

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 109**

51 Int. Cl.:

B32B 37/12 (2006.01)

C09J 123/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2012 PCT/US2012/030313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012 WO12129489**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012 E 12760600 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2688967**

54 Título: **Adhesivo de laminación de película estirable**

30 Prioridad:

24.03.2011 US 201161467059 P

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

08.11.2018

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

DEJESUS, M., CRISTINA B.;

HU, YUHONG y

XENIDOU, MARIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 689 109 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivo de laminación de película estirable

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a adhesivos de laminación de película estirable que comprenden

- 10 a) copolímero de poliolefina catalizado por metalocenos que tiene una densidad mayor o igual a 0,870 g/cm³ y un punto de fusión máximo superior a 100 °C y en donde el copolímero es un comonomero de etileno-octeno;
 b) un plastificante que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol; y
 c) un agente adherente con un punto de reblandecimiento superior a 110 °C;

15 en donde el adhesivo está esencialmente libre de plastificantes con un peso molecular inferior a 1000 g/mol.

Más particularmente, la invención se refiere a adhesivos que presentan propiedades viscoelásticas deseables y que son adecuados para unir fijaciones elásticas en la fabricación de artículos desechables, tales como prendas de cuidado personal.

20 Antecedentes de la invención

Los adhesivos de laminación de película estirable se aplican a sustratos y se usan ampliamente para varias aplicaciones comerciales e industriales, tales como productos no tejidos, particularmente para prendas de cuidado personal. En general, una prenda personal tiene varios adhesivos porque las distintas partes de la prenda requieren una funcionalidad diferente: los adhesivos de núcleo añaden resistencia a la almohadilla del pañal cuando está mojada; los adhesivos de construcción unen la lámina posterior impermeable a las almohadillas absorbentes no tejidas; y los adhesivos elastoméricos se unen a las láminas del panel para las piernas, la cintura y laterales. Estas diferentes partes de la prenda requieren distintos tipos de adhesión y elasticidad. Por ejemplo, los paneles laterales de la prenda requieren gran elasticidad unidireccional. Como los paneles laterales tienen grandes áreas superficiales, los adhesivos para el panel requieren también una buena adhesión y resistencia a la deformación de la forma bajo tensión.

35 Para formar el panel lateral de una prenda de cuidado personal, el elástico sobre el panel se estira antes o después del contacto con un sustrato de poliolefina con un adhesivo elastomérico termofusible. Preferentemente, el adhesivo debe presentar gran resistencia a la fluencia: no moverse sustancialmente bajo una tensión fija. Además, el adhesivo debe tener buena cohesión evitando cualquier desprendimiento desde su lugar de aplicación.

Muchos adhesivos elastoméricos disponibles en el comercio están basados en copolímeros en bloque de estireno. Los adhesivos hechos a partir de dichos copolímeros en bloque están disponibles fácilmente y se describen en la técnica, por ejemplo, los documentos US 7.015.155 y US 2005/0181207. Los bloques duros de estireno se anclan al sustrato y mantienen su forma, permitiendo una buena elasticidad. Las prendas de cuidado personal se almacenan comúnmente en vagones calientes durante su almacenamiento y transporte. Sin embargo, la elasticidad de los paneles se ve afectada negativamente cuando envejecen a temperaturas elevadas. Otro inconveniente de los adhesivos elastoméricos basados en estireno es el coste elevado de la materia prima y los suministros limitados.

45 Se han realizado esfuerzos para reducir la cantidad de copolímeros en bloque de estireno en los adhesivos elastoméricos. Sin embargo, dichos adhesivos requieren grandes cantidades de agentes adherentes y/o plastificantes, que comprometen los rendimientos de los adhesivos a temperaturas elevadas debido a la difusión de especies de bajo peso molecular en el adhesivo. Las especies de bajo peso molecular pueden, con el tiempo, separarse del adhesivo, y este fenómeno se conoce como "exudación" ("bleed-through" en inglés). Adicionalmente, la reducción del copolímero en bloque de estireno en la formulación diluye los beneficios de los dominios duros estirénicos, comprometiendo así la resistencia a la fluencia del adhesivo.

55 Los desarrollos recientes en la tecnología de los polímeros han permitido una nueva generación de sustratos de película fabricados a partir de la química de la olefina. Los adhesivos basados en olefina se han usado típicamente como adhesivos para construcción y de núcleo, pero no como adhesivos elastoméricos, particularmente no como adhesivo laminante de película estirable porque la resistencia a la fluencia es inferior.

60 El documento US 2010/0305528 se dirige a adhesivos que comprenden un polímero de etileno α -olefina, un diácido o polietileno sustituido con anhídrido maleico y un polímero hidrogenado adherente. El polímero de etileno α -olefina de la referencia mencionada anteriormente se basa en un copolímero de olefina aleatorio con un punto de fusión de aproximadamente 68 °C con un punto de fusión inicial que es 5-10 °C más bajo. La referencia describe que los adhesivos fabricados con dicho polímero tienen un rendimiento de fluencia inicial aceptable; sin embargo, no dice nada sobre el rendimiento de fluencia después del envejecimiento a temperaturas moderadas a elevadas. De hecho, el rendimiento de fluencia cuando envejece a temperaturas elevadas es bajo, especialmente cuando la temperatura de envejecimiento está cerca del punto de fusión del polímero.

El documento US 2011/0021103 se dirige a adhesivos con un polímero de olefina en bloque y plastificante de bajo peso molecular. Dichos adhesivos también conducen a la exudación y poco rendimiento a la fluencia a temperaturas elevadas debido a la difusión de especies de bajo peso molecular. Al igual que el documento US 2010/0305528, esta referencia describe adhesivos con recuperación de la fluencia inicial aceptable, pero no dice nada sobre el rendimiento de fluencia después del envejecimiento a temperaturas moderadas a elevadas.

El documento US 2008/0281037 se dirige a un adhesivo basado en interpolímero de etileno/ α -olefina. Es necesaria una gran cantidad de plastificante de bajo peso molecular para formular el adhesivo, dando como resultado un adhesivo con poca resistencia a la fluencia, migración del plastificante y exudación.

Sigue existiendo una necesidad en la técnica para adhesivos termofusibles laminantes elásticos estirables con cohesión deseable, resistencia al deslizamiento después del envejecimiento a una temperatura moderada a elevada y exudación mínima. La presente invención se dirige a esta necesidad.

Breve resumen de la invención

La invención proporciona nuevos adhesivos, métodos de uso de los adhesivos para unir sustratos entre sí, y artículos de fabricación que comprenden los adhesivos. Se ha descubierto que un adhesivo de laminación de película estirable, que comprende

- a) copolímero de poliolefina catalizado por metalocenos que tiene una densidad mayor o igual a $0,870 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión máximo superior a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y en donde el copolímero es un comonomero de etileno-octeno;
- b) un plastificante que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol ; y
- c) un agente adherente con un punto de reblandecimiento superior a $110 \text{ }^\circ\text{C}$;

en donde el adhesivo está esencialmente libre de plastificantes con un peso molecular inferior a 1000 g/mol , tiene resistencia a la fluencia elevada y baja migración del plastificante y exudación.

En una realización preferida, el adhesivo de acuerdo con la presente invención tiene una recuperación de la fluencia superior al 60 % a una tensión de cizallamiento constante de $13,79 \text{ kPa}$ (2 psi) a $38 \text{ }^\circ\text{C}$.

En aún otro aspecto, la invención se dirige a un artículo que comprende el adhesivo de laminación de película estirable de acuerdo con la reivindicación 1.

En una realización preferida, los artículos comprendidos por la invención incluyen prendas de cuidado personal desechables tales como pañales, compresas sanitarias, compresas de incontinencia, empapadores, compresas femeninas, protege slips, láminas absorbentes para carne y similares.

Breve resumen de las figuras

- Figura 1 es un diagrama que ilustra el panel lateral de una prenda de cuidado personal.
- Figura 2 es un diagrama de un laminante elástico estirable.
- Figura 3 es un gráfico de los resultados y las mediciones de la fluencia de la Muestra 1.

Descripción detallada de la invención

La expresión "componente polimérico", como se usa en el presente documento, se refiere a un (co)polímero único o una mezcla de diferentes (co)polímeros producidos por polimerización catalizada por metalocenos. El componente polimérico incluye un copolímero en bloque y/o aleatorio. Los copolímeros son cualquier polímero que tenga al menos dos monómeros. Los monómeros típicos son etileno, propileno, buteno y octenos. Estos copolímeros tienen típicamente distribuciones reducidas de peso molecular y están disponibles por varios fabricantes con el nombre comercial Infuse (Dow Chemical), Engage (Dow Chemical), Versify (Dow Chemical), Vistamaxx (Exxon Mobil), Exact (Exxon Mobil), Tafmer (Mitsui Petrochemical) y LMPO (Idemitsu). El adhesivo de laminación de película estirable de acuerdo con la presente invención comprende un copolímero de poliolefina catalizado por metalocenos específico según se define en la reivindicación 1.

En una realización, el componente polimérico es un copolímero en bloque de olefina (OBC por sus siglas en inglés) producido por un proceso de transporte de cadenas. OBC tiene bloques de segmentos "duros" (cristalinos altamente rígidos) y "blandos" (amorfo muy elastoméricos). La patente de los Estados Unidos n.º 7.524.911 y WO 2009/029476 describe composiciones adhesivas basadas en OBC. Otras referencias que describen OBC y varias aplicaciones para OBC incluyen los documentos WO 2006/101966, WO 2006/102016, WO 2008/005501 y WO 2008/067503.

El copolímero de poliolefina catalizado por metalocenos tiene una densidad superior o igual a $0,870 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión máximo superior a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. El punto de fusión de un polímero se mide típicamente con una calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), como se describe en la publicación de Estados Unidos

- 2011/0262747. Aproximadamente 3-10 mg de material se pesan y colocan en una sartén de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg), y después se cierra a presión. La muestra se calentó rápidamente hasta 180 °C y se mantuvo isotérmica durante 3 minutos. La muestra se enfría a continuación a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C /min y se mantuvo a -40 °C durante 3 minutos. La muestra se calentó a continuación hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Basándose en el enfriamiento y en las segundas curvas de calentamiento, se determinó que el punto de fusión máximo era el punto de fusión, medido como la tasa de flujo de calor (W/g) con respecto al valor basal lineal trazado entre -30 °C y el final de la fusión. Los puntos de fusión de los polímeros en este caso se midieron por el método DSC anteriormente mencionado.
- 5 En una realización particular, el copolímero de poliolefina catalizado por metallocenos específico es un OBC. El OBC descrito anteriormente puede adquirirse en Dow con el nombre comercial Infuse.
- 15 El adhesivo puede además comprender un componente polimérico secundario. El polímero secundario preferido es una poliolefina catalizada por metallocenos, una poli-a-olefina amorfa, un copolímero en bloque de estireno y sus mezclas. El polímero secundario tiene un índice de fusión superior a 15, medido de acuerdo con ASTM D1238 con cristalinidad inferior al 20 %. El polímero secundario funciona para modificar las propiedades y/o características físicas específicas de la composición adhesiva basada en OBC, según se desee. Las poliolefinas catalizadas por metallocenos útiles están disponibles por Dow Chemical Company como AFFINITY™.
- 20 El adhesivo de laminación de película estirable comprende además un plastificante. El plastificante tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol. Los plastificantes adecuados incluyen polibutenos, poliisobutileno, ftalatos, benzoatos, ésteres adípicos y similares. Los plastificantes particularmente preferidos incluyen polibutenos y poliisobutilenos, ftalatos tales como di-iso-undecil ftalato (DIUP), di-iso-nonilftalato (DINP), dioctilftalatos (DOP), aceite mineral, aceites alifáticos, oligómeros de olefina y polímeros de bajo peso molecular, aceite vegetal, aceites animales, aceite parafínico, aceite nafténico, aceite aromático, éter-éster parcial de cadena larga, monoésteres de alquilo, aceites epoxidados, diésteres de dialquilo, diésteres aromáticos, alquil éter monoéster y sus mezclas.
- 25 En una realización preferida, el plastificante está normalmente presente a aproximadamente 1 hasta aproximadamente 35 % en peso, más preferentemente, 5 a 30 % en peso, basado en el peso total del adhesivo.
- 30 El adhesivo de laminación de película estirable comprende además un agente adherente con un punto de reblandecimiento anillo y bola, típicamente medido de acuerdo con ASTM E28-58T, superior a 110 °C.
- 35 Las resinas adherentes útiles pueden incluir cualquier resina compatible o sus mezclas tales como colofonias naturales y modificadas incluidas, por ejemplo, como colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de aceite de resina, colofonia destilada, colofonia hidrogenada, colofonia dimerizada, resinatos y colofonia polimerizada; glicerol y ésteres de pentaeritritol de colofonias naturales y modificadas, incluidos, por ejemplo, como el éster de glicerol de colofonia de madera pálida, el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, el éster de glicerol de colofonia polimerizada, el éster de pentaeritritol de colofonia hidrogenada y el éster de pentaeritritol modificado fenólico de colofonia; copolímeros y terpolímeros de terpenos naturalizados, incluidos, por ejemplo, estireno/terpeno y alfa metil estireno/terpeno; resinas de politerpeno; resinas fenólicas modificadas de terpeno y sus derivados hidrogenados incluidos, por ejemplo, el producto de resina que resulta de la condensación, en un medio ácido, de un terpeno bicíclico y un fenol; resinas de hidrocarburos alifáticos del petróleo; resinas de hidrocarburos aromáticos del petróleo y sus derivados hidrogenados; y resinas de hidrocarburos alicíclicos del petróleo y sus derivados hidrogenados, con un punto de reblandecimiento, según se determinó por el método E28-58T de ASTM, superior a 110 °C. Ejemplos de agentes adherentes alifáticos hidrogenados particularmente adecuados incluyen Eastotac 130R, Escorez 5415 de Exxon Mobil Chemicals, Arkon P115 en Arakawa y Regalite S7125 en Eastman Chemical, y similares. Se incluyen asimismo las resinas cíclicas o acíclicas C₅ y las resinas acíclicas o cíclicas aromáticas modificadas. Los ejemplos de colofonias y derivados de colofonia disponibles en el comercio que podrían usarse para poner en práctica la invención incluyen SYLVALITE RE 110L y SYLVARES RE 115 disponibles en Arizona Chemical; Dertocal 140 de DRT; Limed Rosin No.1,GB-120, y Pencil C de Arakawa Chemical. Ejemplos de resinas fenólicas modificadas de terpeno son Sylvares TP 2040 HM y Sylvares TP 300, ambas disponibles en Arizona Chemical.
- 40 45 50 55 Los agentes adherentes preferidos son las resinas de hidrocarburo sintéticas. Se incluyen los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos modificados aromáticamente y sus mezclas.
- 60 Ejemplos no limitativos incluyen resinas derivadas de olefina alifática tales como las disponibles en Exxon bajo el nombre comercial y la serie Escorez®. Las series Eastotac de Eastman también son útiles en la invención.
- También son útiles las resinas de hidrocarburos aromáticos que son derivadas de olefina aromáticas/alifáticas C₉ y disponibles en Sartomer y Cray Valley bajo el nombre comercial Norsolene y de la serie Rutgers de resinas de hidrocarburos aromáticos TK. Norsolene 1100 es un polímero de hidrocarburo termoplástico de bajo peso molecular disponible en el comercio en Cray Valley.

El alfa metil estireno tal como Kristalex F115, 1120 y 5140 de Eastman Chemicals, serie Sylvares SA con un punto de reblandecimiento anillo y bola superior a 110 °C de Arizona chemicals son útiles también como agentes adherentes en la invención. Las mezclas de dos o más resinas adherentes descritas pueden requerirse para algunas formulaciones.

5 En una realización, el agente adherente está presente típicamente a aproximadamente 10 hasta aproximadamente 70 % en peso, más preferentemente hasta aproximadamente 65 % en peso, basado en el peso total del adhesivo.

Los adhesivos de la invención pueden comprender opcionalmente ceras, aditivos o sus mezclas.

10 Las ceras adecuadas para el uso en los adhesivos de laminación de película estirable incluyen ceras de parafina, cera microcristalina, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de polietileno de subproducto, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas tales como las ceras de hidroxil estearamida y ceras de amida grasa. Las ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad, las ceras de polietileno de subproducto y las ceras de Fischer-Tropsch se denominan convencionalmente en la técnica como ceras de alto punto de fusión sintéticas.

15 Cuando se usen, el componente de cera estará presente en cantidades de hasta aproximadamente 20 % en peso. La formulación que comprende un componente de cera comprenderá más típicamente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 % en peso. Las ceras preferidas tienen una temperatura de fusión entre 49 °C y 121 °C, más preferentemente entre 66 °C y 110 °C, y de la manera más preferente entre 82 °C y 104 °C.

20 Los adhesivos de la presente invención pueden contener también de manera deseable al menos un estabilizador y/o al menos un antioxidante. Estos compuestos se añaden para proteger el adhesivo de la degradación causada por la reacción con el oxígeno inducida por, por ejemplo, el calor, la luz, o el catalizador residual de las materias primas tales como la resina adherente.

25 Entre los estabilizadores o antioxidantes aplicables que se incluyen, en este caso preferentemente se encuentran, los fenoles impedidos de alto peso molecular y los fenoles multifuncionales tales como el fenol que contiene azufre y fósforo. Los fenoles impedidos se conocen bien por los expertos en la materia y pueden estar caracterizados como compuestos fenólicos que contienen también radicales estéricamente voluminosos muy próximos al grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, los grupos butilo terciarios se sustituyen en el anillo de benceno en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. La presencia de estos radicales sustituidos estéricamente voluminosos en las proximidades del grupo hidroxilo sirve para retardar su frecuencia de estiramiento, y correspondientemente, su reactividad; este impedimento proporciona, por lo tanto, al compuesto fenólico sus propiedades estabilizantes. Los fenoles impedidos representativos incluyen; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetrakis-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrito; n-octadecil-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato; 4,4'-metilenbis(2,6-terc-butil-fenol); 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol); 2,6-di-terc-butilfenol; 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octil-tio)-1,3,5 triazina; di-n-octiltio)etil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato; y hexa[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de sorbitol].

35 Dichos antioxidantes están disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals e incluyen Irganox® 565, 1010, 1076 y 1726 que son fenoles impedidos. Estos son antioxidantes primarios que actúan como eliminadores de radicales y se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168 disponible en Ciba Specialty Chemicals. Los catalizadores de fosfito se consideran catalizadores secundarios y no se usan generalmente solos. Estos se usan primariamente como descomponedores de peróxido. Otros catalizadores disponibles son Cyanox® LTDP disponible en Cytec Industries y Ethanox® 330 disponible en Albemarle Corp. Muchos de estos antioxidantes están disponibles sea para usarse solos o en combinación con otros antioxidantes de este tipo. Estos compuestos se añaden a fusiones en caliente en cantidades pequeñas, típicamente menos de aproximadamente 10 % en peso, y no tienen efecto sobre otras propiedades físicas. Otros compuestos que se pueden añadir que tampoco afectan a las propiedades físicas son pigmentos que añaden color, o agentes fluorescentes, por mencionar un par. Los aditivos como estos se conocen por los expertos en la materia.

45 Dependiendo de los usos finales de los adhesivos, otros aditivos tales como pigmentos, colorantes y cargas añadidas convencionalmente a los adhesivos termofusibles se pueden incorporar en cantidades menores, es decir, hasta aproximadamente 10 % en peso, en las formulaciones de la presente invención.

60 El adhesivo de laminación de película estirable de acuerdo con la presente invención puede tener una recuperación de la fluencia de más del 60 % a una tensión de cizallamiento constante de 13,79 kPa (2 psi) a 38 °C. El adhesivo de laminación de película estirable de acuerdo con la presente invención puede tener además un intervalo de módulo de almacenamiento de aproximadamente 5×10^5 dina/cm² hasta aproximadamente 5×10^6 dina/cm² a 40 °C.

65 Las composiciones adhesivas de la presente invención se preparan preferentemente mezclando los componentes en una fusión a una temperatura por encima de aproximadamente 180 °C para formar una mezcla homogénea. Se conocen en la técnica varios métodos de mezcla y cualquier método que produce una mezcla homogénea. A

continuación, se enfría la mezcla y se puede dar la forma de gránulos para su almacenamiento o transporte. Estos adhesivos preformados pueden volver a calentarse después para aplicarse sobre sustratos.

La aplicación termofusible de adhesivos se conoce bien por un experto en la materia. Los adhesivos de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato deseado mediante cualquier método conocido en la técnica, e incluyen, sin limitación, recubrimiento con rodillo, pintura, cepillado en seco, revestimiento por inmersión, pulverización, recubrimiento por ranura, pulverización de turbulencia, impresión (por ejemplo, impresión con chorro de tinta), flexografía, extrusión, pulverización atomizada, grabado (transferencia por rueda de diseño), electrostática, deposición en fase de vapor, fibrado y/o impresión serigráfica.

Se divulga un método para unir un sustrato a un sustrato similar o diferente. El método comprende aplicar al menos un primer sustrato a un adhesivo fundido de la presente invención, poniendo en contacto a un segundo sustrato con el adhesivo de acuerdo con la presente invención aplicado al primer sustrato, y permitir que la composición se solidifique, de este modo, el primer y el segundo sustratos se unen entre sí. Los sustratos pueden ser iguales o diferentes. Se pueden unir múltiples sustratos junto con el adhesivo de laminación de película estirable. Por ejemplo, un sustrato elástico (12) se intercala entre dos sustratos de película (11) con los adhesivos (13).

El "panel lateral" como se usa en el presente documento, comprende constituyentes poliméricos tales como, pero sin limitación: poliolefina; poliéster; poliuretano; poliamida; poliacrilato; o combinaciones de los mismos, incluidos copolímeros aleatorios, en bloque o copolímeros de injerto tales como copolímeros en bloque de poliéster-b-poliuretano, copolímeros en bloque de poliéster-b-poliuretano, copolímeros en bloque estirénicos, y/o copolímeros en bloque de poliéster-b-poliamida. Ejemplos de películas para aplicaciones estirables incluyen laminados elásticos Flexfeel™ para cintas extensibles para pañales y paneles laterales y laminados elásticos transpirables FlexAire™ ambos de Tredegar Film Products y Confi-Fit™, de Fulflex.

Para los compuestos que comprenden un adhesivo de laminación de película estirable, la "resistencia a la fluencia" o "valor de resistencia a la fluencia" se refiere a la capacidad de retención de un adhesivo particular. Por ejemplo, si se aplica un adhesivo a ambos lados de un laminante de película estirable, y se presionan a continuación dos sustratos no tejidos contra los dos adhesivos para unirse al laminante, entonces la resistencia a la fluencia es una medida de la calidad de la unión del adhesivo entre los laminantes y los sustratos no tejidos.

Los adhesivos termofusibles de la invención encuentran uso en, por ejemplo, el panel lateral (1) para prendas de cuidado personal. A diferencia de las pestañas de reconexión del pañal (2), los paneles laterales tienen una gran área superficial y requieren una gran elasticidad unidireccional y resistencia a la deformación de la forma.

Los materiales con capacidad de estiramiento y elasticidad excelentes son necesarios para fabricar una variedad de artículos desechables y duraderos tales como, por ejemplo, compresas de incontinencia, pañales desechables, pañales de aprendizaje, prendas de ropa, ropa interior, ropa deportiva, guarnición para automóviles, burletes, juntas y tapicería de muebles. La capacidad de estiramiento y la elasticidad son atributos de rendimiento que pueden, por ejemplo, funcionar para efectuar un ajuste adaptado cercano al cuerpo de un usuario o al marco de un artículo. Mientras que se conoce que numerosos materiales presentan excelentes propiedades de tensión-deformación y elasticidad a temperatura ambiente, a menudo es deseable que los materiales estirables proporcionen un ajuste adaptado o seguro durante un uso repetido, extensiones y retracciones a temperaturas elevadas tales como a temperaturas corporales o en los interiores de automóviles durante los meses de verano. Los adhesivos encuentran uso particular como adhesivo de laminación de película estirable para el uso en aplicaciones no tejidas tales como pañales para bebés o artículos de incontinencia para adultos.

Ejemplo

Las muestras enumeradas en la Tabla 1 se prepararon usando técnicas conocidas en el campo. Los componentes de cada muestra de adhesivo se enumeran en las Tablas. Un procedimiento ejemplar implicó colocar aproximadamente la mitad del agente adherente total en una caldera de mezcla recubierta, que está equipada con rotores, y elevar la temperatura hasta un intervalo desde aproximadamente 100 °C hasta 200 °C. Cuando el agente adherente se derritió, se inició la agitación y el resto de los componentes se añadieron hasta que se obtuvo una masa homogénea.

Infuse D9817.15 es un copolímero en bloque de olefina que tiene una densidad de 0,877 g/cc, una temperatura de fusión de DSC de valor máximo bien definida y diferenciada de 120 °C, y un índice de fusión de 15 g/10 min medido a 190 °C, disponible en Dow Chemical.

Affinity GA1900 es un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,870 g/cc, una curva de fusión amplia que tiene una temperatura de fusión de DSC endotérmica máxima de 68 °C, y un índice de fusión de 1000 g/10 min medido a 190 °C, disponible en Dow Chemical.

ES 2 689 109 T3

Engage 8200 es un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,870 g/cc, una curva de fusión amplia que tiene una temperatura de fusión de DSC endotérmica máxima de 59°C, y un índice de fusión de 5 g/10 min medido a 190 °C, disponible en Dow Chemical.

- 5 Vistamaxx 6202 es un copolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de 0,861 g/cc, una curva de fusión amplia que tiene una temperatura de fusión de DSC endotérmica máxima de 94°C, y un índice de fusión de 20 g/10 min medido a 230 °C, disponible en ExxonMobil.

- 10 Eastotac H130 es una resina de hidrocarburo hidrogenada disponible en Eastman Chemical Company con un punto de reblandecimiento de 130 °C.

Indopol H1500 es un polibuteno con un promedio en número molecular de 2200 g/mol disponible en INEOS Oligomers

- 15 Indopol H300 es un polibuteno con un promedio en número molecular de 1300 g/mol disponible en INEOS Oligomers.

Vistamaxx 2320 es un copolímero de propileno/etileno que tiene una densidad de 0,864 g/cc y un índice de fusión de 200 g/10 min medido a 230 °C, disponible en ExxonMobil.

- 20 Vestoplast 704 es rico en propeno/poli- α -olefina amorfa teniendo una densidad de 0,87 g/cc y una viscosidad de 2000 -3000 mPas a 190 °C, disponible en Evonik Industries.

- 25 Licocene PP 1302 es un metaloceno polipropileno teniendo una densidad de 0,87 g/cc y una viscosidad de 200 mPas a 170 °C, disponible en Clariant International Ltd.

Eastotac H100 es una resina de hidrocarburo hidrogenada disponible en Eastman Chemical Company con un punto de reblandecimiento de 100 °C.

- 30 Calsol es un aceite nafténico con un promedio en número molecular de 436 g/mol, disponible en Calumet Lubricants.

Irganox 1010/225 es un antioxidante de fenol impedido, disponible en Ciba Specialty Chemicals.

Tabla 1. Muestras

	Muestra 1	Muestra C1	Muestra C2	Muestra C3	Muestra C4	Muestra C5
Infuse D9817.15	15,0	15,0	0	0	0	15,0
Affinity 1900	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Engage 8200	0	0	0	15,0	10,0	0
Vistamaxx 6202	0	0	15,0	0	0	0
Eastotac H130	53,0	53,0	53,0	53,0	58,0	0
Eastotac H100	0	0	0	0	0	53,0
Indopol H1500	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
Indopol H300	20,0	0	20,0	20,0	20,0	20,0
Calsol	0	20,0	0	0	0	0
Irganox 1010/225	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Total	100	100	100	100	100	100
Recuperación de la fluencia de AR 2000 (%)	83	11	0	75	37,9	86,5
Viscosidad a 150 °C (300 °F)	13.750	6.137	27.100	40.800	12.850	12.170
Punto de reblandecimiento (°C)	113	109	91	87	73	113
Tg (°C)	28	20	26	27	37	18

ES 2 689 109 T3

	Muestra 1	Muestra C1	Muestra C2	Muestra C3	Muestra C4	Muestra C5
Temperatura de cruce (°C para 3 ^{er} tanδ = 1)	No disponible	85,09	No disponible	No disponible	No disponible	77,82
G' para 20 °C	1,59E+07	8,05E+06	6,21E+06	1,80E+07	3,88E+07	7,14E+06
G' para 25 °C	7,61E+06	3,92E+06	2,40E+06	7,53E+06	1,81E+07	3,95E+06
G' para 40 °C	1,20E+06	7,00E+05	3,83E+05	6,82E+05	9,23E+05	9,01E+05
Ensayo de cubos (exudación) (6,45 cm ² (1 pulgada cuadrada) = 16) %	0	94	19	100	100	56
Retención de la forma	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí
Porcentaje de flujo	No	No	No	Sí (131 %)	Sí (431 %)	No

Los adhesivos enumerados en la Tabla 2 se prepararon de la misma manera que se describe en US 2011/0021103.

Tabla 2. Muestras

	Muestra C6	Muestra C 7	Muestra C 8	Muestra C 9
Infuse D9817.15	15	15	15	15
Affinity 1900	0	14,5	0	0
Vistamaxx 2320	0	0	0	14,5
Vestoplast 704	14,5	0	0	0
Licocene PP 1302	0	0	14,5	0
Eastotac H100	60	60	60	60
Calsol	10	10	10	
Irganox 1010 / 225(TM)	0,5	0,5	0,5	0,5
Partes totales	100	100	100	100
Recuperación de la fluencia de AR 2000 (%)	63	80	10	82
Viscosidad a 150 °C (300 °F)	10020	11100	5312	38560
Tg (°C)	20	22	20	21
Temperatura de cruce (°C para 3 ^{er} tanδ = 1)	86	63	74	80
G' para 20 °C	1,13E+07	2,10E+07	6,29E+06	1,44E+07
G' para 25 °C	5,32E+06	9,94E+06	2,68E+06	6,74E+06
G' para 40 °C	1,03E+06	1,18E+06	4,33E+05	1,45E+06
Ensayo de cubos (Exudación) (6,54 cm ² (1 pulgada cuadrada) = 16) %	75	88	81	75
Retención de la forma	Sí	Sí	Sí	Sí
% de flujo	No	No	No	No

5 La recuperación de la fluencia del adhesivo solo (sin sustratos ni elástico) se midió por Reómetro de tensión controlada AR-2000 en modo isotérmico (38 °C) usando una geometría de placas paralelas. Una vez que la muestra se equilibró a 38 °C, se aplicó una fuerza de cizallamiento controlada a la muestra por medio de la placa superior. El desplazamiento angular se registró como una función de tiempo para el análisis de los datos, y la recuperación de la fluencia se calculó por la siguiente ecuación.

10

$$\% \text{ de recuperación de la fluencia} = \left[1 - \frac{\text{deformación recuperada}}{\text{deformación máxima}} \right] \times 100 \% \quad [1]$$

La viscosidad se midió a 150 °C (300 °F) usando un viscosímetro Brookfield estándar, husillo 27.

- 5 El Rendimiento dinámico mecánico del adhesivo termofusible se analizó por un Analizador mecánico dinámico Rheometrics (Modelo RDA III) para obtener los módulos de almacenamiento (o elástico) (G') y pérdida (G'') versus temperatura. El instrumento se controló por el software TA Orchestrator versión 7.2.0.2, con placas paralelas de 7,9 mm de diámetro y separadas por un espacio de aproximadamente 2 mm. La muestra de adhesivo se cargó y después se enfrió hasta aproximadamente -30 °C, y se inició el programa de tiempo. En ensayo de programa
- 10 aumentó la temperatura a intervalos de 5 °C seguido de un tiempo de remojo a cada temperatura durante 10 segundos. El horno de convección que contenía la muestra se lava continuamente con nitrógeno. La frecuencia se mantuvo a 10 rad/s. La deformación inicial al principio de la prueba fue 0,05 % (en el borde exterior de las placas). Se usó una opción de deformación automática (autostrain) en el software para mantener un par medible de manera precisa en todo el ensayo. La opción se configura de tal manera que la deformación máxima aplicada permitida por
- 15 el software sea del 30 %. El programa de deformación automática ajusta la deformación a cada incremento de temperatura, si está garantizado, usando el siguiente procedimiento. El software calculó el módulo de almacenamiento de cizallamiento o elástico (G') y el módulo de pérdida de cizallamiento (G'') a partir de los datos de par y de deformación. La temperatura de cruce se midió como el punto donde $\tan \delta = 1$, donde el módulo de almacenamiento (o elástico) (G') y el módulo de pérdida de cizallamiento (G'') se cruzan en los ejes de la misma
- 20 escala en una representación logarítmica de un barrido de temperaturas.

- El flujo de los cubos se ensayó al (1) medir una muestra derretida en un molde de liberación para formar un cubo de 2,54 cm (1"), (2) equilibrar a 25 °C durante 24 horas, (3) retirar el cubo adhesivo del molde de liberación, (4) colocar el cubo en un papel cuadrículado de 63,5 cm (0,25 pulgadas), y (5) colocar el cubo-papel entero en un horno controlado a 60 °C durante 24 horas. Hay un total de 16 cuadrados (63,5 x 63,5 cm (0,25 x 0,25 pulgadas)) para cubrir el área de un cubo de 2,54 x 2,54 cm (1 x 1 pulgadas). Después el cubo se retiró del horno y se registró el número de cuadrados cubiertos por la mancha, que representa la migración de especies de bajo peso molecular, que queda debajo de la muestra adhesiva.
- 25

- 30 Las mediciones de la retención de la forma y el flujo se calcularon a partir del ensayo de flujo de los cubos. El porcentaje de flujo (o retención de la forma) se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de flujo} = (\text{Área Final} - \text{Área Inicial}) / \text{Área Inicial} \quad [2]$$

- 35 La exudación se calculó a partir del ensayo de flujo de los cubos usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de exudación} = (\# \text{ de cuadrados manchados}) / (\# \text{ de cuadrados totales} = 16) \times 100 \quad [3]$$

- 40 El adhesivo de la Muestra 1 formulado con un copolímero de poliolefina catalizada por metalocenos que tiene una densidad mayor o igual a 0,870 g/cm³ y un punto de fusión superior a 100 °C, un plastificante con un peso molecular superior a 1.300 g/mol. La recuperación de la fluencia promedió 83 % y el ensayo de cubos fue 0 indicando que no hubo migraciones de especies de bajo peso molecular.

- 45 Para la Muestra C1, un plastificante de bajo peso molecular sustituyó el plastificante de la Muestra 1. La recuperación de la fluencia de la Muestra C1 es significativamente más baja que la Muestra 1. Asimismo, los resultados del ensayo de cubos/exudación confirmaron una migración significativa de especies de bajo peso molecular.

- 50 Para la Muestra C2, un copolímero de poliolefina catalizada por metalocenos con una temperatura de fusión de 107 °C se utilizó en el adhesivo. El uso de Vistamaxx 6202 dio como resultado ninguna recuperación de la fluencia y un intervalo de viscosidad que no es adecuado para la procesabilidad (aplicación) a 150 °C (300 °F).

- 55 En la Muestra C3 se usó una poliolefina catalizada por metalocenos con una temperatura de fusión de 59 °C. Mientras que la recuperación de la fluencia es aceptable, el adhesivo tuvo una migración significativa de especies de bajo peso molecular observada como se indica por los resultados del ensayo de compresión de cubos y de la exudación. Asimismo, la viscosidad en este adhesivo no es adecuada para la procesabilidad a 150 °C (300 °F).

- 60 Figura 3 es una curva de la deformación (desplazamiento angular) como una función del tiempo para la Muestra 1 y la Muestra C3, según se mide en un analizador mecánico dinámico Rheometrics (método descrito anteriormente). El tiempo 0-20 minutos de la curva ilustra la elasticidad de los adhesivos y el tiempo 20-40 minutos ilustra la recuperación del adhesivo después de haberse liberado la fuerza de cizallamiento. La deformación en el tiempo 20-40 minutos demuestra la recuperabilidad de la muestra según se calcula por la ecuación de recuperación de la fluencia [1]. La recuperación de la fluencia es una función de tanto la deformación máxima alcanzada por la muestra bajo una condición de tensión de 13,79 kPa (2 psi) así como la deformación residual final después de que se haya

retirado la tensión de 13,79 kPa (2 psi) como se puede ver en la Figura 3. La Muestra 1 tiene un valor de recuperación de la fluencia AR del 83 % y la muestra C3 tiene una recuperación del 75 %.

5 Para la Muestra C4, se añadió un polímero de flujo de alto punto de fusión (Affinity 1900) a la Muestra C3 con alto punto de fusión para reducir la viscosidad del adhesivo. Si bien la viscosidad del adhesivo disminuyó, la recuperación de la fluencia y el flujo de los cubos del adhesivo se vieron afectados negativamente.

10 La Muestra C5 ilustra que el uso de un agente adherente de bajo punto de reblandecimiento da como resultado una recuperación de la fluencia aceptable pero el ensayo de cubos indica una migración de especies de bajo peso molecular.

15 Las Muestras C6, C7, C8 y C9 se formularon todas con un copolímero de poliolefina catalizada por metalocenos que tiene una densidad superior o igual a 0,870 g/cm³ y un punto de fusión superior a 100 °C (Infuse 9817) pero con un plastificante de bajo peso molecular (Calsol, PM: 436 g/mol) y los polímeros adicionales y ceras tales como Vestoplast 704, Affinity 1900, Licocene PP1302 y Vistamaxx 2320, respectivamente. La recuperación de la fluencia para C6, C7 y C9 promedió de 63 a 82 %, sin embargo, la exudación del ensayo de cubos confirmó que ocurría una migración significativa de especies de bajo peso molecular (plastificante de bajo peso molecular), y por tanto, compromete el rendimiento del artículo desechable cuando envejece y/o se almacena a temperaturas moderadas tales como 60 °C. La Muestra C8 no tiene la recuperación de la fluencia requerida para usarse en aplicaciones de laminación estirable.

25 Se formó un laminante de película de tres capas como se expone en la Figura 2 (película flexible intercalada entre dos capas no tejidas). El adhesivo de la Muestra 1 se revistió a 160 °C y 175 °C con un inyector de ranura, con un nivel de recubrimiento objetivo de aproximadamente 6,5 gsm (gramos por metro cuadrado) por cada lado. Las resistencias al pelado inicial y envejecida de los laminantes de película se midieron e informaron en la Tabla 2.

30 La resistencia al pelado de la Muestra 1 se informa en la Tabla 3. La resistencia al pelado es la carga promedio por unidad de anchura de la línea de unión requerida para separar los materiales unidos en los que el ángulo de separación es 180 grados. La resistencia al pelado se midió tirando de la laminación de la película (Trilaminación: no tejido/adhesivo/película estirable/adhesivo/no tejido) en modo de tracción a 300 mm/min. Un extremo de la muestra se fijó en una abrazadera estacionaria y el otro extremo se fijó a la móvil.

Tabla 3: Resultados de resistencia al pelado

	Recubrimiento por ranura a 160 °C	Recubrimiento por ranura a 175 °C
Valor de pelado inicial (N/cm)	1,8	2,1
Envejecido 1 semana a 40 °C (N/cm)	1,9	2,7
Envejecido 3 semanas a TA (N/cm)	2,0	2,7

35 Como se muestra en la Tabla 3, la resistencia al pelado del adhesivo permanece a los niveles iniciales en el transcurso del tiempo y a condiciones de envejecimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo de laminación de película estirable que comprende:
- 5 a) copolímero de poliolefina catalizado por metallocenos que tiene una densidad mayor o igual a 0,870 g/cm³ y un punto de fusión máximo superior a 100 °C y en donde el copolímero es un comonomero de etileno-octeno;
- b) un plastificante que tiene un peso molecular promedio en número superior a 1000 g/mol; y
- c) un agente adherente con un punto de reblandecimiento superior a 110 °C;
- 10 en donde el adhesivo está esencialmente libre de plastificantes con un peso molecular inferior a 1000 g/mol.
2. El adhesivo de laminación de película estirable de la reivindicación 1 en el que el plastificante es un polibuteno con un peso molecular superior a 1300 g/mol.
- 15 3. El adhesivo de laminación de película estirable de la reivindicación 1, en el que el adhesivo tiene una recuperación de la fluencia superior al 60 % a una tensión de cizallamiento constante de 13,79 kPa (2 psi) a 38 °C.
4. Un artículo que comprende el adhesivo de la reivindicación 1.
- 20 5. El artículo de la reivindicación 4 que es un pañal, una almohadilla para pañal u otros artículos higiénicos.
6. Un método para unir un sustrato a un sustrato similar o diferente que comprende las etapas de:
- 25 aplicar a al menos un primer sustrato un adhesivo fundido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
- poner en contacto un segundo sustrato con el adhesivo aplicado al primer sustrato,
- y permitir que la composición se solidifique, uniendo de este modo el primer y el segundo sustratos entre sí.

Figura 1

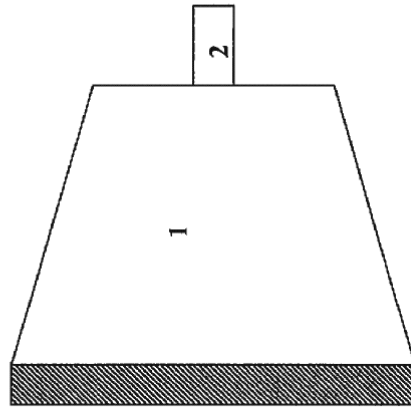
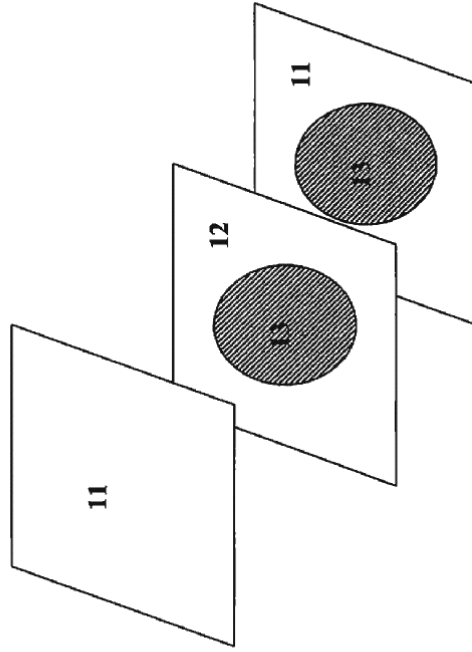


Figura 2



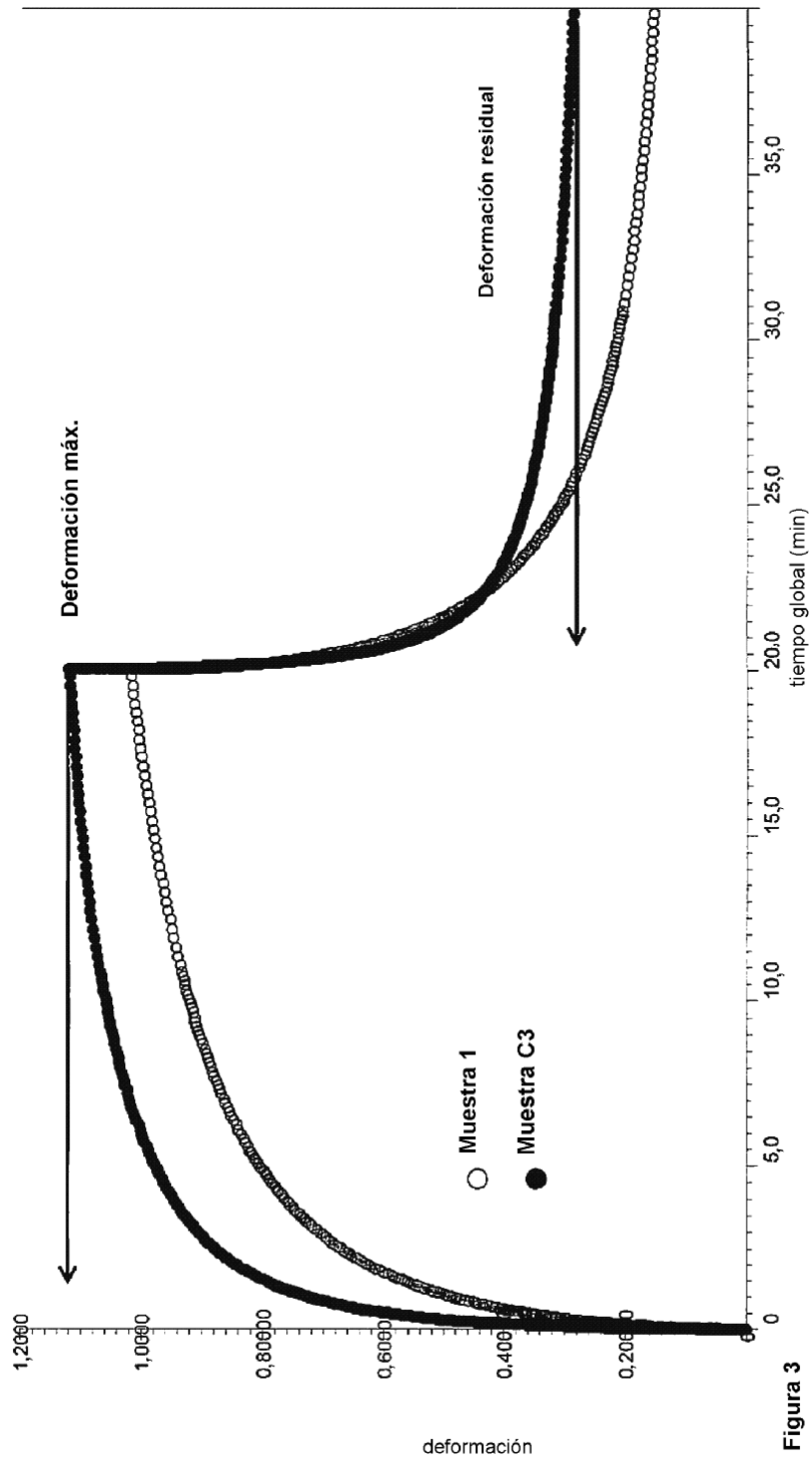


Figura 3