasta 35% en peso de acrilato de n-butilo, con un índice de fusión de 40 dg/min
14. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, alternativa (i), donde el adhesivo comprende lo siguiente:
- 25 a) 15 hasta 40% en peso de copolímero de etileno/acrilato de n-butilo con un índice de fusión de al menos 200 dg/min;
- b) 25 hasta 55% en peso de resina adherente de alfa-metilestireno y
- 30 c) 15 hasta 40% de una cera de parafina con punto de fusión bajo.
15. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, alternativa (i), donde el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un valor CDBI superior al 50% y un valor Mw/Mn inferior a 6.
16. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, alternativa (ii), donde el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un punto de fusión de 40 hasta 1000 dg/min, un punto de fusión de 71 hasta 90°C, una densidad de 0,850 hasta 0,92, un valor CDBI superior al 50% y un valor Mw/Mn inferior a 6.
17. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, alternativa (i), donde el adhesivo comprende mezclas de polímeros de EnBA y EVA.
- 40 18. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, alternativa (iii), donde el adhesivo comprende:
- 45 a) 50 partes de polietileno;
- b) 0 partes de una resina adherente de hidrocarburos alifáticos-aromáticos;
- c) 10 partes de una cera microcristalina con un punto de reblandecimiento de 90,6°C (195°F) y
- d) 0,2 partes de un estabilizador antioxidante.