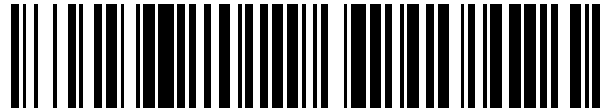


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 653**

51 Int. Cl.:

**C09J 123/08** (2006.01)

**C09J 193/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2012 E 12715265 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2694609**

54 Título: **Adhesivo fusible en caliente a base de poliolefina que contiene un plastificante sólido**

30 Prioridad:

**08.04.2011 US 201161473563 P**

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

**10.12.2015**

73 Titular/es:

**BOSTIK, INC. (100.0%)  
11320 Watertown Plank Road  
Wauwatosa, Wisconsin 53226, US**

72 Inventor/es:

**VITRANO, MICHAEL D.;  
STAFEIL, KEVIN y  
HAILEMICHAEL, TSEBAOT**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 553 653 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).

**Adhesivo fusible en caliente a base de poliolefina que contiene un plastificante sólido****DESCRIPCIÓN****5 Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a adhesivos fusibles en caliente, y más específicamente a un adhesivo fusible en caliente que está constituido por un polímero de polietileno catalizado con metaloceno, un copolímero de bloques estirénico hidrogenado, una resina adherente, y un plastificante sólido.

10 Históricamente, los formuladores de adhesivos han tenido problemas para conferir una baja viscosidad, una rápida velocidad de fraguado, una adhesión superior, y un flujo en frío y/o bloqueo reducidos a sus productos. Muchas de estas propiedades son mutuamente excluyentes al usar materias primas y técnicas de formulación convencionales. Esta invención detalla una nueva forma en la que un formulador de fusibles en caliente puede conferir una baja  
15 viscosidad, una rápida velocidad de fraguado, una adhesión superior, y un flujo en frío y/o bloqueo reducidos a sus productos sin comprometer otras propiedades.

Los adhesivos usados para laminar sustratos delgados y/o porosos tales como compuestos no entretrejidos usados en la construcción de pañales desechables no pueden presentar flujo en frío, bloqueo, o migración. Los adhesivos  
20 tradicionales basados en copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), las polialfaolefinas amorfas (APAO) y copolímeros de bloques estirénicos (SBC) usados para laminar o unir sustratos delgados y/o porosos normalmente tienen problemas para compensar la reducción del flujo en frío, migración, y/o bloqueo, mientras se incrementan las propiedades de adhesión.

Los adhesivos usados en aplicaciones en las que los sustratos se encuentran laminados, con frecuencia requieren su adhesión a una amplia variedad de características superficiales (tratamientos, contenido reciclado, porosidad). Los propios sustratos también pueden variar en sus características físicas, tales como rigidez, densidad, y  
25 composición química. Como consecuencia, se deben formular adhesivos para que superen estos obstáculos. En consecuencia, los formuladores de adhesivos evalúan continuamente materiales y estrategias de formulación para desarrollar un adhesivo con la ventana de aplicación más amplia posible. Una ventana de aplicación de un adhesivo se define como la capacidad de un adhesivo para superar las deficiencias y/o variables de fabricación de una aplicación. La presente invención detalla una nueva forma en la que un formulador de fusibles en caliente puede  
30 maximizar las propiedades beneficiosas para aplicaciones de laminación.

Históricamente, los formuladores de adhesivos han tenido que equilibrar la rápida velocidad de fraguado con la adhesión. Los adhesivos de fraguado más rápido normalmente tienen una peor adhesión. El incremento de las propiedades de adhesión de un adhesivo de baja viscosidad formulado de forma tradicional también provocará que el adhesivo presente más flujo en frío y/o bloqueo. El flujo en frío se define como la tendencia del adhesivo a fluir o  
35 "deslizarse" a baja presión a temperaturas relativamente bajas. El bloqueo se define como la adhesión no deseada de un adhesivo revestido a sustratos con el que entra en contacto durante el transporte y/o almacenamiento.

Con los años, los formuladores de adhesivos han utilizado en sus formulaciones una variedad de polímeros diferentes además de otros aditivos para obtener un equilibrio de estos atributos. Estos polímeros incluyen, pero no están limitados a, poliolefinas (polímeros a base de etileno o propileno), copolímeros de base estirénica (bloques  
45 medios tanto saturados como insaturados), poliolefinas funcionalizadas (copolímeros de etileno o propeno con monómeros que contienen oxígeno), o APAO (copolímeros de etileno, propeno, o buteno), y EVA (etileno/acetato de vinilo).

También se conoce el uso de plastificantes sólidos en adhesivos fusibles en caliente. Por ejemplo, ambas patentes de Estados Unidos 5.026.756 y 5.091.454 describen el uso de plastificantes sólidos, en particular dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol en adhesivos fusibles en caliente. Ambas se refieren al uso de plastificantes sólidos en adhesivos a base de EVA, aunque también hay un ejemplo de un producto a base de SIS y uno a base de poliamida. No se hace ninguna mención al polietileno o SEBS como bases poliméricas para adhesivos.

La patente de Estados Unidos 5.624.986, además de 5.853.864 y 5.627.229, describen el uso de plastificantes sólidos, pero todas ellas se refieren a adhesivos que fluyen en frío durante un periodo de tiempo antes de que solidifiquen. Los usos finales incluyen núcleos de alta resistencia a la humedad para pañales, adhesivos paletizados y cartones de cigarrillos. Los ejemplos incluyen polímeros de EVA, de SBC y otros, pero no mencionan polialfaolefinas catalizadas con metaloceno.

La patente de Estados Unidos 6.582.829 desvela combinaciones de etileno/alfa-olefinas y copolímeros de bloques usados en adhesivos fusibles en caliente, pero no dice nada acerca de combinaciones con plastificantes sólidos.

La patente de Estados Unidos 6.034.159 desvela un adhesivo de encuadernación fabricado a partir de un copolímero de bloques de SIS, una resina adherente, una cera sintética de alto punto de fusión, un plastificante sólido de benzoato, y hasta el 15 % de un polímero compatible que puede incluir polímeros a base de etileno.

La patente de Estados Unidos 5.747.573 desvela un fusible en caliente compuesto por una polialfaolefina amorfa, un plastificante sólido de benzoato, y un adherente.

### Sumario de la invención

5 La invención se basa en el uso de un polímero de poliolefina basado en la tecnología catalítica con metaloceno, un adherente, un copolímero de bloques estirénico, y un plastificante sólido.

10 La invención proporciona formulaciones adhesivas fusibles en caliente, preferentemente compuestas por un polímero de polietileno basado en la tecnología catalítica con metaloceno, una resina adherente, un copolímero de bloques estirénico y un plastificante sólido. Estas formulaciones proporcionan una adherencia en caliente, unas características de adhesión, una resistencia al bloqueo y/o al flujo en frío, y una velocidad de fraguado rápido superiores sobre adhesivos tradicionales de EVA, APAO y SBC. Las aplicaciones incluyen, pero no están limitadas a, batas desechables, cintas reactivas al calor, pañales, toallitas sanitarias, sellos de cajas y cartones, encuadernación de libros, montajes generales, y filtración.

15 Por consiguiente, en un aspecto, se proporciona una composición adhesiva fusible en caliente que comprende:

- 20 (a) del 20 al 60 % en peso aproximadamente de un polímero de poliolefina catalizado con metaloceno;
- (b) del 15 % al 65 % en peso aproximadamente de una resina adherente;
- (c) del 2 % al 20 % en peso aproximadamente de un copolímero de bloques estirénico; y
- (d) del 2 % al 25 % en peso aproximadamente de un plastificante sólido.

25 En otro aspecto, la poliolefina es un polímero de polietileno.

30 En otro aspecto adicional, el polímero de polietileno catalizado con metaloceno es un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. El comonómero preferentemente es 1-buteno o 1-octeno. El copolímero a base de etileno tiene un índice de fusión superior a 100 g/10 minutos, preferentemente superior a 200 g/10 minutos, y lo más preferentemente superior a 500 g/10 minutos. El copolímero a base de etileno más preferentemente se encuentra en el intervalo del 30 % aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente se encuentra presente en el intervalo de 40 % aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente.

35 En otro aspecto más, la resina adherente se selecciona entre resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas de petróleo, resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas hidrogenadas de petróleo, resinas hidrocarbonadas aromáticas hidrogenadas de petróleo, resinas hidrocarbonadas alifáticas/aromáticas derivadas del petróleo, resinas hidrocarbonadas derivadas de alifáticas/aromáticas hidrogenadas, resinas cicloalifáticas modificadas con aromáticos, resinas cicloalifáticas hidrogenadas modificadas con aromáticos, resinas de politerpeno, copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, y sus mezclas. Preferentemente, la resina adherente tiene un punto de ablandamiento igual o superior a 90 °C, y preferentemente se encuentra en el intervalo del 30 % aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente.

40 En otro aspecto adicional, el copolímero de bloques estirénico se encuentra presente en una cantidad del 2 % aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente, preferentemente del 2 % aproximadamente al 15 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente del 2 % aproximadamente al 12 % en peso aproximadamente, y se selecciona entre estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-isopreno (SI), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), estireno-etileno-propileno (SEP) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS). Preferentemente, el copolímero de bloques estirénico es SIS, SEBS, SEPS, SEP o SEEPS. Además, su contenido de estireno preferentemente es del 10 % aproximadamente al 30 % en peso aproximadamente, más preferentemente del 10 % aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente. Lo más preferentemente, el copolímero de bloques estirénico es un SEPS que tiene un contenido de estireno del 13 % en peso aproximadamente.

55 En otro aspecto adicional, el plastificante tiene un punto de ablandamiento igual o superior a 60 °C, y preferentemente se selecciona entre tribenzoato de glicerol y dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol.

Puesto que la composición adhesiva de la presente invención normalmente se usará en aplicaciones de pulverización, su viscosidad de Brookfield medida a 163 °C (325 °F) debe ser de 20.000 MPa·s (cP) o inferior, preferentemente de 15.000 MPa·s o inferior, y lo más preferentemente de 10.000 MPa·s o inferior.

### Descripción de la invención

60 Se ha descubierto que se puede incorporar una combinación de un polímero de poliolefina, preferentemente un polímero de polietileno, basado en la tecnología catalítica con metaloceno, un adherente, un copolímero de bloques estirénico, y un plastificante sólido a fórmulas de adhesivos fusibles en caliente que presentarán una velocidad de fraguado rápida, una mejor adherencia en caliente y un incremento en las características de adhesión, mientras

conservan el bloqueo y el flujo en frío.

Más recientemente, la catálisis con metalloceno se ha usado para preparar poliolefinas con propiedades adaptadas de forma más precisa. Por ejemplo, el peso molecular del polímero se puede controlar de una forma que no es posible con los viejos catalizadores de Ziegler-Natta. Los polímeros a base de etileno se pueden fabricar usando altos niveles de comonomero, tal como 1-buteno y 1-octeno, para producir polímeros con bajos niveles de cristalinidad y densidad. Estos polímeros se han usado para fabricar adhesivos fusibles en caliente con propiedades más deseables que las basadas en generaciones previas de poliolefinas. Ejemplos de estos polímeros de metalloceno incluyen los polímeros Affinity® y Engage® de Dow Chemical Company. Los polímeros y adhesivos de este tipo se describen en las patentes de Estados Unidos 6.107.430 y 6.319.979.

Los copolímeros de olefina basados en etileno y al menos una alfa-olefina son un componente del adhesivo. Estos copolímeros se fabrican mediante catálisis con metalloceno. Una realización de la invención usa dichos co- o terpolímeros a base de etileno junto con alfa-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>. Los comonomeros que además se pueden añadir al etileno son monómeros olefínicos insaturados conocidos por poderse copolimerizar con etileno.

En particular hacen referencia a alfa-olefinas C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> lineales o ramificadas, tales como buteno, hexeno, metilpenteno, octeno, compuestos cíclicos insaturados como norborneno o norbornadieno; derivados de etileno sustituidos simétrica o asimétricamente, en los que los grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> son sustituyentes adecuados; así como ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados.

El adhesivo contiene del 20 al 60 % en peso aproximadamente del polímero de poliolefina basado en metalloceno, más preferentemente del 30 % aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente del 40 % aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente. El polímero preferentemente tiene un índice de fusión relativamente alto cuando se realiza según la norma ASTM 1238 usando una temperatura de 190 °C y un peso de 2,16 kg. Preferentemente, el índice de fusión es superior a 100 g/10 minutos, más preferentemente superior a 200 g/10 minutos y lo más preferentemente superior a 500 g/10 minutos, y de hasta 2000 g/10 minutos. Dos grados de copolímeros de etileno/octeno que son particularmente útiles son Affinity GA 1900 y Affinity GA 1950, que tienen índices de fusión de 1000 g/10 minutos y 500 g/10 minutos, respectivamente. Estos polímeros están disponibles en Dow Chemical Company.

Los adhesivos de la invención contienen una resina adherente en combinación con una poliolefina termoplástica catalizada con metalloceno, un copolímero de bloques estirénico y el plastificante sólido. Las resinas adherentes se seleccionan para un grado de compatibilidad específico con el polímero y el plastificante.

Las resinas de adherencia o adherentes que se usan en los adhesivos fusibles en caliente de la presente invención son aquellas que amplían las propiedades adhesivas y mejoran su adhesión específica. Como se usa en el presente documento, el término "resina adherente" incluye:

- (a) resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas de petróleo que tienen puntos de ablandamiento de anillo y bola de entre 10 °C y 160 °C, determinado por el método ASTM E28, estas últimas resinas que son el resultado de la polimerización de monómeros constituidos principalmente por olefinas y diolefinas alifáticas y/o cicloalifáticas; también se incluyen las resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas hidrogenadas de petróleo; ejemplos de dicha resinas disponibles en el mercado basadas en una fracción de olefina C<sub>5</sub> de este tipo son la resina adherente Piccotac 95 comercializada por Hercules Corp. y Escorez 1310LC comercializada por ExxonMobil Chemical Company;
- (b) resinas hidrocarbonadas aromáticas de petróleo y sus derivados hidrogenados;
- (c) resinas hidrocarbonadas alifáticas/aromáticas derivadas de petróleo y sus derivados hidrogenados;
- (d) resinas cicloalifáticas modificadas por aromáticos y sus derivados hidrogenados;
- (e) resinas de politerpeno que tienen un punto de ablandamiento de entre 10 °C aproximadamente y 140 °C aproximadamente, estas últimas resinas de politerpeno que en general son el resultado de la polimerización de hidrocarburos de terpeno, tales como el mono-terpeno conocido como pineno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts a temperaturas moderadamente bajas; también se incluyen las resinas de politerpeno hidrogenadas; y
- (f) copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, alfa-metilestireno/terpeno y viniltolueno/terpeno.

Para algunas formulaciones pueden ser necesarias mezclas de dos o más de las resinas adherentes descritas anteriormente. A pesar de que se puede usar un intervalo del 15 % al 65 % en peso de resina adherente, la cantidad preferida se encuentra entre el 30 % aproximadamente y el 60 % en peso aproximadamente. Las resinas adherentes que son útiles para la presente invención quizás pueden incluir resinas adherentes polares; no obstante, la elección de las resinas adherentes polares disponibles está limitada en vista de que muchas de las resinas polares parecen ser solo parcialmente compatibles con los polímeros de poliolefina.

Como se ha indicado anteriormente, las resinas adherentes que son útiles dentro del ámbito de la presente invención comprenden del 15 % al 65 % en peso aproximadamente. Preferentemente, las resinas adherentes se

pueden seleccionar entre cualquiera de los tipos relativamente no polares, que están disponibles en el mercado. Las resinas preferidas incluyen resinas hidrocarbonadas alifáticas de petróleo, cuyos ejemplos se basan en olefinas C<sub>5</sub> tales como Herculac 1148 disponible en Eastman Chemical. También se prefieren las resinas C<sub>5</sub> modificadas por aromáticos, tales como Piccotac 9095 disponible en Eastman Chemical o Wingtack STS, disponible en Cray Valley Chemicals. Otras resinas preferidas son las basadas en dicitopentadieno hidrogenado (DCPD), o sus derivados modificados aromáticamente. Ejemplos de dichas resinas son Escorez 5400 y Escorez 5600, respectivamente, comercializadas por ExxonMobil Chemical Company. El punto de ablandamiento de anillo y bola, determinado mediante ASTM E-28, de la(s) resina(s) adherente(s) debe ser superior a 70 °C, preferentemente superior a 80 °C y lo más preferentemente superior a 90 °C, pero no superior a 140 °C y preferentemente no superior a 125 °C.

Un plastificante se define de forma genérica como una composición normalmente orgánica que se puede añadir a cauchos y otras resinas para mejorar su capacidad de extrusión, flexibilidad, trabajabilidad, o capacidad de estiramiento. Los plastificantes típicos en adhesivos son aceites plastificantes que son líquidos a temperatura ambiente. El plastificante usado en los adhesivos de la invención normalmente es una composición sólida a temperatura ambiente que tiene un punto de ablandamiento de anillo y bola de al menos 45 °C. Preferentemente, la composición plastificante tiene un punto de ablandamiento de anillo y bola de al menos 60 °C. El incremento en los puntos de ablandamiento (60 °C-130 °C) puede ayudar a mejorar la resistencia térmica o prevenir el fallo de unión a altas temperaturas.

El plastificante sólido sirve para mejorar la adherencia en caliente y la adhesión específica mientras incrementa la velocidad de fraguado, pero también reduce la cantidad de sensibilidad a la presión. Históricamente, se han usado plastificantes líquidos, ceras, y/u otros diluyentes para modificar la adherencia en caliente, las propiedades de adhesión y la viscosidad, pero el plastificante líquido incrementa la sensibilidad a la presión y hace que el adhesivo se ablande, lo que a su vez incrementa el bloqueo y la transferencia.

Una clase útil de plastificantes usados en la invención comprende un éster cicloalifático o aromático de un ácido bencenodicarboxílico. Dichos plastificantes se preparan formando un éster a partir de un alcohol cicloalifático o aromático tal como ciclohexanol, fenol, naftol, u otros compuestos monohidroxi alcohólicos que tienen entre 5 y 12 átomos de carbono. Los compuestos de éster se forman a partir de compuestos de ácidos dicarboxílicos, normalmente ácidos ftálicos. Los ácidos ftálicos que se pueden usar en los plastificantes son los ácidos 1,2-bencenodicarboxílicos, ácido 1,3-bencenodicarboxílico (ácido isoftálico), o ácido 1,4-bencenodicarboxílico (ácido tereftálico). Los plastificantes preferidos de esta clase comprenden ftalato de dicitlohexilo y ftalato de difenilo. Más preferentemente se usa ortoftalato de dicitlohexilo.

Una segunda clase de plastificantes útiles comprende un éster de ácido carboxílico aromático de un alcohol polifuncional cicloalifático que tiene de 2 a 10 grupos hidroxilo. Ejemplos específicos de compuestos hidroxilo preferidos incluyen 1,4-ciclohexanodimetanol, y otros compuestos hidroxílicos polifuncionales cicloalifáticos útiles. Los ácidos carboxílicos aromáticos que se pueden usar con los alcoholes polifuncionales cicloalifáticos para formar esta clase de compuestos plastificantes de éster de la invención normalmente tienen al menos un grupo aromático y al menos una función carboxilo. Los ácidos representativos incluyen ácido benzoico, ácido naftanoico, y ácido 4-metilbenzoico.

El plastificante más preferido es un sólido con un punto de ablandamiento de anillo y bola por encima de 60 °C aproximadamente y que pertenece a la clase de plastificantes denominada benzoatos. Ejemplos específicos incluyen tribenzoato de glicerol con un punto de ablandamiento de 71 °C y compuestos de dibenzoato de ciclohexanodimetanol. Se ejemplifica un dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol y tiene un punto de ablandamiento de 118 °C. Está disponible en Eastman Chemical con el nombre Benzoflex 352.

Se conocen otros plastificantes sólidos y se pueden usar en las formulaciones de la presente invención. Estos incluyen benzoato de sacarosa y benzoato de glicerol, entre otros. No obstante, se desea que el plastificante sólido tenga un punto de ablandamiento superior a 60 °C.

La cantidad del plastificante sólido puede variar enormemente de tan solo el 2 % aproximadamente hasta el 25 %, preferentemente del 2 % aproximadamente al 20 % aproximadamente, y lo más preferentemente del 2 % aproximadamente al 15 % en peso aproximadamente.

Se puede usar cualquier tipo de copolímero de bloques elastomérico en una fórmula adhesiva fusible en caliente de acuerdo con la presente invención, y se puede incorporar a la composición en cantidades del 2 % aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente, preferentemente del 2 % aproximadamente al 15 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente del 2 % aproximadamente al 12 % en peso aproximadamente. Entre los copolímeros de bloques elastoméricos útiles se encuentran aquellos que tienen una estructura A-B, A-B-A, A-(B-A)<sub>n</sub>-B, o (A-B)<sub>n</sub>-Y en la que A comprende un bloque aromático de polivinilo que tiene una T<sub>g</sub> superior a 80 °C, B comprende un bloque medio de caucho que tiene una T<sub>g</sub> inferior a -10 °C, Y comprende un compuesto multivalente, y n es un número entero de al menos 3.

Ejemplos de estos últimos copolímeros de bloques usados de forma convencional en composiciones adhesivas fusibles en caliente son copolímeros de bloques estirénicos (SBC) e incluyen estireno-butadieno (SB), estireno-

butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-isopreno (SI), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) y estireno-etileno-propileno (SEP) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS) o SIBS hidrogenado. Aunque el contenido total de estireno de los polímeros puede ser de hasta el 51 % en peso del polímero, y puesto que los polímeros pueden tener más de dos bloques A para un rendimiento óptimo, el total del bloque A debe ser inferior o igual al 45 % en peso de los polímeros, y, lo más preferentemente, es inferior o igual al 35 % en peso del polímero. En un copolímero de SBS (estireno-butadieno-estireno), el peso molecular preferido es de 50.000 a 120.000 aproximadamente, y el contenido preferido de estireno es del 20 al 45 % aproximadamente. En un copolímero de SIS (estireno-isopreno-estireno), el peso molecular preferido es de 100.000 a 200.000 aproximadamente y el contenido preferido de estireno es del 14-35 % en peso aproximadamente. La hidrogenación de los bloques intermedios de butadieno produce bloques intermedios de caucho que normalmente se convierten en bloques intermedios de etileno-butileno y se denominan polímero de SEBS. Los polímeros más preferidos son copolímeros de bloques de SIS, SEBS y SEPS y SEEPS que contienen menos del 30 % de estireno. Se prefiere en particular el polímero de SEBS denominado Kraton 1657 que se puede obtener en Kraton Performance Polymers Limited. Se trata de un copolímero de bloques de SEBS con un contenido de estireno del 12 % en peso y una viscosidad en solución (20 % en peso en tolueno) de 1500 MPa·s a 25 °C.

Dichos copolímeros de bloques están disponibles, por ejemplo, en Kraton Polymers, Polimeri Europa, Total Petrochemicals, Dexco, y Kuraray.

Aunque los ejemplos ilustran un adhesivo fusible en caliente constituido por un polímero de polietileno basado en la tecnología catalítica con metaloceno, una resina adherente, un copolímero de bloques estirénico y un plastificante sólido, se ha comprobado que también se pueden usar otros polímeros suplementarios para proporcionar funcionalidades deseadas específicas, incluyendo pero no limitado a, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de propileno/etileno, copolímeros de etileno/alfa-olefina, copolímeros de etileno/acrilato de n-butilo, etc.

Los fusibles en caliente de la presente invención también pueden contener cantidades relativamente pequeñas de otros agentes adyuvantes tales como aceites plastificantes, ceras u otros aditivos siempre que no perjudiquen al comportamiento del adhesivo, por ejemplo, no incrementen la adherencia en un grado apreciable. Si se encuentran presentes, la cantidad de dichos agentes adyuvantes en general estará por debajo del 10 % de peso.

Un aceite plastificante adecuado como agente adyuvante se puede seleccionar entre los aceites habituales, tal como aceite mineral, y polibuteno.

También se pueden usar ceras como agente adyuvante en la composición adhesiva, y se usan para reducir la viscosidad en estado fundido de los adhesivos de construcción de fusibles en caliente sin reducir apreciablemente sus características de unión adhesiva. Estas ceras también se usan para reducir el tiempo abierto de la composición sin afectar al comportamiento de temperatura.

El componente de material ceroso del adhesivo es opcional, pero cuando se incluye puede comprender hasta el 10 % en peso, preferentemente únicamente hasta el 5 % en peso, de la composición adhesiva.

Entre los materiales de cera útiles se encuentran:

- (1) Polietileno de bajo peso molecular, es decir, de 100-6000 g/mol, que tiene un valor de dureza, como se determina mediante el método de ASTM D-1321, de entre 0,1 y 120 aproximadamente y puntos de ablandamiento ASTM de entre 66 °C y 120 °C aproximadamente.
- (2) Ceras de petróleo tales como cera de parafina que tiene un punto de ablandamiento de entre 54 °C y 77 °C y cera microcristalina que tiene un punto de ablandamiento de entre 57 °C y 93 °C, estos últimos puntos de ablandamiento que se determinan mediante el método ASTM D127-60;
- (3) Ceras a base de propileno catalizado con metaloceno como las comercializadas por Clariant con el nombre comercial "Licocene";
- (4) Cera catalizada con metaloceno o cera catalizada en un solo sitio como por ejemplo las descritas en las patentes de Estados Unidos 4.914.253, 6.319.979 o WO 97/33921 o WO 98/03603;
- (5) Ceras sintéticas fabricadas mediante la polimerización de monóxido de carbono e hidrógeno tal como cera de Fisher-Tropsch; y
- (6) Ceras de poliolefina. Como se usa en el presente documento, el término "cera de poliolefina" se refiere a aquellas entidades poliméricas o de cadena larga de unidades monoméricas olefínicas. Estos materiales se encuentran disponibles en el mercado en Eastman Chemical Co. con el nombre comercial "Epolene". Los materiales preferidos para su uso en las composiciones de la presente invención tienen un punto de ablandamiento de anillo y bola de 200°F (93 °C) a 350°F (177 °C).

Como es comprensible, cada una de estas ceras es sólida a temperatura ambiente. También se ha comprobado que son útiles otras sustancias útiles que incluyen grasas y aceites hidrogenados de animales, de pescado y vegetales tales como sebo, manteca de cerdo, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino hidrogenados, etc., y que son sólidas a temperatura ambiente por estar hidrogenadas, con respecto a su funcionamiento como

equivalente a un material de cera. Estos materiales hidrogenados con frecuencia se denominan en la industria de los adhesivos como "ceras animales o vegetales".

5 Los adhesivos normalmente también incluyen un estabilizante o antioxidante. Los esterilizantes que son útiles en las composiciones adhesivas fusibles en caliente de la presente invención se incorporan para ayudar a proteger los polímeros indicados anteriormente, y así al sistema adhesivo total, de los efectos de la degradación térmica y oxidativa que normalmente se produce durante la fabricación y aplicación del adhesivo así como durante la exposición ordinaria del producto final al entorno. Dicha degradación normalmente se manifiesta por un deterioro en el aspecto, las propiedades físicas y las características de comportamiento del adhesivo. Un antioxidante particularmente preferido es Irganox 1010, un tetraquis(metileno(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamato))metano  
10 fabricado por BASF, entre otros.

Los adhesivos de la invención se prepararon usando el siguiente procedimiento:

15 La composición adhesiva útil en el método de la presente invención se puede producir usando cualquiera de las técnicas conocidas en la materia. Un ejemplo representativo del procedimiento supone la colocación de todas las sustancias líquidas en una caldera de mezcla con camisa y preferentemente en un mezclador resistente con camisa de tipo Baker-Perkins o Day y que está equipado con rotores, y a continuación el incremento de la temperatura de esta mezcla en el intervalo de 120 °C a 177 °C. A continuación se añaden las resinas adherente sólidas y los otros  
20 aditivos y se funden para formar una mezcla homogénea. Por último, se añade el polímero y se mezcla hasta que se homogeniza completamente. Se debe entender que la temperatura precisa a usar en esta etapa depende del punto de fusión de los ingredientes particulares y de la viscosidad del adhesivo final. La composición adhesiva resultante se agita hasta que los polímeros se disuelvan completamente. A continuación se aplica vacío para eliminar todo el aire atrapado.

25 Se usaron los siguientes materiales:

Escorez 5600 es una resina hidrocarbonada cicloalifática modificada por aromáticos hidrogenados con un punto de ablandamiento de 100 °C. Se encuentra disponible en ExxonMobil Chemical.

30 Kaydol es un aceite mineral blanco disponible en Sonnebom, Inc.

Irganox 1010 es un antioxidante fenólico impedido. Está disponible en Ciba Specialty Chemicals.

35 Affinity GA 1950 es un copolímero de etileno catalizado con metaloceno/octeno con un índice de fusión de 500 gramos/10 minutos usando la norma ASTM D-1238 a 190 °C/2,16 kg. La densidad es de 0,874 g/cc y el nivel de cristalinidad es del 18,3 por ciento. Está disponible en Dow Chemical Co.

40 Affinity GA 1900 es un copolímero de etileno catalizado con metaloceno/octeno con un índice de fusión de 1000 gramos/10 minutos usando la norma ASTM D-1238 a 190 °C/2,16 kg. La densidad es de 0,870 g/cc con un nivel de cristalinidad del 15,8 por ciento. Está disponible en Dow Chemical Co.

45 Ateva 2842A es un copolímero de etileno y acetato de vinilo con un índice de fusión de 400 y un contenido de acetato de vinilo del 28 por ciento. Está disponible en Celanese Corporation.

Benzoflex 352 es un plastificante sólido tal como se ha descrito anteriormente con un punto de ablandamiento de 118 °C y está disponible en Eastman Chemical.

50 Kraton D1193 es un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno que contiene el 24 % de estireno y el 20 por ciento de dibloques. Está disponible en Kraton Performance Polymers.

Kraton 1657 es un copolímero de bloques de SEBS que contiene el 13 por ciento de estireno y el 30 por ciento de dibloques. Está disponible en Kraton Performance Polymers.

55 Kraton D1161 es un copolímero de bloques de SIS con un contenido de estireno del 15 por ciento y un contenido de dibloque del 19 por ciento. Está disponible en Kraton Performance Polymers.

R7352 es una cera parafínica con un punto de ablandamiento de 66 °C (150 °F) y está disponible en Sasol Wax Americas.

60 Sylvalite 100 es un éster de colofonia de resina líquida con un punto de ablandamiento de 100 °C y está disponible en Arizona Chemical.

Calsol 5550 es un aceite de procesos nafténicos disponible en Calumet Specialty Products.

65 Piccotac 9095 es una resina hidrocarbonada modificada por aromáticos con un punto de ablandamiento de 95 °C.

Se puede obtener en Eastman Chemical Co.

Vestoplast 708 es una polialfaolefina amorfa disponible en Evonik Industries. Tiene una viscosidad a 190 °C de 8000 MPa·s aproximadamente y un punto de ablandamiento de anillo y bola de 106 °C.

5 Eastoflex E1060 es una polialfaolefina a base de propileno. Tiene una viscosidad de 6000 MPa·s a 190 °C y un punto de ablandamiento de anillo y bola de 135 °C. Está disponible en Eastman Chemicals.

10 Escorex 2596 es una resina hidrocarbonada alifática modificada por aromáticos con un punto de ablandamiento de 96 °C. Está disponible en ExxonMobil Chemical Co.

Sukarez SU-400 es una resina aromática hidrogenada/C<sub>5</sub>/hidrocarbonada cíclica con un punto de ablandamiento de 100 °C. Está disponible en Kolon Industries, Inc.

15 Sukarez SU-210 es una resina aromática hidrogenada/C<sub>5</sub>/hidrocarbonada cíclica con un punto de ablandamiento de 110 °C. Se puede obtener en Kolon Industries, Inc.

Zonatac 105 es una resina de terpeno estirenado con un punto de ablandamiento de 105 °C disponible en Arizona Chemical Co.

20 Elvax 150 es un copolímero de etileno/acetato de vinilo fabricado por DuPont. Tiene un contenido de acetato de vinilo del 33 por ciento y un índice de fluidez de 43 gramos/10 minutos utilizando la norma ASTM D-1238 a 190 °C/2,16 kg.

25 TRSR TPE4202 es un copolímero lineal de bloque de SBS con el 40 por ciento de estireno esencialmente sin dibloques. Está fabricado por TSRC Corporation.

Para determinar la viscosidad, el punto de ablandamiento, la resistencia a la exfoliación y el flujo en frío se llevaron a cabo los siguientes ensayos sobre los adhesivos.

30 Los adhesivos fusibles en caliente resultantes a continuación se pueden aplicar a sustratos usando una variedad de técnicas de aplicación. Los ejemplos incluyen una pistola de pegamento fusible en caliente, revestimiento con ranura de matriz fusible en caliente, revestimiento con rueda fusible en caliente, revestimiento con rodillo fusible en caliente, revestimiento por soplado en caliente, pulverización en espiral, y similares. En una realización preferida, el adhesivo fusible en caliente se pulveriza sobre un sustrato usando un pulverizador en espiral, que es una técnica preferida para producir un diseño filiforme en espiral para la unión y construcción elásticas en la fabricación de pañales. En un ejemplo, un dispositivo de recubrimiento fusible en caliente se equipa con un troquel de revestimiento de disco que tiene una punta inyectora en el centro. La punta está rodeada con una serie de orificios inclinados para permitir el paso de chorros de aire caliente. El adhesivo fusible en caliente se bombea fuera del inyector en forma de filamento fino. A continuación el filamento se hace girar mediante los inyectores de aire caliente a alta velocidad que salen de los orificios, produciendo así un diseño helicoidal a partir de una única hebra de adhesivo que se transporta hacia el sustrato. El objetivo de la presente invención no es proporcionar una descripción completa de las técnicas de pulverización y estos detalles se pueden encontrar en la bibliografía.

45 Para la presente invención, los métodos de aplicación preferidos del adhesivo serían la aplicación por pulverización, lo más preferentemente asistida por aire. Entre estas técnicas, la más habitual es la pulverización en espiral (Controlled Fiberization™ de Nordson), Summit™ de Nordson, Surewrap™ de Nordson, Omega™ de ITW y diversos procesos de soplado en estado fundido. Para la presente invención, la temperatura a la cual se debe aplicar el adhesivo fusible en caliente debe estar por debajo de 170 °C, de manera que los sustratos sensibles al calor no resulten dañados. Preferentemente, esa temperatura debe ser igual o inferior a 160 °C, lo más preferentemente inferior a 150 °C.

55 La composición adhesiva de la presente invención se puede usar en una serie de aplicaciones tales como, por ejemplo, artículos higiénicos no entretelados desechables, conversión de papel, envases flexibles, trabajo de madera, sellado de cartones y cajas, etiquetado y otras aplicaciones de montaje. Particularmente, las aplicaciones preferidas incluyen la construcción de pañales desechables y compresas higiénicas femeninas, uniones para pañales y elásticos para incontinencia breve en adulto, estabilización del núcleo de pañales y compresas, laminación posterior de pañales, conversión de materiales de filtros industriales, batas quirúrgicas y apósitos quirúrgicos, etc. Los adhesivos de la presente invención son adecuados en particular como unión elástica y/o adhesivos de construcción para su uso en pañales desechables, pantalones de entrenamiento y productos para la incontinencia en adultos.

### Caracterización instrumental

65 El análisis reológico de las nuevas formulaciones adhesivas descritas en esta invención muestra un rápido incremento de G' (módulo de almacenamiento) entre 30 °C y 70 °C. Este rápido incremento de G' es característico de una velocidad de fraguado rápida. Este incremento en el módulo es superior a dos órdenes de magnitud.



La viscosidad de Brookfield se sometió a ensayo de acuerdo con el método ASTM D-3236 a 177 °C (350 °F), y se presenta en MPa·s (cP).

Ensayo de la etapa de temperatura dinámica

5 La reología de un adhesivo fusible en caliente específico se puede determinar usando un reómetro de TA Instruments, tal como el modelo Ares 3. Para los adhesivos enumerados en las tablas siguientes, se usó un procedimiento escalonado de temperatura para determinar el módulo de almacenamiento,  $G^1$ , a diversas temperaturas así como la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . El instrumento se ajustó a una frecuencia de 10 radianes por segundo y la temperatura se modificó entre +140 °C y -40 °C. Las placas paralelas usadas tenían un diámetro de 25 mm y una separación de 1,6 mm. Se obtuvieron los valores del módulo para 70 °C y 30 °C usando esta metodología de ensayo.

15 En general, los adhesivos fusibles en caliente tales como los descritos en esta solicitud, se vuelven no adherentes cuando el módulo de almacenamiento ( $G^1$ ) a 30 °C es superior a 1 bar.

### **Evaluación del rendimiento**

20 Las evaluaciones de la unión de las nuevas formulaciones adhesivas descritas en esta invención muestran un comportamiento superior sobre adhesivos tradicionales de EVA, APAO y SBC. Los valores de desprendimiento usando las nuevas formulaciones adhesivas descritas en esta invención muestran un incremento en la resistencia. Este incremento en la resistencia a la exfoliación no se obtiene a expensas de incrementar el bloqueo y/o flujo en frío como se observa con los adhesivos de EVA, APAO y SBC formulados de forma tradicional.

25 La retención de la resistencia a la exfoliación a temperaturas elevadas de las novedosas formulaciones de adhesivo descritas en la presente invención está muy aumentada en comparación con los adhesivos de EVA, APAO y SBC formulados de forma tradicional.

### **Ejemplo 1**

30 La invención proporciona una composición adhesiva fusible en caliente, que comprende una mezcla de los siguientes componentes para su uso en una aplicación de laminación de un sustrato no entretelado de polipropileno. La Tabla 1 muestra una serie de ejemplos de la técnica anterior comparados con un polímero de polietileno basado en la tecnología catalítica con metaloceno, un adherente, un copolímero de bloques estirénico, y un plastificante sólido.

40

45

50

55

60

65

Tabla 1				
Uso final	Laminación de sustrato no entretejido de polipropileno			
Materia prima	Composición de materia prima	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de patente 1
5	R7352	150 mp cera de parafina	12 %	
	Sylvalite 100	100 mp éster de colofonia	42 %	57 %
10	Ateva 2842A	28VA/42 MI	46 %	
		EVA		
	Kaydol	Aceite mineral	23 %	
	Kraton D I 193	Polímero de SIS	20 %	
15	Benzoflex 352	Plastificante sólido		7 %
	Escorez 5600	Resina hidrogenada		45 %
	Affinity GA 1900	Polímero de metaloceno		43 %
	Kraton G 1657	Copolímero de bloques estirénico hidrogenado		5 %
20				
	Velocidad de fraguado	Rápida	Media	Rápida
25	Viscosidad de Brookfield a 163 °C	2000 MPa·s	1300 MPa·s	3500 MPa·s
	Flujo en frío/bloqueo	Bueno	Malo	Excelente
30	Adhesión	Mala	Buena	Buena
	G <sup>1</sup> a 70 °C	N/D	26,195 mbar	4750 μbar
	G <sup>1</sup> a 30 °C	N/D	146,700 mbar	3,2 bar
	G <sup>1</sup> a 30 °C G <sup>1</sup> a 70 °C	N/D	5,6	673

35 El Ejemplo comparativo 1 de la Tabla 1 ilustra una composición a base de EVA que, a pesar de que era relativamente no adherente cuando estaba fría, no se pulverizaba bien y presentaba una mala adhesión.

El Ejemplo comparativo 2 de la Tabla 1 ilustra una composición a base de SIS que, a pesar de que se pulverizaba bien y presentaba una adhesión adecuada, era muy adherente cuando estaba fría y presentaba una transferencia y un bloqueo significativos.

El Ejemplo de patente 1 de la Tabla 1 ilustra una composición a base de polietileno de acuerdo con la presente invención que no solo se pulverizaba bien y era no adherente cuando estaba fría, sino que además no presentaba problemas de transferencia o bloqueo.

45 **Ejemplo 2**

La invención proporciona una composición adhesiva fusible en caliente, que comprende una mezcla de los siguientes componentes para su uso como adhesivo de construcción para el aislamiento de revestimientos de tubería. La Tabla 2 muestra una serie de ejemplos de la técnica anterior comparados con un polímero de polietileno basado en la tecnología catalítica con metaloceno, un adherente, un copolímero de bloques estirénico y un plastificante sólido.

55

60

65

Tabla 2				
Uso final				
Construcción para el aislamiento de revestimientos de tubería				
Materia prima	Composición de materia prima	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de patente 1
Calsol 5550	Aceite mineral	10 %		
Piccotac 9095	C <sub>5</sub> aromático modificado	50 %		
Vestoplast 708	Terpolímero de propileno, 1-buteno y etileno	20 %		
Eastoflex E1060	Poliolefina amorfa	20 %		
Calsol 5550	Aceite mineral		20 %	
Kraton D1161	Polímero de SIS		20 %	
Escorez 2596	Resina alifática aromática modificada		60 %	
Benzoflex 352	Plastificante sólido			5 %
Sukarez SU-400	Resina hidrogenada			50 %
Affinity GA 1950	Polímero de metaloceno			40 %
Kraton G 1657	Copolímero de bloques estirénico hidrogenado			5 %
Velocidad de fraguado		Lenta	Media	Rápida
Viscosidad de Brookfield a 325°F		1350 MPa·s	2400 MPa·s	8000 MPa·s
Flujo en frío/bloqueo		Media	Malo	Excelente
Adhesión		Buena	Buena	Buena
G <sup>1</sup> a 70 °C		9100 μbar	72,400 mbar	N/D
G <sup>1</sup> a 30 °C		730 bar	190 bar	N/D
G <sup>1</sup> a 30 °C				
G <sup>1</sup> a 70 °C		80,2	2,6	N/D

El Ejemplo comparativo 1 de la Tabla 2 ilustra un adhesivo a base de APAO, a pesar de que se pulverizaba bien y tenía una adhesión adecuada, era muy adherente cuando estaba frío y presentaba una transferencia y un bloqueo no deseables.

El Ejemplo comparativo 2 de la Tabla 2 ilustra un adhesivo a base de SIS que, a pesar de que se pulverizaba bien y presentaba una adhesión adecuada, era muy adherente cuando estaba frío y presentaba una transferencia y un bloqueo significativos.

El Ejemplo de patente 1 de la Tabla 2 ilustra una composición a base de polietileno de acuerdo con la presente invención que no solo se pulverizaba bien y era no adherente cuando estaba fría, sino que además no presentaba problemas de transferencia o bloqueo.

### 50 **Ejemplo 3**

La invención proporciona una composición adhesiva fusible en caliente, que comprende una mezcla de los siguientes componentes para su uso como adhesivo para la adhesión de un material granular a un sustrato de PE/PP. La Tabla 3 muestra una serie de ejemplos de la técnica anterior comparados con un polímero de polietileno basado en la tecnología catalítica con metaloceno, un adherente, un copolímero de bloques estirénico y un plastificante sólido.

60

65

Tabla 3				
Uso final	Adhesión de un material granular a una lámina de PE/PP			
Materia prima	Composición de materia prima	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de patente 1
5	Kaydol	Aceite mineral	12 %	
	Zonatac 105	Terpeno estirenado	25 %	14 %
	Piccotac 9095	C <sub>5</sub> aromático modificado	25 %	
10	Elvax 150	28VA/150 MI EVA	38 %	
	Calsol 5550	Aceite mineral		23 %
	Sucorez SU210	Resina hidrogenada		43 %
	TRSR TPE4202	SBS polímero		20 %
15	Benzoflex 352	Plastificante sólido		5 %
	Escorez 5600	Resina hidrogenada		50 %
	Affinity GA 1900	Polímero de metaloceno		37 %
20	Kraton G 1657	Copolímero de bloques estirénico hidrogenado		8 %
	Velocidad de fraguado	Lenta	Media	Rápida
	Viscosidad	Baja	Baja	Baja
25	Flujo en frío/bloqueo	Malo	Malo	Excelente
	Adhesión	Buena	Buena	Buena
	G <sup>1</sup> a 70 °C	21,930 mbar	107,960 mbar	N/D
	G <sup>1</sup> a 30 °C	1,6 bar	378,940 mbar	N/D
30	G <sup>1</sup> a 30 °C	72,5	3,5	N/D
	G <sup>1</sup> a 70 °C			

El Ejemplo comparativo 1 de la Tabla 3 ilustra una composición a base de EVA que, a pesar de que se pulverizaba bien y presentaba una adhesión adecuada, era muy adherente cuando estaba fría y presentaba una transferencia y un bloqueo significativos.

El Ejemplo comparativo 2 de la Tabla 3 ilustra una composición a base de SBS que, a pesar de que se pulverizaba bien y presentaba una adhesión adecuada, era muy adherente cuando estaba fría y presentaba una transferencia y un bloqueo significativos.

El Ejemplo de patente 1 de la Tabla 3 ilustra una composición a base de polietileno de acuerdo con la presente invención que no solo se pulverizaba bien y era no adherente cuando estaba fría, sino que además no presentaba problemas de transferencia o bloqueo.

Como se puede observar de los datos anteriores en las Tablas 1-3, la relación del módulo de almacenamiento G<sup>1</sup> a 30 °C al módulo de almacenamiento G<sup>1</sup> a 70 °C debe ser igual o superior a 100, más preferentemente igual o superior a 200, y lo más preferentemente igual o superior a 500. Además, el módulo de almacenamiento G<sup>1</sup> a 30 °C debe ser superior a 1 bar para garantizar que el adhesivo no sea sensible a la presión.

**Reivindicaciones**

1. Una composición adhesiva fusible en caliente que comprende:
  - 5 (a) del 20 % al 60 % en peso de un polímero de poliolefina catalizado con metaloceno;
  - (b) del 15 % al 65 % en peso de una resina adherente;
  - (c) del 2 % al 20 % en peso de un copolímero de bloques estirénico; y
  - (d) del 2 % al 25 % en peso de un plastificante sólido.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho polímero de poliolefina es un polímero de polietileno.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho polímero de polietileno es un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>.
- 15 4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho comonómero es 1-buteno o 1-octeno.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en la que dicho copolímero tiene un índice de fusión superior a 100 g/10 min, preferentemente superior a 200 g/10 min y lo más preferentemente superior a 500 g/10 min.
- 20 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 que comprende del 30 % al 60 % y preferentemente del 40 % al 60 % en peso de dicho polímero de polietileno.
- 25 7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que dicha resina adherente se selecciona del grupo constituido por resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas de petróleo, resinas hidrocarbonadas alifáticas y cicloalifáticas hidrogenadas de petróleo, resinas hidrocarbonadas aromáticas hidrogenadas de petróleo, resinas hidrocarbonadas alifáticas/aromáticas derivadas del petróleo, resinas hidrocarbonadas derivadas de alifáticas/aromáticas hidrogenadas, resinas cicloalifáticas modificadas con aromáticos, resinas cicloalifáticas hidrogenadas modificadas con aromáticos, resinas de politerpeno, copolímeros y terpolímeros de terpenos naturales, y sus mezclas.
- 30 8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que dicho copolímero de bloques estirénico se selecciona del grupo constituido por estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-isopreno (SI), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno-butileno (SEB), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS), estireno-etileno-propileno (SEP) y estireno-etileno-etileno-propileno-estireno (SEEPS).
- 35 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que dicho copolímero de bloques estirénico tiene un contenido de estireno del 10 % al 30 % en peso, preferentemente del 10 % al 20 % en peso, y lo más preferentemente del 13 % en peso.
- 40 10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que:
  - 45 – dicho plastificante sólido tiene un punto de ablandamiento igual o superior a 60 °C; y/o
  - dicha resina adherente tiene un punto de ablandamiento igual o superior a 90 °C.
11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que dicho plastificante sólido se selecciona del grupo constituido por tribenzoato de glicerol y dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 50 12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende del 2 % al 20 % en peso y preferentemente del 2 % al 15 % en peso de dicho plastificante sólido.
13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una viscosidad de 20.000 MPa·s o inferior, preferentemente de 15.000 MPa·s o inferior, y lo más preferentemente de 10.000 MPa·s o inferior.
- 55 14. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende del 2 % al 15 % en peso, y preferentemente del 2 % al 12 % en peso de dicho copolímero de bloques estirénico.
- 60 15. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene:
  - un módulo de almacenamiento G<sup>1</sup> a 30 °C de al menos 1 bar; y/o
  - una relación de módulo de almacenamiento G<sup>1</sup> a 30 °C a módulo de almacenamiento G<sup>1</sup> a 70 °C igual o superior a 100, preferentemente igual o superior a 200 y lo más preferentemente igual o superior a 500.
- 65