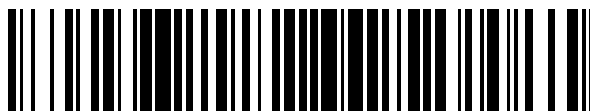


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 894**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2008 E 08797853 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2178974**

54 Título: **Adhesivos termofusibles que contienen un copolímero de bloques de estireno-butadieno**

30 Prioridad:

17.08.2007 US 7923

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

27.02.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**HE, QIWEI;
HU, YUHONG;
POLLOCK, ALETHEA;
MEHAFFY, JUSTIN y
HARWELL, MICHAEL G.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 444 894 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

Adhesivos termofusibles que contienen un copolímero de bloques de estireno-butadieno

5 Ámbito de la invención

La invención se refiere a composiciones de adhesivos multiusos y más en particular a adhesivos termofusibles de base caucho que contienen un tipo específico de copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS). Los adhesivos de la invención son útiles como adhesivos de diseño p.ej. para la fabricación de artículos de un solo uso (= desechables), son indicados en especial para el uso en aplicaciones de sujeción elástica y pueden utilizarse con ventaja en aplicaciones de uso final sensible a la presión, por ejemplo etiquetado, cintas y aplicaciones gráficas.

15 Antecedentes de la invención

Los adhesivos termofusibles se aplican a un sustrato cuando están todavía en estado fundido y se enfrían para solidificar, formando la capa de adhesivo. Tales adhesivos se emplean con gran frecuencia en varias aplicaciones comerciales e industriales, por ejemplo el montaje y el envasado de productos y se han utilizado ampliamente en la industria de no tejidos para fabricar pañales infantiles y productos para la incontinencia de adultos. En estos usos se aplica el adhesivo por lo menos a un sustrato, por ejemplo un sustrato de embalaje (p.ej. cartón), un sustrato no tejido (p.ej. poliolefina), o un sustrato elástico (p.ej. spandex o elastano) para unir el sustrato con un segundo sustrato similar o diferente.

Un adhesivo sensible a la presión (PSA) es permanentemente pegajoso a temperatura ambiente y puede adherirse a un sustrato con una presión muy ligera. En otras palabras, dispone de un tiempo de manipulación infinito para permitir la unión con el adherente. Un PSA termofusible es un tipo de PSA que se fabrica y se procesa a temperaturas elevadas en estado fundido y posee las características de un PSA después de enfriar y solidificarse formando un sólido. Los copolímeros de bloques estirénicos, como el estireno-isopreno-estireno (SIS) y el estireno-butadieno-estireno (SBS), se han utilizado industrialmente como polímeros de base de PSA termofusibles. En una formulación de PSA termofusible, el polímero de base proporciona fuerza cohesiva y elasticidad. El uso de una cantidad de polímero de peso molecular elevado o polímero superior intensifica normalmente la fuerza cohesiva y la adhesión, sin embargo este uso de traduce en aumento significativo de la viscosidad de la masa fundida. Un adhesivo termofusible de viscosidad elevada puede requerir una temperatura de proceso muy alta, en la que los polímeros son susceptibles de degradación, carbonización, gelificación y pérdida de adhesión. Una temperatura alta de proceso tampoco es preferida en términos de seguridad o de costes.

En la patente US-5,948,527 se describe un adhesivo termofusible que contiene un copolímero de bloques "multibrazos" de estireno y butadieno, en el que el número de brazos radiales se sitúa entre 3 y 6. En US-4,780,367 se describe un adhesivo termofusible, que contiene copolímeros de bloques radiales (estrella) de estireno que tienen por lo menos 12 brazos. Estos adhesivos pueden contener otros aditivos, en concreto agentes de pegajosidad (agentes de pegajosidad). Los ejemplos publicados se basan en copolímeros de bloques SIS. Las composiciones han de contener además copolímeros de bloques radiales de 4 brazos y copolímeros ABA de tres bloques.

En WO 01/57153 se describe una mezcla de un componente copolímero, un agente de pegajosidad y un plastificante líquido como adhesivo termofusible. Los copolímeros de bloques AB radiales se publican en una lista, los ejemplos se llevan a la práctica empleando copolímeros de bloques SIS. No se describen por tanto copolímeros de bloques hiperramificados basados en SBS.

En WO 03/027182 se describe un adhesivo termofusible empleando copolímeros de bloques radiales de estireno y copolímeros de dos bloques en una cierta mezcla. Los copolímeros de bloques se publican como SIBS, se describe que el número de brazos es 3 y con preferencia 4. Se describen copolímeros SBS no hiperramificados.

Los adhesivos termofusibles se emplean de modo convencional en un gran número de industrias, pero sigue habiendo demanda de un adhesivo termofusible de gran fuerza cohesiva, sensible a la presión, con baja viscosidad de su masa fundida, que pueda utilizarse para unir sustratos de varios tipos en ciertas aplicaciones de usuario final. La presente invención pretende satisfacer esta demanda.

Resumen de la invención

Se ha descubierto que los copolímeros de bloques SBS que tienen una estructura hiperramificada pueden utilizarse para la fabricación de adhesivos multiusos. Tales adhesivos se emplean como adhesivos de embalaje, etiquetado, construcción y posicionamiento y son adecuados en particular para las aplicaciones sensibles a la presión y para el uso como adhesivos de sujeción elástica destinados a la fabricación de productos de carácter elástico, como son los artículos elásticos absorbentes de un solo uso.

65

Los adhesivos termofusibles de la invención contienen un copolímero de bloques SBS, dicho copolímero tiene una estructura hiperramificada. El SBS hiperramificado se caracteriza por tener un cociente entre el PM de difusión a la luz (de un polímero que no es dos dobles) y el PM de cromatografía de infiltración a través de gel GPC (de un polímero que no es dos dobles) mayor que 1,4 y por tener un cociente entre el peso molecular (PM) de dispersión de la luz (de un polímero que no es dos dobles) y el PM de difusión a la luz (de un polímero de dos dobles) mayor que 5. La proporción entre el peso molecular (PM) de dispersión de la luz (de un polímero que no es dos dobles) y el peso molecular (PM) de dispersión de la luz (de un polímero de dos dobles) define también el número de brazos de una estructura hiperramificada. El peso molecular ponderal medio de cada brazo es inferior a 100.000. El peso molecular ponderal medio de cada brazo del copolímero de bloques SBS hiperramificado empleado en la práctica de la invención se situará de modo más típico aprox. entre 20.000 y 80.000.

El copolímero de bloques SBS hiperramificado empleado en los adhesivos de la invención tiene por lo menos unos 10 brazos. En otra forma de ejecución, el adhesivo contiene un copolímero de bloques SBS hiperramificado que tiene por lo menos unos 14 brazos. El contenido de estireno en el copolímero de bloques SBS hiperramificado se sitúa normalmente por lo menos en el 20 % en peso, de forma más típica por lo menos en el 25 % en peso.

Además del copolímero de bloques SBS hiperramificado, el adhesivo puede contener también opcionalmente SIS o cualquier otro SBS no hiperramificado, incluidos el SBS, SEBS, SEPS, SIBS, SI/BS, SBR, o una combinación de los mismos, una resina de pegajosidad y, opcionalmente un plastificante líquido y/o una cera. En una forma de ejecución, el adhesivo contiene del 2 al 40 % de un copolímero de bloques SBS hiperramificado, del 2 al 25 % de un SIS, SBS, SESS, SEBS, SEPS, SIBS, SI/BS, SBR lineales, radiales o aleatorios o cualquier combinación de los mismos, del 30 al 70% de un agente de pegajosidad, hasta aprox. un 25% de un plastificante líquido y hasta aprox. un 10% de cera.

La invención se refiere también a un artículo fabricado que contiene dichos adhesivos termofusibles y un sustrato. En una forma de ejecución, el sustrato consta de una fibra elastomérica, en otra forma de ejecución el sustrato es un sustrato no tejido. En otra forma adicional de ejecución, el sustrato es un sustrato de embalaje. Los artículos de la invención incluyen a los artículos no tejidos de un solo uso y los artículos elásticos de un solo uso (p.ej. pañales, etc.) y un artículo adhesivo sensible a la presión (p.ej. cinta, etiqueta, etc.).

Se describe también un proceso para unir un sustrato a otro sustrato similar o diferente, que consiste en aplicar por lo menos al primer sustrato una composición de adhesivo termofusible fundido, poniendo en contacto por lo menos un segundo sustrato con el adhesivo presente en el primer sustrato, con lo cual dicho primer sustrato y segundo sustrato se unen entre sí. En una forma de ejecución, por lo menos uno de dichos primer sustrato y/o segundo sustrato es una fibra de poliuretano elastomérico (spandex, elastano).

Breve descripción de la figura

En la figura 1 se comparan las propiedades reológicas de un adhesivo de fijación elástica comercial (muestra B) con un adhesivo que contiene un copolímero de bloques SBS provisto de estructura hiperramificada (muestra A).

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión (PSA) y más en particular a PSA termofusibles basados en caucho, que contienen un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS) hiperramificado específico. El adhesivo de la invención se emplea con ventaja en aplicaciones de usuario final sensibles a presión, por ejemplo cintas, calcomanías, gráficas, etiquetado de contenedores (recipientes), etiquetas de embalaje y adhesivos de posicionado de productos llamados "femcare" (para mujeres que han abortado).

La presente invención proporciona una composición de adhesivo termofusible que contiene un copolímero de bloques SBS, dicho copolímero tiene una estructura hiperramificada. El copolímero de bloques hiperramificado puede representarse mediante la estructura $(PS-PB)_nX$, en la que PS es poliestireno, PB es polibutadieno, X es un resto de un agente de condensación empleado para la producción del copolímero radial de bloques y n significa el número de brazos PS-PB insertados sobre X. Los copolímeros de bloques SBS hiperramificados de esta estructura pueden obtenerse por métodos de polimerización aniónica modificada de oligómeros descritos en la publicación de la solicitud de patente US-2005/0027071 A1. Tales copolímeros de bloques son productos comerciales de la empresa Dynasol.

El copolímero de bloques SBS hiperramificado se caracteriza por tener un cociente entre el peso molecular por difusión a la luz (de un polímero que no es dos dobles) y el peso molecular por cromatografía de infiltración a través de gel GPC (de un polímero que no es dos dobles) mayor que 1,4 y por tener un cociente entre el peso molecular (PM) de dispersión de la luz (de un polímero que no es dos dobles) y el PM de difusión a la luz (de un polímero de dos dobles) mayor que 5. La proporción entre el peso molecular (PM) de dispersión de la luz (de un polímero que no es dos dobles) y el peso molecular (PM) de dispersión de la luz (de un polímero de dos dobles) define también el número de brazos de una estructura hiperramificada. El peso molecular ponderal medio de cada brazo es inferior a

100.000. El peso molecular ponderal medio de cada brazo del copolímero de bloques SBS hiperramificado empleado en la práctica de la invención se situará de modo más típico aprox. entre 20.000 y 80.000.

5 El peso molecular por dispersión de la luz y el peso molecular por GPC se determinan por métodos que se detallan en el ejemplo 1.

10 El copolímero de bloques SBS hiperramificado empleado en los adhesivos de la invención tendrá más de 10 brazos. En otra forma de ejecución, el copolímero de bloques SBS hiperramificado tiene por lo menos 14 brazos. El peso molecular ponderal medio de cada brazo es inferior a 100.000. El peso molecular ponderal medio de cada brazo del copolímero de bloques SBS hiperramificado empleado en la práctica de la invención se situará normalmente entre 20.000 y 80.000. El contenido de estireno del bloque SBS hiperramificado se situará normalmente por lo menos en el 20 % en peso, de modo más típico por lo menos en el 25 % en peso.

15 Además del copolímero de bloques SBS hiperramificado, el adhesivo puede contener opcionalmente el SIS o cualquier otro SBS no hiperramificado, incluidos el SBS, SEBS, SEPS, SIBS, SI/BS, SBR, o una combinación de los mismos, una resina de pegajosidad y opcionalmente un plastificante líquido y/o una cera. En una forma de ejecución, el adhesivo contiene del 2 al 40 % de un copolímero de bloques SBS hiperramificado, del 2 al 25 % de un copolímero de bloques SIS, SBS, SEBS, SEBS, SEPS, SIBS, SI/BS, SBR lineal, radial o aleatorio o cualquier combinación de los mismos, del 30 a 70% de un agente de pegajosidad, hasta un 25% de un plastificante líquido y hasta un 10% de una cera.

20 Los copolímeros de bloques SBS hiperramificados empleados en la práctica de la invención tendrán normalmente un porcentaje de la fracción dibloque comprendido en general entre el 25 % en peso y el 75% en peso del copolímero (eficacia de condensación superior al 25%) y con preferencia menos del 50% en peso de copolímero (eficacia de condensación superior al 50%). Por lo general, los componentes de bloques estireno del copolímero de bloques SBS hiperramificado se situará entre el 20% y el 50% en peso del copolímero, de modo más típico los componentes de bloques estireno del copolímero de bloques SBS hiperramificado estarán presentes en una cantidad superior al 25% en peso del copolímero. Los anteriores componentes de bloques estireno se elegirán en función de la finalidad deseada. Por ejemplo, lo normal es emplear aprox. un 20 % en peso para aplicaciones de adhesivo sensible a la presión, mientras que la cantidad se situará de modo más típico en el 25 % para formular aplicaciones de usuario final de tipo fijaciones elásticas.

25 Con mayor detalle, los adhesivos de la invención contendrán aprox. del 2 % en peso al 40 % en peso de un copolímero de bloques SBS hiperramificado, cuyo número de brazos sea superior a 10. En una forma de ejecución, el SBS hiperramificado tendrá por lo menos unos 14 brazos.

30 Las formas de ejecución del adhesivo en la presente invención es deseable también que contengan por lo menos un copolímero de bloques lineal, radial o aleatorio que tenga la configuración general A-B-A, en la que los bloques A terminales del polímero sean bloques no elastoméricos, por ejemplo homopolímeros, que tienen temperaturas de transición vítrea superiores a 20°C, mientras que los bloques elastoméricos centrales B se deriven de isopreno, butadieno o isobutileno, que pueden estar parcial o sustancialmente hidrogenados, o mezclas de los mismos.

35 Los bloques finales no elastoméricos A pueden estar formados por homopolímeros o copolímeros de monómeros vinílicos, por ejemplo vinil-arenos, vinil-piridinas, haluros de vinilo y carboxilatos de vinilo, así como monómeros acrílicos, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres de ácidos acrílicos, etc. Los hidrocarburos aromáticos monovinílicos incluyen en particular a los de la serie bencénica, por ejemplo el estireno, vinil-tolueno, vinil-xileno y etilvinil-benceno así como los compuestos monovinílicos dicíclicos, por ejemplo el vinil-naftaleno. Otros bloques no elastoméricos de los polímeros pueden derivarse de alfa-olefinas, óxidos de alquileno, acetales, uretanos, etc. Es preferido el estireno.

40 El componente bloque elastomérico central B que constituye el resto del copolímero elastomérico termoplástico se deriva del isopreno o butadieno, que puede estar hidrogenado, tal como se ha descrito por ejemplo en la patente US-3,700,633. Esta hidrogenación de butadieno puede ser parcial o sustancialmente completa. Pueden elegirse condiciones especiales, por ejemplo hidrogenar el bloque butadieno elastomérico sin modificar los bloques vinilareno del polímero. Pueden elegirse otras condiciones, por ejemplo hidrogenar de modo sustancialmente uniforme la cadena del polímero en toda su longitud, hidrogenando en un grado prácticamente igual tanto los bloques elastoméricos como los no elastoméricos, dicha hidrogenación puede ser parcialmente completa o sustancialmente completa. Los polímeros hidrogenados son preferidos para minimizar la degradación durante el proceso, que es un problema grave cuando se emplean polímeros de peso molecular elevado.

45 Las composiciones de adhesivo de la invención contendrán normalmente aprox. del 2 % en peso al 25 % en peso de un copolímero de bloques A-B-A o un copolímero aleatorio. Los ejemplos incluyen el estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isobutileno-estireno (SIBS), estireno-b-isopreno/butadieno-b-estireno (SI/BS), estireno-b-etileno/ butileno-b-estireno (SEBS), estireno-b-etileno/propileno-b-estireno (SEPS), copolímero aleatorio de estireno-butadieno (SBR) y combinaciones de los mismos.

Los adhesivos de la invención pueden contener también de forma típica aprox. del 30 al 70 % en peso de una resina de pegajosidad, con preferencia del 40 al 70 % en peso, con mayor preferencia del 40 al 65 % en peso de un agente de pegajosidad que sea compatible con el bloque central del elastómero termoplástico. Son preferidos los agentes de pegajosidad que tienen un punto de reblandecimiento en el método de anillo y bola en torno a 25°C. Los agentes de pegajosidad adecuados incluyen cualquier resina compatible o las mezclas de las mismas, por ejemplo (1) las colofonias naturales o modificadas, por ejemplo la colofonia de goma, la colofonia de madera, la colofonia de tall-oil, la colofonia destilada, la colofonia hidrogenada, la colofonia dimerizada y la colofonia polimerizada; (2) los ésteres de glicerina y de pentaeritrita de las colofonias naturales o modificadas, por ejemplo el éster de glicerina de la colofonia pálida de madera, el éster de glicerina de la colofonia hidrogenada, el éster de glicerina de la colofonia polimerizada, el éster de pentaeritrita de la colofonia hidrogenada y el éster de pentaeritrita de colofonia modificada con pentaeritrita modificada con fenol; (3) los copolímeros y termopolímeros de terpenos naturales, p.ej. el estireno/terpeno y alfa-metil-estireno/terpeno; (4) las resinas de politerpeno que tienen un punto de reblandecimiento, determinado por el método ASTM E28,58T comprendido entre 80° y 150°C; las últimas resinas de politerpeno se obtienen normalmente por polimerización de hidrocarburos terpénicos, por ejemplo el monoterpeno bicíclico conocido como pineno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts a temperaturas moderadamente bajas; se incluyen también las resinas de politerpeno hidrogenadas; (5) resinas terpénicas modificadas con fenol y derivados hidrogenados de las mismas, por ejemplo, el producto resínico resultante de la condensación, en medio ácido, de un terpeno bicíclico y fenol; (6) las resinas de hidrocarburos alifáticos del petróleo que tienen un punto de reblandecimiento según el método del anillo y bola aprox. de 70° a 135°C; las últimas resinas resultan de la polimerización de monómeros formados primariamente por olefinas y diolefinas; se incluyen también las resinas de hidrocarburos alifáticos del petróleo y los derivados hidrogenados de las mismas; y (8) los copolímeros alifático/aromáticos o cicloalifáticos/aromáticos y sus derivados hidrogenados.

Los agentes de pegajosidad preferidos para el uso en la presente invención incluyen a los politerpenos, resinas alifáticas, resinas cicloalifáticas y alifático/aromáticas o cicloalifático/aromáticas. Son más preferidos los copolímeros alifático/aromáticos o cicloalifáticos/aromáticos y sus derivados hidrogenados. Los ejemplos incluyen el Wingtack Extra de Goodyear, Piccotac 9095 de Eastman Chemical Company y ECR 179EX de ExxonMobil Chemical Company. La deseabilidad y la selección del agente de pegajosidad concreto dependerá del copolímero de bloques elastomérico específico que se emplee.

Además puede ser deseable incorporar al adhesivo aprox. hasta un 30 % en peso de una resina de pegajosidad en el bloque terminal. Las resinas de bloque terminal ocupan de modo predominante los bloques no elastoméricos del elastómero termoplástico después de que el adhesivo se haya enfriado. Los ejemplos representativos de semejantes resinas son las resinas primariamente aromáticas basadas en las corrientes de destilación de petróleo C9 mixtas, materiales suministrados por ejemplo por Eastman Chemical Company, o las resinas basadas en las corrientes de monómero puras o mixtas de los monómeros aromáticos, por ejemplo los homo- o copolímeros de viniltolueno, estireno, alfa-metil-estireno, cumarona o indeno. Son preferidas las basadas en alfa-metil-estireno suministradas por Eastman Chemical Company con los nombres comerciales de Kristalex y Plastolyn. Si está presente, la resina del bloque terminal se empleará en general en una cantidad comprendida aprox. entre el 1 y el 30 % en peso, con preferencia en una cantidad inferior al 20 % en peso.

El adhesivo puede incluir también opcionalmente un aceite u otro diluyente líquido, que tenga un carácter primariamente alifático y sea compatible con el bloque central del elastómero termoplástico. Si está presente, las composiciones de la invención contendrán normalmente el plastificante líquido en cantidades inferiores al 25 % en peso. Si el plastificante líquido está presente, el adhesivo contendrá por lo menos un 1 % en peso, de modo más típico por lo menos un 5 % en peso de un plastificante líquido. Los ejemplos incluyen a los plastificantes por ejemplo aceites parafínicos y nafténicos de petróleo, aceites minerales de petróleo, muy refinados, parafínicos y nafténicos, libres de compuestos aromáticos, de calidad alimentaria o técnica, y agentes de pegajosidad líquidos, por ejemplos oligómeros sintéticos líquidos del polibuteno, polipropeno, politerpeno, etc. Los aceites de procesos de series sintéticas son oligómeros de viscosidad elevada, que son monolefinas, isoparafinas o parafinas permanentemente líquidas fluidas, de peso molecular entre moderada y alto. Los diluyentes plastificantes o agentes de pegajosidad líquidos incluyen a los politerpenos, por ejemplo el Wingtack 10 suministrado por Goodyear y el Escorez 2520 basado en la corriente de alimentación C₅ suministrado por Exxon Chemical. Otros diluyentes líquidos incluyen al poliisopreno, suministrado con el nombre de LIR 50 por Kuraray y los polibutenos de Amoco suministrados con el nombre de Indopol. Son preferidos en especial los aceites parafínicos en combinación con el Escorez 2520, una corriente de alimentación de C₅ polimerizado del petróleo.

También puede estar presente una cera, por ejemplo las ceras de polietileno. Si se emplea, la cera estará presente en general en una cantidad aprox. por lo menos del 2 % en peso, como máximo del 5%.

Finalmente, los antioxidantes habitualmente utilizados para la producción de adhesivo de base caucho sensible a la presión pueden estar presentes en una cantidad aprox. de hasta un 3 % en peso. Entre los estabilizantes y antioxidantes útiles empleados en la presente se incluyen los fenoles impedidos estéricamente de peso molecular elevado y los fenoles multifuncionales, por ejemplo los fenoles que contienen azufre o fósforo.

Los expertos conocen perfectamente los fenoles impedidos estéricamente, que pueden caracterizarse como compuestos fenólicos que llevan restos estéricamente voluminosos en la proximidad inmediata del grupo hidroxilo fenólico. En particular, los grupos butilo terciario ocupan posiciones orto del anillo bencénico con respecto al grupo hidroxilo fenólico. Los fenoles impedidos representativos incluyen: el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetrakis-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrito; 4,4'-metileno-bis(2,6-tert-butilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil-o-cresol); 2,6-di-tert-butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,2,5-triazina; fosfonato de di-n-octadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo; y hexa[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de sorbita.

Las composiciones de adhesivo termofusible de la invención pueden formularse empleando técnicas convencionales ya conocidas. Un procedimiento ilustrativo consiste en colocar aproximadamente un 20% del aceite o diluyente líquido con todos los polímeros termoplásticos y estabilizantes en un reactor mezclador encamisado, con preferencia en un mezclador muy resistente, encamisado, que esté equipado con rotor y después en elevar la temperatura hasta situarla en un intervalo de hasta 190°C. Después de fundir la mezcla, se baja la temperatura hasta 150-165°C. Se continúa el mezclado y el calentamiento hasta que se forme una masa blanda y homogénea, a la que se añaden seguidamente la resina de pegajosidad, la cera y el resto del diluyente, mezclándolos de modo completo y uniforme.

El adhesivo puede aplicarse al sustrato deseado por cualquier método convencional conocido, que incluye, pero no se limita a: recubrimiento a rodillo, pintura, aplicación con brocha en seco, recubrimiento por inmersión o proyección, recubrimiento por entrega de material a través de una ranura, pulverización en torbellino, impresión (p.ej. impresión por chorro de tinta), flexografía, extrusión, proyección por atomización, grabado (transferencia con rueda de dibujos), electrostático, deposición en fase vapor, fibrización y/o serigrafía.

Los adhesivos de la invención son útiles como adhesivos de diseño, p.ej., para la fabricación de artículos de un solo uso (= desechables), son especialmente indicados para el uso en aplicaciones de fijación elástica y pueden utilizarse con ventaja en aplicaciones de usuario final sensibles a la presión, por ejemplo, etiquetas, cintas y aplicaciones gráficas.

Una de las propiedades más importantes requeridas en una sujeción elástica es su capacidad de recuperación. Se requiere, pues, un adhesivo de excelente resistencia mecánica. Los adhesivos de la invención cumplen los requisitos rigurosos que se plantean a las aplicaciones de fijación elástica y otras aplicaciones. Los adhesivos son, pues, útiles en especial para fabricar no tejidos elásticos y para la fabricación de pañales infantiles, pantalones de entrenamiento, bragas de incontinencia de adultos, lencería interior y similares. El adhesivo de la invención se aplicará normalmente sobre el sustrato a una temperatura comprendida entre 121°C (250°F) y 163°C (325°F).

Una estructura absorbente estará formada normalmente por una tela no tejida. Una tela no tejida se define como una red de fibra enclavada, caracterizada por la flexibilidad, porosidad e integridad. Las fibras individuales empleadas para componer la tela no tejida pueden ser sintéticas, naturales o una combinación de las dos. Las fibras individuales pueden estar unidas entre sí por medios mecánicos, químicos o térmicos. Los no tejidos se emplean comercialmente para una gran variedad de aplicaciones que incluyen el aislamiento, el embalaje (p.ej. alimentos, por ejemplo carne), trapos domésticos, paños quirúrgicos, batas médicas y en artículos de un solo uso, por ejemplo pañales, productos para la incontinencia de adultos y servilletas sanitarias. El tejido es un material muy similar, pero en este caso las fibras individuales pueden estar unidas químicamente entre sí o no.

El adhesivo puede utilizarse para pegar la lámina superior con la lámina posterior. Como alternativa, el adhesivo puede emplearse para pegar la lámina superior o la lámina posterior con otros componentes de un producto absorbente desechable, por ejemplo capas de tejido, las alas de pantalón, orejas de fijación, cintas o etiquetas, u otros componentes empleados normalmente para construir un producto absorbente desechable, que los expertos conocen bien.

Los expertos reconocerán los materiales adecuados para utilizar como láminas superiores y láminas posteriores. Los ejemplos de materiales apropiados para utilizar como láminas superiores son los materiales permeables a los líquidos, por ejemplo el polipropileno o polietileno no tejidos que tienen un peso base aprox. de 15 a 25 gramos por metro cuadrado. Las láminas posteriores empleadas en productos absorbentes desechables se fabrican normalmente con materiales impermeables a los líquidos, que sirven para contener líquidos, por ejemplo agua, orina, menstruación o sangre, dentro del núcleo absorbente del producto absorbente desechable y para proteger la cama y/o una prenda de uso exterior, evitando que se ensucien. Los materiales útiles como lámina posterior de un producto absorbente desechable son por lo general impermeables a los líquidos, pero permeables al vapor. Son ejemplos de materiales impenetrables a los líquidos entre otros las láminas de poliolefinas, p.ej. polipropileno y polietileno, así como los materiales permeables al vapor, por ejemplo las láminas de poliolefinas microporosas, algunas veces llamadas láminas transpirables.

El adhesivo de la invención es útil en particular como adhesivo de fijación elástica. Para la fabricación de una gran variedad de artículos desechables y duraderos se necesitan materiales que tengan una excelente extensibilidad y

5 elasticidad, por ejemplo para fabricar compresas de incontinencia, pañales desechables, pantalones de
entrenamiento, vestidos, prendas interiores, indumentaria deportiva, complementos para automoción, burletes (en
puertas o ventanas), juntas, material de relleno para tapizado de muebles. La extensibilidad y la elasticidad son
atributos de prestaciones que pueden servir por ejemplo para efectuar un ajuste más preciso sobre el cuerpo del
usuario o para enmarcar un elemento. Se conocen ya numerosos materiales que poseen excelentes propiedades de
fuerza-resistencia y de elasticidad a temperatura ambiente, pero a menudo sigue siendo deseable disponer de
materiales elásticos que proporcionen un mejor encaje o un acomodo seguro durante el uso repetido, extensiones y
contracciones a temperaturas elevadas, por ejemplo la temperatura corporal o la temperatura del habitáculo del
automóvil durante los meses de verano. Los adhesivos sirven en particular como adhesivos de fijación elástica para
aplicaciones no tejidas, por ejemplo en pañales infantiles o en elementos de incontinencia de adultos. Además de los
sectores no tejidos, los adhesivos termofusibles de la invención son útiles para los mercados del embalaje, de la
transformación y de la encuadernación de libros, en los que se desea reducir la temperatura de la aplicación y al
mismo tiempo conservar la resistencia mecánica y la robustez del adhesivo.

15 Los artículos elásticos desechables son normalmente materiales compuestos fabricados con láminas poliméricas,
fibras de elastómeros, láminas no tejidas y/o materiales absorbentes, mediante una combinación de tecnologías de
fabricación. Las fibras de elastómeros pueden fabricarse por procesos bien conocidos, por ejemplo por hilatura de
materiales fundidos o en solución y arrollamiento. Las láminas no tejidas pueden fabricarse por ejemplo por unión de
no tejidos (spun bonding), soplado de fusión, hidroenmarañado, enmarañado mecánico. Los procesos de fabricación
de láminas implican normalmente técnicas ya conocidas de extrusión y coextrusión, p.ej. láminas sopladas, láminas
de colada, extrusión de perfiles, moldeo de inyección, recubrimiento por extrusión y fabricación de láminas por
extrusión. Las láminas poliméricas son con preferencia materiales impermeables a los líquidos, por ejemplo láminas
de poliolefina, p.ej. de polipropileno y polietileno, también materiales permeables al vapor, por ejemplo láminas de
poliolefina microporosa, que a menudo se denominan láminas transpirables.

25 Los artículos elásticos duraderos (resistentes), por ejemplo los burletes de puertas y ventanas del automóvil, los
hilos o las cintas de cinturilla de ropa y las juntas de protección de los edificios contra la intemperie, pueden
fabricarse por tecnologías bien conocidas de moldeo, termoconformado y extrusión de perfiles.

30 Un material se considera normalmente elastomérico cuando se caracteriza por tener un porcentaje elevado de
recuperación elástica (es decir, una baja deformación permanente) después de la aplicación de una fuerza en biés
(diagonal). En sentido ideal, los materiales elásticos se caracterizan por una combinación de tres propiedades
independientes de la temperatura, es decir, un bajo porcentaje de deformación permanente, una baja tensión o
carga por tensión y un bajo porcentaje de tensión o relajación de carga. Es decir, tanto en las temperaturas de
servicio bajas como en las elevadas debería haber: (1) un esfuerzo o carga bajos para estirar el material, (2) no
debería haber relajación del esfuerzo o descarga o esta debería ser baja mientras el material permanece estirado y
(3) recuperación completa o elevada de las dimensiones originales una vez ha cesado el estiramiento, la tensión al
biés o el torcimiento. Por consiguiente, un polímero elastomérico es normalmente un polímero que, sin diluyentes,
tiene un alargamiento a la rotura superior al 100 %, con independencia de cualquier rizado (cuando está en forma de
fibra) y que cuando se estira hasta dos veces su longitud, se mantiene durante un minuto y después se suelta, se
contrae de nuevo hasta una longitud 1,5 veces de su longitud original al cabo de un minuto de haberse soltado.
Tales polímeros incluyen, pero no se limitan a: el caucho natural o los cauchos sintéticos, los poliuretanos
segmentados (incluidas las poliuretanoúreas), por ejemplo los polieteruretanos y polieterésteres, polietilenos
y polipropilenos elastoméricos y polieteramidas. El artículo de la invención puede estar formado por
sustratos que contienen tales polímeros elastoméricos en varias formas y tales sustratos pueden utilizarse en el
proceso de la invención, con la condición de que no resulten afectados negativamente los beneficios de la invención.
Los artículos fabricados de la invención pueden contener el adhesivo y por lo menos un sustrato elastomérico, por
ejemplo por lo menos una fibra elastomérica, cinta, película, tira, recubrimiento, cordón y/o lámina e incluir polímeros
de etileno sustancialmente lineales y sustratos elastoméricos, por ejemplo, el spandex o elastano (p.ej. Lycra®
50 spandex y Lycra® XA, un elastano que tiene poco acabado lubricante o nada en absoluto). En una forma de
ejecución, el sustrato contiene spandex (elastano) o elastómeros no tejidos. En otra forma de ejecución, el sustrato
contiene cauchos naturales o sintéticos en forma de fibras o en forma de banda de menos de 10 mm de anchura. El
adhesivo y por lo menos un sustrato elastomérico puede contener por lo menos un componente de un artículo
fabricado. Los ejemplos no limitantes de tales componentes incluyen las cinturillas, las ligas, las fajas (barrigueras),
etc.

La Comisión Americana de Comercio Internacional define el spandex (elastano) como una fibra fabricada, en la que
sustancia que forma la fibra es un polímero sintético de cadena larga, formado por lo menos en un 85 por ciento en
peso por un poliuretano segmentado. Se sabe que la Lycra® spandex tiene propiedades casi ideales,
independientes de la temperatura, lo cual la convierte en muy apropiada para el uso en prendas, vestuario deportivo
y trajes de baño.

La invención es ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

En los ejemplos siguientes, todas las partes son en peso y todas las temperaturas se expresan en grados Fahrenheit, a menos que se indique otra cosa.

5 Las formulaciones aquí descritas se preparan en una mezcladora Brabender de 600 g con palas sigma. Se introducen los copolímeros de bloques y aprox. un 20% del aceite de la formulación a la mezcladora precalentada a 163°C (325°F). Una vez homogeneizados se añade el agente de pegajosidad del bloque central. Finalmente se añade el aceite y el agente de pegajosidad del bloque terminal. El proceso de mezclado finaliza cuando la mezcla sea homogénea.

Se emplean los siguientes materiales para fabricar los adhesivos:

15 El Soloprene 9618 es un copolímero de bloques SBS hiperramificado suministrado por Dynasol. Contiene un 30% de estireno y tiene un índice de fluidez de 12 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es aprox. del 50%. La eficacia de condensación es del 50%.

20 El Kraton 1102, suministrado por Kraton Polymer US, es un copolímero de bloques que tiene aprox. un 30% de estireno como bloque terminal y un 70% de polímero de butadieno como bloque central. El índice de fluidez del Kraton 1102 es de 14 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es aprox. del 17%.

25 El Globalprene 166, suministrado por LCY, es un copolímero de estireno-butadieno-estireno que contiene un 30% en peso de estireno y un 70% de polímero de butadieno como bloque central. El índice de fluidez del Globalprene 166 es de 6 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es aprox. del 5%.

30 El Globalprene 6302, suministrado por LCY Elastomers, es un copolímero de bloques que tiene aprox. un 30% de estireno como bloque terminal y un 70% de polímero de butadieno como bloque central. El índice de fluidez del Globalprene 6302 es inferior a 1 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es mínimo.

35 El Kraton 1184, suministrado por Kraton Polymers US, es un copolímero radial con aprox. un 30% de estireno como bloque terminal y un 70% de polímero de butadieno como bloque central. El índice de fluidez del Kraton 1184 es inferior a 1 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es aprox. del 16%.

40 El Kraton MD 6460, suministrado por Kraton Polymers U.S., es un copolímero de bloques con un 30% de estireno como bloque terminal y un 70% de copolímero aleatorio de isopreno y butadieno como bloque central. El índice de fluidez del MD 6460 es 6-11 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es aprox. del 30%.

45 El Kraton 1124, suministrado por Kraton Polymers US, es un copolímero radial con aprox. un 30% de estireno como bloque terminal y un 70% de polímero de isopreno como bloque central. El índice de fluidez del Kraton 1124 es de 4 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es del 30%.

50 El DPX 593, suministrado por ExxonMobil, es un copolímero radial con aprox. un 30% de estireno como bloque terminal y un 70% de polímero de isopreno como bloque central. El índice de fluidez del DPX 593 es de 11 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es del 24%.

55 El Kraton D1162BS, suministrado por Kraton Polymers US, es un copolímero de bloques con aprox. un 44% de estireno como bloque terminal y un 56% de polímero de isopreno como bloque central. El índice de fluidez del Kraton 1162 es de 40 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es del 0%.

60 El Vector 4461, suministrado por ExxonMobil Chemical Company, es un copolímero de bloques con aprox. un 30% estireno como bloque terminal y un 70% de polímero de butadieno como bloque central. El índice de fluidez del Vector 4461 es 10-16 g/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es del 0%.

65 El Kraton 1101, suministrado por Kraton Polymers US, es un copolímero de bloques con aprox. un 31 % de estireno como bloque terminal y un 69% de polímero de butadieno como bloque central. El índice de fluidez del Kraton 1101 es inferior a 19/10 min según el método de la norma ISO 1133. El porcentaje de di-bloque de este polímero es aprox. del 17%.

ES 2 444 894 T3

El Solprene 1205, suministrado por Dynasol Elastomers, es un copolímero de estireno-butadieno que contiene un 18% en peso de estireno.

5 El Plastolyn 240, suministrado por Eastman Chemical Company, es una resina de pegajosidad de alfa-metil-estireno para el bloque terminal, que tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 117°C a 123°C.

El Eastotac H100, suministrado por Eastman Chemical Company, es una resina de pegajosidad de hidrocarburo hidrogenado, que tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 95°C a 105°C.

10 El Eastotac H-130R, suministrado por Eastman Chemical Company, es una resina de pegajosidad de hidrocarburo hidrogenado, que tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 125°C a 135°C.

El ECR 179EX es una resina de pegajosidad cicloalifática hidrogenada, suministrada por ExxonMobil Chemical Company. Tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 100°C a 106°C.

15 El Piccolyte HM 106, suministrado por Arizona Chemical, es una resina terpénica estirenada.

20 El Piccotac 7590, suministrado por Eastman Chemical, es un agente de pegajosidad de hidrocarburo alifático modificado con grupos aromáticos, que tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 91-94°C.

El Wingtack 86, suministrado por Sartomer, es un agente de pegajosidad de hidrocarburo alifático modificado con grupos aromáticos, que tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 84-90°C.

25 El Wingtack 10, suministrado por Sartomer, es un agente de pegajosidad de hidrocarburo alifático, que tiene un punto de reblandecimiento según el método de anillo y bola de 10-15°C

El Calsol 5550, suministrado por Calumet Lubricants Company, es un aceite mineral.

30 El IRGANOX 1010, suministrado por Ciba Specialty Chemicals, es un antioxidante de tipo fenol impedido estéricamente.

El Irganox 1726, suministrado por Ciba Specialty Chemicals, es un antioxidante multifuncional.

35 Los procedimientos de ensayo se describen a continuación y en los ejemplos.

Las viscosidades de masa fundida de los adhesivos termofusibles se determinan con un viscosímetro Brookfield modelo RVT Thermoset empleando la varilla del número 27.

40 La resistencia a la tracción de los adhesivos termofusibles se determina en una probeta de forma haltera de 3,2x63,5 mm (0,125" grosor, 2,5" longitud) con hombros de 25,4x25,4 mm (1" por 1") y parte central más estrecha de 12,7x12,7 mm (0,5" por 0,5"). Se sujetan los extremos (hombros) en las mordazas neumáticas del dinamómetro Instron y se separan dichas mordazas una de la otra a una velocidad de 305 mm/min (12"/min). Se registran la fuerza de rotura y el alargamiento a la rotura de los adhesivos.

45 Se determinan las prestaciones dinámicas mecánicas del adhesivo termofusible con un analizador de tipo Rheometrics Dynamic Mechanical Analyzer (modelo RDA 700), obteniéndose los módulos elástico (G') y de pérdida (G'') frente a la temperatura. El instrumento se controla con un programa informático Rhios, versión 4.3.2. Se emplean placas paralelas de 8 mm de diámetro, separadas por una distancia de 2 mm. Se carga la muestra y después se enfría aprox. a -100°C y se inicia el programa temporal. El ensayo programado aumenta la temperatura a intervalos de 5°C y después sigue un período de impregnación a cada temperatura de 10 segundos. Se pasa una corriente continua de nitrógeno por el horno de convección que contiene la muestra. Se mantiene la frecuencia en 10 rad/s. La deformación inicial en el inicio del ensayo es del 0,05 % (en el borde exterior de las placas). Se aplica una opción de autodeformación del programa informático para mantener un par medible con precisión a lo largo del ensayo. Se configura la opción de tal manera que la deformación aplicada máxima permitida por el programa informático sea del 80 %. El programa de autodeformación ajusta la deformación en cada incremento de la temperatura si se garantiza aplicando el procedimiento siguiente. Si el par es inferior a 200 g-cm, la deformación se aumenta en un 25% del valor actual. Si el par es de aprox. 1200 g-cm, entonces se disminuye en un 25% del valor actual. Para los valores de par entre 200 y 1200 g-cm no se realizan cambios en la deformación cuando se incrementa la temperatura.

60 El almacenado de cizallamiento o módulo elástico (G') y el módulo de pérdida de cizallamiento (G'') los calcula el programa informático a partir de los datos del par y de la deformación. Se calcula también su cociente G''/G' , también conocido como tangente delta. La T_g del bloque central se toma como el valor máximo de tangente delta.

La temperatura de transición es la temperatura en la que G' y G'' son iguales entre sí y el segmento del bloque terminal empieza a fluir.

5 Los valores de fluencia (deformación) se evalúan midiendo la cantidad de cabo elástico del extremo libre se contrae en las condiciones de estiraje en la temperatura de uso final de 38°C (100°F) durante un período de 4 horas.

10 Se mide la longitud de un filamento (spandex o elastano) adherido en estado estirado entre dos láminas no tejidas o una lámina no tejida y una lámina polimérica ("longitud inicial"). El no tejido/lámina y los dos extremos del elastano se corta y se mide la cantidad del filamento del extremo libre resultante se contrae después de un período de 4 horas a 38°C (100°F). El porcentaje de fluencia (deformación) se calcula del modo siguiente:

$$\% \text{ de fluencia} = \frac{\text{longitud inicial} - \text{longitud final}}{\text{longitud inicial}}$$

15 Por ejemplo, si la distancia inicial entre las marcas es de 20 cm y la distancia final entre las marcas es de 15 cm, el porcentaje de deformación será del 25%. Se ensayan cinco muestras de cada estado y se promedian los resultados obtenidos para cada tira elástica y se anota el resultado.

20 Las formulaciones ensayadas y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 1. El aplicador del adhesivo que se emplea es un pulverizado Nordson Spiral. Se adhieren tres cabos de Lycra Spandex con un decitex de 620 a sustratos que contienen un no tejido de 15 g/m² y una lámina de tipo poly-film. Se emplea un modelo continuo, no arrollado, durante la aplicación del adhesivo. El nivel de adición (add-on) es de 3 mg/cm (8 mg/in) para los tres cabos.

25 Ejemplo 1

30 Con el fin de caracterizar los tipos de polímeros que pueden emplearse para la práctica de la invención se determinan el peso molecular del polímero que no tiene dos bloques y del polímero di-bloque realizando las determinaciones de peso molecular por dispersión de la luz y de peso molecular por cromatografía GPC. El siguiente procedimiento describe el proceso de caracterización.

35 Preparación de la muestra: en un vial de 4 ml se pesan 10-15 mg de polímero sólido y se les añaden 4 ml de tetrahidrofurano. En función de la naturaleza de la muestra, es posible que tenga que calentarse la mezcla a 50°C durante unos pocos minutos para facilitar la disolución. Después se filtra la solución a través de filtro de tipo jeringuilla de PTFE de 0,45 micras. Se trasvasan 2 ml de la solución filtrada a viales de 2 ml para un aparato de muestreo automático (autosampler) y se colocan en el carrusel, listos para la inyección.

40 Configuración del instrumento: el instrumento es un aparato de HPLC de tipo Alliance 2695 de Waters, cuya salida está conectada a un desgasificador un horno para columna CTO-10A de Shimadzu equipado con 3 columnas PLGel que tienen un tamaño de poro de 100Å, 500Å y un lecho mixto C y una columna de reserva. Se emplea un detector Wyatt de difusión de luz de tipo DAWN DSP y un detector RI de tipo Optilab DSP.

45 Condiciones de trabajo: la fase móvil es tetrahidrofurano a 35°C. El caudal es de 1 ml/min. El volumen inyectado de cada muestra es de 100 microlitros.

50 Análisis de los datos: se calcula el peso molecular según la cromatografía GPC relativo al poliestireno con el programa informático Empower[®] y el peso molecular absoluto se calcula con Astra. Se calcula dn/dc a partir de la superficie integrada normalizada por concentración con poliestireno como referencia. El número de ramificaciones se cuantifica con dos ensayos:

- 55 1) el cociente entre el peso molecular absoluto (copolímero no de dos bloques) el peso molecular según GPC (copolímero no de dos bloques), cuanto mayor sea el cociente, tanto mayor será la ramificación del polímero;
2) el cociente entre pico del peso molecular de copolímero no de dos bloques y el del copolímero di-bloque. El cociente indica el número de brazos de cada estructura de ramificación.

Ejemplo 2

60 Se preparan adhesivos que contienen un 13 % en peso del copolímero de bloques recogido en la tabla 1, un 7,00 % en peso del Vector 4461, un 8,25 % en peso del Plastolyn 240, un 32,50 % en peso del Eastotac H100, un 22,75 % en peso del ECR 179EX, un 16,50 % en peso del Calsol 5550 y un 0,50 % en peso de Irganox 1010. El peso molecular determinado por dispersión de la luz (PM por DL), el peso molecular por cromatografía GPC (PM por GPC), el cociente entre el PM por DL y el PM por GPC, el PM por DL del dibloque y el número de brazos de los diversos copolímero de bloques empleados en este ejemplo se recogen también en la tabla 1.

Tabla 1

formulación de adhesivo	copolímero de bloques	tipo de polímero	PM en GPC	PM en DL	PM en DL/ PM en GPC	PM de dibloque (DL)	número de brazos
muestra 1	Soloprene 9618	SBS	504569	1052000	2,085	74215	14,2
muestra 2	Kraton 1102	SBS	96500	73740	0,764	-	2*
muestra 3	Sol T 6302	SBS	114925	107500	0,935	-	2*
muestra 4	Kraton 1184	SBS	232711	280100	1,204	116100	2,41
muestra 5	MD 6460	SI/BS	137691	165850	1,205	55420	2,99
muestra 6	Kraton 1124	SIS	127674	153350	1,201	68740	2,2
muestra 7	DPX593	SIS	133303	170950	1,282	49595	3,45

* tribloque lineal

Varias propiedades de las formulaciones de adhesivo de la tabla 1 se recogen en la tabla 2.

5

Tabla 2

formulación de adhesivo	viscosidad a 163°C (325°F)	G' a 40°	pico tracción x6895 Pa (psi)	resistencia a la tracción x6895 Pa (psi)	deformación máxima	G'/ viscosidad	pico de tensión/ viscosidad
muestra 1	2190	370140	177,1	28,7	1325	1,69	8,1
muestra 2	3190	354300	208,6	25,8	1670	1,11	6,5
muestra 3	3825	337780	173,2	33,8	1700	0,88	4,5
muestra 4	10070	296460	175,3	35,9	1581	0,29	1,7
muestra 5	2525	417320	221,8	40,0	1312	1,65	8,8
muestra 6	2005	372920	186,4	44,2	1222	1,86	9,3
muestra 7	1755	279700	199,8	50,1	1208	1,59	11,4

A partir de los datos puede verse que la muestra 1, que contiene el copolímero de bloques SBS hiperramificado con un número elevado de brazos, posee propiedades, en particular una G'/viscosidad a 163°C (325°F) y un pico de tensión/viscosidad a 163°C (325°F), que asegurarían unas prestaciones más satisfactorias para las aplicaciones de adhesivos no tejidos con respecto a otros copolímeros de bloques SBS y se aproximarían a las prestaciones del SIS.

10

Ejemplo 3

Se prepara una serie de formulaciones empleando el Sol T 9618 como polímero base con diferentes sistemas de agente de pegajosidad, con el fin de generar adhesivos de pegado elástico. Las formulaciones se recogen en la tabla 3, que también incluye propiedades mecánicas clave, viscosidades y valor de fluencia (deformación) cuando se emplean como adhesivos de fijación elástica. Tal como se indica en la tabla 3, todas las formulaciones tienen valores de fluencia aceptables y una viscosidad razonablemente baja para este tipo de aplicaciones.

20

Tabla 3

composición de la formulación	1	2	3	4
Sol T 9618	18	18	18	18
Plastolyn 240	10	10	10	10
Calsol 5550	18	18	18	18
agente de pegajosidad	54	54	54	54
tipo de agentes de pegajosidad	ECR 179EX	Eastotac H 100	Scorez 5400	Sylvares XR5158
viscosidad a 325°F (cps) 163°C (mPas)	1680	1710	1665	1377
datos de tracción				
pico de tensión (psi) x6895 Pa	133,3	116,7	146,3	135,5
resistencia tracción (psi) x6895 Pa	24,5	40,5	16,7	29,7
alargamiento a la rotura (%)	1533,9	1545,6	1512,7	1597,5
datos reológicos				

ES 2 444 894 T3

composición de la formulación	1	2	3	4
Tg (grados C)	26,723	25,351	22,131	27,638
G' a 40C (dinas/cm ²) x10 ⁻⁵ N/cm ²	2,65E+05	3,67E+05	2,03E+05	2,22E+05
propiedades de fluencia				
fluencia con adición 8 mg/in (%)	26,7	19,1	22,7	33,6

Ejemplo 4

- 5 Se prepara una muestra de adhesivo (muestra A) que contiene un 16,9 % en peso de Soloprene 9618, un 2,5 % en peso de Kraton D1162BS, un 10,0 % en peso de Piccolyte HM 106, un 31,6 % en peso de Eastotac H100, un 9,0 % en peso de Eastotac H-130R, un 5,0 % en peso de ECR 179EX, un 7,6 % en peso de Plastolyn 240, un 17,4 % en peso de Calsol 5550 y un 0,50 % en peso de Irganox 1010. Se aplica la formulación a 270°F empleando un modelo espiral se pegan 3 cabos de spandex o elastano de un decitex de 620. El nivel de adición (add-on) es de 6 mg/in y 8 mg/in. Los valores de fluencia y las propiedades mecánicas de este adhesivo comparadas con el 34-897B (muestra B), un adhesivo de fijación elástica comercial (National Starch and Chemical Company) se recogen en la tabla 4.

Tabla 4

	muestra A	muestra B
viscosidad a 135°C (275°F)	6900	11900
pico resistencia tracción x6895 Pa (psi)	187,0	190,0
punto de rotura alargamiento x6895 Pa (psi)	47,1	46,0
meseta de módulo x1 0 ⁻⁵ N/cm ² (dinas/cm ²)	439060	371200
valores de fluencia (deformación)		
nivel adición (add-on) 8 mg	15,6%	15,0%
nivel adición (add-on) 6 mg	26,0%	26,0%

- 15 Tal como se indica en la tabla 4, la formulación de la muestra A proporciona propiedades mecánicas y prestaciones similares a las de adhesivos de fijación elástica de la muestra B. Sin embargo, la viscosidad de la muestra A es significativamente más baja.

- 20 En la figura 1 se presenta una comparación de las propiedades reológicas de la muestra A y la muestra B. Tal como se representa en la figura 1, las dos formulaciones tienen propiedades casi idénticas en la aplicación de uso final (40°C).

Ejemplo 5

Tabla 5

ingredientes	muestra C	muestra D	muestra E
Globalprene 166	30		
Kraton D1101		30	
Solprene 9618			30
Piccotac 7590	42	42	42
Wingtack 10	27,65	27,65	27,65
Irganox 1726	0,35	0,35	0,35
partes totales en peso	100	100	100
viscosidad 163°C (325°F)	10100 mPas (cps)		5190 mPas (cps)
viscosidad a 177°C (350°F)		23450 mPas (cps)	

- 25 Una formulación termofusible y sensible a la presión según la invención (muestra E) contiene de un 30 % de SBS hiperramificado y otros ingredientes, recogidos en la tabla 5. Con fines comparativos se incluyen otras dos

ES 2 444 894 T3

formulaciones termofusibles (muestra C y muestra D), que contienen SBS no hiperramificado y los mismos ingredientes indicados también en la tabla 5.

5 El adhesivo (muestra E) se caracteriza y se compara con la muestra C y la muestra D. La viscosidad se mide con un viscosímetro Brookfield empleando la varilla nº 27 a 163°C (325°F) y a 177°C (350°F). Se mide el punto de reblandecimiento con un aparato de punto de goteo tipo Mettler FP83 Drop Point. Se aplica un recubrimiento de cada adhesivo de 25 µm (1 milésima de pulgada) de grosor sobre un papel antiadhesivo, después se lamina y se transfiere a una lámina Mylar de 50 µm (2 milésimas de pulgada).

10 Se mide la adhesión o resistencia al pelado realizando un ensayo de pelado de 180 grados sobre un panel de acero inoxidable empleando un dinamómetro Instron. Las muestras de adhesivo de 1 milésima de pulgada y dimensiones 25x150 mm (1"x6") se acondicionan a 22°C (72°F) y un 50% de humedad relativa por lo menos durante 16 horas. Después se aplican las muestras de adhesivo sobre un panel de acero inoxidable y se laminan con un rodillo de 2,1 kg (4,5 lb). Después de acondicionar la unión pegada durante 20 minutos y 24 horas, respectivamente, se arrancan las muestras de adhesivo tirando desde 180 grados con una velocidad de tracción de 306 mm/min (12 in/min). Se registran los resultados de resistencia al pelado en forma de fuerza media en libras. Se mide la pegajosidad de bucle en un aparato llamado Loop Tack Tester sobre una plancha de acero inoxidable. Se cortan en tiras de 25x125 mm (1 x 5") las muestras de adhesivo de 25 µm (1 milésima de pulgada) y se acondicionan a 22°C (72°F) y un 50% de humedad relativa por lo menos durante 16 horas. Después se dobla la muestra de adhesivo en forma de bucle, haciendo que los dos extremos se toquen. Se montan los extremos del bucle en el Loop Tack Tester y se baja el bucle para que entre en contacto con la superficie de acero inoxidable durante un período de tiempo muy corto. Después se retira el bucle y se anota el pico de fuerza como pegajosidad del bucle, expresada en lb/pulgada².

25 En un ensayo de resistencia al cizallamiento, se cortan las muestras de adhesivo en tiras de 25x75 mm (1" x 3") y se acondicionan a 22°C (72°F) y un 50 % de humedad relativa por lo menos durante 16 horas. Se aplica una sección de 25,4x25,4 mm (1 pulgada por 1 pulgada) de la muestra de adhesivo sobre una plancha de acero inoxidable. Se cuelga verticalmente la unión pegada con un peso de 2 kg a 22°C (72°F) y un 50 % de humedad relativa. Se anota el tiempo hasta que se produce el fallo. Cuando más largo sea el tiempo, mayor será en general la resistencia al cizallamiento y mayor será la fuerza cohesiva. La SAFT es la temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento. El ensayo tiene el mismo procedimiento de preparación de la probeta de muestra y una configuración similar a la del ensayo de cizallamiento. En lugar de ensayar a 22°C (72°F), se cuelga la unión pegada dentro de un horno SAFT, en el que se va aumentando la temperatura a razón de 0,6°C (1°F) por 1 minuto. Se anota la temperatura en la que se produce el fallo de la unión pegada como temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento en °C (°F).

35 Las prestaciones dinámicas mecánicas se determinan con un aparato llamado Rheometrics Dynamic Mechanical Analyzer (modelo RDA 700) y ya se han descrito previamente. La temperatura de transición se define como la temperatura, en la que G' y G'' son iguales entre sí y el tramo del bloque terminal empieza a fluir.

40 Los resultados obtenidos en el ensayo se recogen en la tabla 6.

Tabla 6

propiedad	muestra C	muestra D	muestra E
punto de reblandecimiento °C (°F)	96 (203,9)	121 (251,6)	100 (212,2)
temp. de transición °C (°F)	83 (181,4)	107 (224,2)	92 (196,7)
SAFT °C (°F)	88 (190,1)	106 (222,6)	95 (200,2)
20 min pelado 180°, PET sobre inox x5,4 kg (lbf/in)	5,1	5,0	6,4
24 h pelado 180°, PET sobre inox x5,4 kg (lbf/in)	5,3	4,9	6,0
pegajosidad bucle, PET/inox x0,46 kg (lbs)	2,5	3,2	5,8
ensayo cizallamiento 27x10 ⁵ Pa (psi),PET/inox (h)	>410	>410	>410

45 Tal como se indica en la tabla 6, la muestra E presenta una excelente adhesión y resistencia al pelado, pegajosidad y resistencia al cizallamiento sobre un sustrato de acero inoxidable. Su resistencia al calor, anotada como punto de reblandecimiento y SAFT, es mucho mejor que la de la muestra C. La elevada temperatura de transición cuando G'=G'' confirma también las buenas prestaciones de la muestra E a temperatura elevada. Y lo que es más importante, la viscosidad de la muestra E es significativamente menor. Se espera que el adhesivo termofusible de la muestra E se muy útil en las aplicaciones de cinta o de etiqueta de resistencia elevada al calor. La muestra C tiene un punto de reblandecimiento y una resistencia al calor relativamente bajos. Sin embargo, su viscosidad es todavía considerablemente elevada si se compara con la de la muestra E.

50

La muestra D presenta buena resistencia al pelado, buena adhesión de pegajosidad y también excelente resistencia al calor. Sin embargo, su viscosidad penaliza en gran manera esta opción. Su viscosidad extremadamente alta la convierten en desfavorable para el proceso termofusible (hot melt).

5 Ejemplo 6

Tabla 7

ingredientes	muestra F	muestra G
Solprene 1205		25
Kraton D1101	6	8
Solprene 9618	27	
Wingtack 86	40,5	40,5
Wingtack 10	26	26
Irganox 1726	0,5	0,5
partes totales en peso	100	100
viscosidad 163°C (325°F)	11400 mPas (cps)	15900 mPas (cps)

10 En la tabla 7 se presenta una formulación termofusible y sensible a la presión, preparada con arreglo a la invención (muestra F). Con fines comparativos se prepara también otra formulación termofusible (muestra G), que contiene polímeros SBS no hiperramificados y los mismos ingredientes que se indican también en la tabla 7.

Se caracteriza el adhesivo (muestra F) y se compara con la muestra G. Los resultados de sus prestaciones se recogen en la tabla 8.

15

Tabla 8

propiedad	muestra F	muestra G
temp. transición °C (°F)	94 (198)	85 (185)
SAFT °C (°F)	95 (200)	77(170)
20 min pelado 180°, PET sobre inox x5,4 kg (lbf/in)	7,4	7,6
pegajosidad en bucle, PET/inox x0,46 kg (lbs)	3,7	4,4
ensayo de cizallamiento 27,5x10 ³ Pa (4 psi),PET/inox (h)	100	38

20 Tal como se desprende de la tabla 8, la muestra F demuestra tener buenas propiedades de sensibilidad a la presión, por ejemplo una gran adhesión o resistencia al pelado y una alta resistencia al cizallamiento sobre un sustrato de acero inoxidable. Su resistencia al calor, expresada como SAFT y la temperatura de transición, son mucho mejores que las de la muestra G. Y lo que es más importante, la viscosidad de la muestra F es significativamente más baja que la de la muestra G. Los resultados indican que el adhesivo termofusible de la muestra F podría ser muy útil para aplicaciones de cinta o de etiqueta de alta resistencia al calor.

25 Se pueden hacer muchas modificaciones y variaciones de esta invención dentro del alcance de la invención, que serán evidentes para los expertos. Las formas específicas de ejecución aquí descritas se facilitan a título meramente ilustrativo y la invención se limita únicamente a los términos de las reivindicaciones anexas, junto con el alcance completo de equivalentes que están comprendidos en dichas reivindicaciones.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un adhesivo termofusible que contiene un copolímero de bloques poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS) hiperramificado que tiene un porcentaje de di-bloque aprox. del 25 % al 75 % y una resina de pegajosidad, dicho SBS hiperramificado se caracteriza por tener un cociente el peso molecular por dispersión de la luz (del polímero que no es de dos bloques) y el peso molecular por GPC (del polímero que no es de dos bloques) mayor que 1,4 y por tener un cociente entre el peso molecular PM por dispersión de la luz (del polímero que no es de dos bloques) y el peso molecular PM por dispersión de la luz (del polímero di-bloque) mayor que 5, y en el que el peso molecular ponderal medio de cada brazo del copolímero de bloques SBS hiperramificado es inferior a 100.000 y el SBS hiperramificado tiene por lo menos 10 brazos.
- 10 2. El adhesivo de la reivindicación 1 que contiene además un copolímero de bloques lineal, o radial, o aleatorio.
- 15 3. El adhesivo de la reivindicación 1 ó 2, en el que el copolímero de bloques SBS hiperramificado tiene un porcentaje de di-bloque inferior al 50 %.
- 20 4. El adhesivo de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que el contenido de estireno del copolímero de bloques SBS hiperramificado se sitúa aprox. entre el 20 % en peso y el 50 % en peso.
- 25 5. El adhesivo de la reivindicación 2, en el que el copolímero de bloques lineal, radial o aleatorio se elige entre el grupo formado por el estireno-isopreno-estireno, estireno-butadieno-estireno, estireno-isobutileno-estireno, estireno-b-etileno/butileno-b-estireno, estireno-b-etileno/propileno-b-estireno, copolímero aleatorio de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos.
- 30 6. El adhesivo de la reivindicación 1 que contiene además una cera.
- 35 7. El adhesivo de la reivindicación 1 que contiene además un plastificante líquido.
8. Un artículo fabricado que contiene el adhesivo termofusible de una de las reivindicaciones de 1 a 7 y un sustrato.
9. El artículo de la reivindicación 8, en el que dicho sustrato contiene una fibra elastomérica o es un sustrato no tejido.
10. El artículo de la reivindicación 8, en el que dicho sustrato es un sustrato de embalaje o es un artículo adhesivo sensible a la presión.
11. El artículo de la reivindicación 10, que es una cinta o una etiqueta.

FIG. 1

