

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 817**

51 Int. Cl.:

C08F 8/30 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10707623 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2384342**

54 Título: **Copolímeros de bloques portadores de grupos asociativos y adhesivos que los comprenden**

30 Prioridad:

30.01.2009 FR 0950576

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE CNRS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DUFAURE, NICOLAS;
HIDALGO, MANUEL;
GRANGE, AURÉLIE;
TOURNILHAC, FRANÇOIS-GENES y
LEIBLER, LUDWIK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 399 817 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

Copolímeros de bloques portadores de grupos asociativos y adhesivos que los comprenden

La presente invención se refiere a copolímeros de bloques portadores de grupos asociativos basados en heterociclos nitrogenados, así como adhesivos termofusibles que comprenden este copolímero.

- 5 Las colas o adhesivos fusibles son materiales termoplásticos sólidos a temperatura ambiente y, que mediante calentamiento, se convierten en líquidos viscosos. Estos líquidos viscosos son aplicados sobre un primer sustrato que seguidamente se cubre con una segunda superficie. Mediante enfriamiento, se obtiene una adherencia entre el sustrato y la segunda superficie. El tiempo abierto es el período durante el cual la cola que ha sido aplicada sobre un sustrato que, lo más a menudo, está a temperatura ambiente, permanece adherente, es decir, el intervalo de tiempo
10 durante el cual se puede aplicar la segunda superficie y, mediante enfriamiento, obtener una adherencia entre el sustrato la segunda superficie. Transcurrido este período de tiempo abierto, ya no se puede obtener una adherencia suficiente entre el sustrato y la segunda superficie. Estas colas se indican mediante la abreviatura HMA (hot melt adhesives). La presente invención se refiere a este tipo de adhesivos.

- 15 Los adhesivos que tienen un tiempo abierto infinito son útiles para la etiquetas autoadherentes o la cinta adhesiva que se utiliza a temperatura ambiente. Según la naturaleza del adhesivo, se pueden obtener adherencias más o menos fuertes, por ejemplo, despegar y pegar la etiqueta. El pegado se efectúa mediante presión a menudo a temperatura ambiente, de donde procede la denominación para esta categoría de adhesivos denominados sensibles a la presión" o PSA (abreviatura para la expresión inglesa pressure-sensitive adhesives). El adhesivo es depositado sobre el sustrato (por ejemplo etiqueta o cinta) ya sea en caliente, en ausencia de cualquier disolvente, o bien en frío
20 en presencia de un vehículo líquido que puede ser un disolvente (adhesivos disueltos) o de agua (adhesivos de base acuosa). Cuando los adhesivos sensibles a la presión son aplicados sin vehículo líquido, en caliente, es decir, a una temperatura tal que el adhesivo fluya, estos adhesivos son indicados mediante el término HMPSA (hot melt pressure sensitive adhesive). Son indicados también a veces como composiciones termofusibles auto-adhesivas o adhesivos sensibles a la presión termofusibles. La presente invención se refiere también a este tipo de adhesivos.

- 25 Estas composiciones adhesivas termofusibles comprenden generalmente dos constituyentes principales: Un polímero termoplástico, responsable de las buenas propiedades mecánicas y térmicas y de al menos una parte de las propiedades adhesivas, y una resina adherente que interviene para mejorar la pegajosidad en caliente, la fluidez o la humectabilidad. Lo más a menudo se añade un cierto número de adhesivos como plastificantes como aceites o ceras, estabilizantes y materiales de carga. Las ceras (por ejemplo parafinas) permiten ajustar la fluidez, el tiempo
30 abierto y el tiempo de toma. Entre los polímeros termoplásticos más utilizados se pueden citar copolímeros de etileno-acetato de vinilo, etileno-(Met) acrilato de alquilo, copolímeros de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poli-alfa-olefina atáctica (APAO), caucho termoplástico, poliamida y otros. Las resinas adherentes pertenecen principalmente a tres grandes familias: las colofonias (y sus derivados), las resinas terpénicas y las resinas derivadas del petróleo (alifáticas, aromáticas y otras).

- 35 El documento WO-A-2009/111433 describe una composición de adhesivo que comprende un polímero de bloques que tiene un bloque rígido (A) de poli(metil)metacrilato y un bloque flexible (B) de poli(n-butil)acrilato con 5 phr de aditivo asociativo EMI TFSI que porta una función 1-etilo-3-metilimidazolio.

El documento WO-A-2009/61673 describe un copolímero de bloques de poliestireno y polivinilpiridina.

- 40 El documento US-A-5332784 describe un copolímero de bloques de poliestireno y polibutadieno modificado con un grupo imidazolidinona modificado. Los polímeros son utilizados como adhesivos.

El documento WO-A-2001/ 25292 describe la modificación de un polímero de bloques acrílico con un grupo metilimidazol.

- 45 El documento EP-A-1219650 describe copolímeros basados en ácido metacrílico y metacrilato de metilo y basados en acrilato de butilo y metacrilato de metilo con un grupo metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo. Los copolímeros pueden ser utilizados en composiciones adhesivas en emulsión.

Los inventores han mostrado que la utilización de un copolímero de bloques portador de grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado permite mejorar la adición en caliente entre dos soportes.

En particular, los inventores han mostrado que un copolímero específico portador de grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, presenta una resistencia al cizallamiento en función de la temperatura mejorada con

respecto a los mismos copolímeros que no portan grupos asociativos.

Por tanto, este polímero aporta al adhesivo termofusible que lo comprende una adhesión mejorada o incluso una adhesión similar a los adhesivos de la técnica anterior que aplican el adhesivo según la invención a una temperatura más baja. Este copolímero puede permitir también reducir la cantidad de resina adherente que va a ser añadida para obtener un nivel de adhesión equivalente. Estos grupos asociativos pueden conferir también una mejor resistencia mecánica y química a la cola.

Por tanto, la invención tiene por objeto un adhesivo termofusible que comprende un copolímero de bloques portador de grupos asociativos basado en un heterociclo nitrogenado, estando unidos dichos grupos asociativos por uno o varios enlaces covalentes al copolímero de bloques y siendo escogidos entre un grupo imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo y ureido-pirimidilo, preferentemente imidazolidonilo.

Preferentemente, dicho copolímero comprende:

- de 1 a 99% de al menos un bloque flexible, y
- de 1 a 99% de al menos un bloque rígido.

Mediante bloque flexible se entiende, en el contexto de la presente invención, un bloque para el cual la Tg es inferior a la temperatura ambiente y de al menos 10°C.

El término “portador”, significa en el contexto de la presente invención que el copolímero de bloques y los grupos asociativos están unidos mediante uno o varios enlaces covalentes.

Mediante bloque rígido se entiende, en el contexto de la presente invención, un bloque para el cual la Tg es superior a la temperatura ambiente de al menos 20°C.

Tg indica la temperatura de transición vítrea de un polímero medida que puede ser medida, por ejemplo, mediante DSC según la norma ASTM E1356. Mediante abuso del lenguaje, se puede hablar también de la Tg de un monómero para indicar la Tg del homopolímero que tiene un peso molecular medio numérico Mn de al menos 10.000 g/mol, obtenido mediante la polimerización de dicho monómero. Por tanto, se podrán encontrar expresiones en la que dicho acrilato de etilo tiene una Tg de -24°C ya que el homopoliacrilato de etilo tiene una Tg de -24°C. Todos los porcentajes están indicados en peso, salvo indicación en contra.

Preferentemente, el copolímero de bloques está compuesto por un bloque central B de Tg < 0°C y por al menos dos bloques rígidos laterales A y A' de Tg > 40°C. De acuerdo con la definición proporcionada en 1996 por la IUPAC en sus recomendaciones sobre la nomenclatura de polímeros, se indica mediante copolímero de bloques un copolímero constituido por bloques adyacentes que son constitucionalmente diferentes, es decir, bloques que comprenden restos derivados de monómeros diferentes o los mismos monómeros pero según una composición o una distribución secuencial o incluso o una configuración espacial de restos diferente. Un copolímero de bloques puede ser, por ejemplo, un copolímero dibloques, tribloques o en estrella.

El copolímero de bloques es, por ejemplo, un copolímero tribloques A-B-A' que comprende un bloque central flexible B unido mediante enlaces covalentes a dos bloques rígidos laterales A y A' (es decir, dispuestos a cada lado del bloque central b). A y A' pueden ser iguales o diferentes (este tipo de copolímero es indicado también a veces A-b-B-b-A').

Preferentemente, el copolímero de bloques es tal que el (o los) bloque(s) rígido(s) lateral(es) y el bloque B son incompatibles, es decir, presentan un parámetro de interacción Flory-Huggins $\chi_{AB} > 0$ a temperatura ambiente. Esto supone una microseparación de fases con formación de una estructura difásica a escala microscópica. El copolímero de bloques está por tanto nanoestructurado, es decir, se forma en campos cuyo tamaño es inferior a 100 nm, preferentemente comprendido entre 10 y 50 nm. La nanoestructuración presenta como ventaja el conducir a un material bastante transparente cualquiera que sea la temperatura.

El copolímero de bloque puede ser obtenido por medio de técnicas de polimerización conocidas por el experto en la técnica. Una de estas técnicas de polimerización puede ser la polimerización aniónica como se expone, por ejemplo, en los siguientes documentos FR 2762604, FR 2761997 y FR 2761995. Se puede tratar también de la técnica de polimerización por radicales controlada que comprende diversas variantes según la naturaleza del agente de control que se utilice. Se puede citar la SFRP (Stable Free Radical Polymerization) que utiliza nitróxidos como agente de control y es activado por agentes halogenados, la RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer) hace

referencia a productos sulfurados como ditioésteres, tritiocarbonatos, xantatos o ditiocarbamatos. Se puede hacer referencia a la revista general Matyjaszewski, K. (Ed.) , ACS Symposium Series (2003), 854 (Advances in Controlled/Living Radical Polymerization), así como a los siguientes documentos para más detalles sobre las técnicas de polimerización por radicales controlada que pueden ser utilizadas: FR2825365, FR 2863618, FR 2802208, FR 2812293, FR 2752238, FR 2752845, US 5763548 y US 5789487.

Para la obtención de un copolímero tribloques ABA' por medio de la técnica de polimerización por radicales controlada, se puede utilizar ventajosamente una alcoxiamina difuncional de fórmula T-Z-T en la que los grupos T son nitroxidos y el grupo Z es un grupo activador difuncional capaz de generar dos radicales activadores. Se comienza por preparar el bloque central B polimerizando por medio de la alcoxiamina, conduciendo la mezcla de monómeros al bloque central que puede ser descrito según la indicación empleada con anterioridad como T-B-Z-B-T. La polimerización tiene lugar con o sin disolvente, o bien en un medio dispersado. La mezcla se calienta a una temperatura superior a la temperatura de activación de la alcoxiamina. Cuando es obtenido el bloque central B, se añade el o los monómero(s) que conduce(n) a los bloques laterales. Puede ocurrir que como consecuencia de la preparación del bloque central, permanezcan monómeros no completamente consumidos que se puede escoger eliminarlos o no antes de la preparación de los bloques laterales. La eliminación puede consistir, por ejemplo, en precipitar en un no disolvente, recuperar y secar el bloque central. Si se escoge no eliminar los monómeros que no son completamente consumidos, estos se pueden polimerizar con los monómeros introducidos para preparar los bloques laterales. En los documentos WO 2006/053984 o WO 03/062293 se encontrarán ejemplos de preparación de copolímeros de bloques mediante polimerización por radicales controlada. Cuando la polimerización comienza mediante la formación del bloque B, los dos bloques laterales A y A' son iguales en términos de composición y de peso molecular medio (el copolímero de bloques por tanto tiene como fórmula ABA).

Si se trata del bloque central B, este presenta una $T_g < 0^\circ\text{C}$. El peso molecular medio numérico M_n está comprendido entre 10.000 y 100.000 g/mol, preferentemente entre 10.000 y 50.000 g/mol (con respecto a la norma PMMA). La proporción en peso del bloque central B en el copolímero de bloques está comprendida entre 5 y 90%.

Si se trata de los bloques laterales A y A', estos presentan una $T_g > 40^\circ\text{C}$.

El copolímero de la invención puede ser funcionalizado con monómeros que portan grupos asociativos introducidos durante la copolimerización. Puede estar injertado también con grupos asociativos después de la etapa de polimerización. El copolímero de la invención confiere a las composiciones adhesivas de las que forma parte un comportamiento cohesivo y adhesivo muy bueno en función de la temperatura.

Preferentemente, el adhesivo según la invención comprende además al menos una resina adherente.

Este adhesivo es depositado generalmente en caliente sobre un sustrato.

Las resinas adherentes adecuadas son, por ejemplo colofonia, ésteres de colofonia, colofonia hidrogenada, politerpenos y derivados, resinas de petróleo aromáticas o alifáticas o resinas cíclicas hidrogenadas. Estas resinas tienen normalmente una temperatura de ablandamiento de bolas y anillos entre 25°C y 180°C y, preferentemente, entre 50°C y 135°C .

Otros ejemplos de derivados de colofonia se describen por ULLMAN'S Vol A 23 p. 79 - 86.

Como derivados de colofonia se pueden citar los obtenidos mediante hidrogenación, deshidrogenación, polimerización o esterificación. Estos derivados pueden ser utilizados como tales o en forma de ésteres de polioles como ésteres de pentaeritritol, polietilenglicol y glicerol.

Como resina adherente se pueden citar todavía los dicitopentadienos.

La presencia de un copolímero portador de grupos asociativos en el adhesivo objeto de la invención permite mejorar la adhesión y la conformación del adhesivo. Por tanto, es posible obtener una adherencia a más baja temperatura con una misma eficacia, con respecto a un adhesivo que no comprende este copolímero. Esto permite reducir la cantidad de resina adherente que va a ser utilizada para tener las propiedades deseadas.

Por tanto, en un modo de realización preferido de la invención, el adhesivo comprende 1 a 70 partes de resinas por 100 partes de mezcla de copolímero y resina y, preferentemente, 20 a 50 partes de resina por 100 partes de mezcla de copolímero y resina.

Los adhesivos objeto de la invención pueden comprender además uno o varios plastificantes como aditivo.

Los plastificantes que pueden ser utilizados en los adhesivos de la invención son, por ejemplo, aceites minerales parafínicos aromáticos o nafténicos. Esencialmente sirven para disminuir la viscosidad y aportar adherencia. La cantidad de plastificante puede estar comprendida entre 10 y 30 partes por 100 partes de mezcla de adhesivo.

Como plastificante se pueden citar todavía ftalatos, azelatos, adipatos, fosfato de tricresilo y poliésteres.

- 5 Los adhesivos de la invención pueden comprender también materiales de carga y estabilizantes como aditivos.

Como ejemplo de materiales de carga se pueden citar sílice, alúmina, vidrio, bolas de vidrio, carbonatos de calcio, fibras e hidróxidos metálicos. Estos materiales de carga no deben reducir demasiado las adherencias ni las propiedades mecánicas o adhesivas de la cola después de su aplicación. La cantidad de materiales de carga puede representar hasta 100 partes por 100 partes de adhesivo.

- 10 Se recomienda añadir estabilizantes como antioxidantes y se pueden utilizar los antioxidantes habituales de los productos termoplásticos.

- 15 Las colas termofusibles de la invención se preparan mediante mezcla en estado fundido, a temperaturas comprendidas entre 130°C y 200°C, hasta que se obtiene una mezcla homogénea. La duración de la mezcla puede ser de aproximadamente 30 minutos a 3 horas. Se pueden utilizar los dispositivos habituales para la conformación de productos termoplásticos como mezcladores internos, extrusores o cilindros.

La presente invención tiene también por objeto un copolímero de bloques que comprende:

- al menos un bloque A constituido por monómeros que incluyen:

- 20 (i) al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ en que R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado de $\text{C}_1\text{-C}_3$, un grupo ramificado de C_4 , un grupo cicloalquilo de $\text{C}_3\text{-C}_8$, un grupo arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, un grupo arilalquilo de $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ que incluye un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo heterocíclico o un grupo heterocicloalquilo que incluye un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, estando eventualmente sustituidos estos grupos con uno o varios grupos iguales o diferentes escogidos entre grupos hidroxilo y halógenos, y/o

(ii) al menos un monómero estirénico como estireno, eventualmente hidrogenado y

- al menos un bloque B que incluye:

- 25 (i) al menos un acrilato de alquilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}_2$ en que R_2 es un grupo alquilo lineal o ramificado de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ eventualmente sustituido con uno o varios grupos iguales o diferentes escogidos entre grupos hidroxilo y halógeno y/o

(ii) al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_3$ en que R_3 es un grupo alquilo lineal de $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ o un grupo alquilo ramificado de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ y/o

- 30 (iii) un monómero diénico como butadieno o isopreno, en que este monómero puede eventualmente haber sido hidrogenado después de la polimerización;

- 35 siendo dicho copolímero de bloques portador de un grupo asociativo basado en un heterociclo nitrogenado, estando unidos dichos grupos asociativos mediante uno o varios enlaces covalentes al copolímero de bloques y siendo escogidos entre un grupo imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo, preferentemente imidazolidonilo.

Mediante "copolímero de bloques" se entiende, según la invención, un copolímero de bloques lineal o en estrella o, por extensión, un copolímero en gradiente. Este copolímero es considerado como una entidad individual en forma auto-soportada y no como una estructura injertada sobre otro (CO)polímero como la corteza de un sistema nucleo-corteza clásicamente utilizado como agente antichoces.

- 40 Preferentemente, el copolímero según la invención tiene un índice de polidispersidad global $\text{Ip} = \text{Mw/Mn}$ (en que Mw es el peso molecular medio ponderal y Mn es el peso molecular medio numérico) entre 1 y 10 y, de forma preferida, entre 1,05 y 2,05.

- 45 El bloque A del copolímero de bloques según la invención tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea superior a 40°C. Puede comprender, por ejemplo, al menos un monómero escogido entre: estireno y alfa-metil-estireno, eventualmente hidrogenados, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo o

isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo o sus mezclas.

Según una forma de realización preferida de la invención, el bloque A comprende o incluso está mayoritariamente constituido por unidades de monómero de estireno.

- 5 Según una forma de realización preferida de la invención, el bloque A comprende, e incluso está mayoritariamente constituido, por unidades de monómeros de metacrilato de metilo.

Además, es posible que el bloque A comprenda además del metacrilato o el estireno, al menos un monómero de diacrilamida cuyos grupos alquilo, lineales o ramificados, incluyen independientemente de 1 a 10 átomos de carbono, como N,N-dimetilacrilamida.

- 10 Por otra parte, el bloque B tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C y, más preferentemente al menos -10°C.

El Bloque B puede comprender por tanto, al menos un monómero escogido entre acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, butadieno, isopreno u otro monómero diénico y sus mezclas.

- 15 Según una forma de realización preferida de la invención, el bloque B comprende, e incluso está mayoritariamente constituido, por monómeros de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo y, eventualmente, de forma menos preferida, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo o sus mezclas.

Según una forma de realización preferida de la invención, el bloque B comprende e incluso está mayoritariamente constituido, por monómeros diénicos como butadieno y/o isopreno. Estos monómeros pueden ser hidrogenados después de la polimerización.

- 20 Un ejemplo particularmente preferido de copolímero de bloques según la invención es un copolímero basado en bloques de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo. Otro ejemplo particularmente preferido de copolímero de bloques según la invención es un copolímero basado en bloques de estireno/acrilato de n-butilo/estireno. Otro ejemplo particularmente preferido de copolímeros de bloques según la invención es un copolímero basado en bloques de estireno/butadieno/estireno.

- 25 Grupos asociativos

Mediante "grupos asociativos" se entienden grupos susceptibles de asociarse unos con otros mediante enlaces de hidrógeno iónicos y/o hidrófobos. Según la invención, se trata según un modo preferido de la invención de grupos susceptibles de asociarse mediante enlaces de hidrógeno que comprenden un heterociclo nitrogenado, preferentemente dinitrogenado, generalmente de 5 o 6 átomos. Los grupos asociativos utilizables según la invención son grupos imidazolidolilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo. El grupo imidazolidonilo es preferido.

- 30

Funcionalización o injertado del copolímero

Según un modo de realización de la invención, los grupos asociativos pueden ser introducidos durante la formación del copolímero. Este modo de realización no es limitativo, pudiendo estar prevista también una extrusión reactiva de una mezcla de grupos asociativos con el copolímero de bloques previamente formado.

- 35 Introducción durante la polimerización:

Los copolímeros objeto de la invención portan grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado. Estos grupos asociativos pueden estar presentes sobre los bloques A así como sobre los bloques B, o únicamente sobre un solo tipo de bloques A o B.

- 40 Una manera de modificar los copolímeros de base, de forma que porten grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, es la funcionalización del polímero durante su polimerización, por medio de monómeros funcionales susceptibles de copolimerizarse y, por tanto de insertarse así en la propia estructura de las cadenas del polímero, portando dichos grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado. Cuando se escoge este modo de funcionalización mediante copolimerización para obtener el copolímero de bloques que porta grupos asociativos según la invención, los monómeros funcionales que portan los grupos asociativos son introducidos durante la polimerización en mezcla con los monómeros utilizados para construir el copolímero de bloques. Por tanto, por ejemplo, en el caso de un copolímero de bloques según la invención, de tipo ABA, los monómeros funcionales que portan los grupos asociativos pueden ser introducidos mezclados con el o los monómeros que constituyen los
- 45

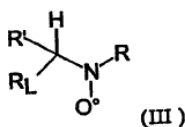
bloques A y/o mezclados con el o los monómeros que constituyen el bloque B.

Se pueden citar como ejemplos de monómeros que permiten la introducción de grupos imidazolidinilo en el polímero el metacrilato de etilimidazolidona y metacrilamida de etilimidazolidona.

5 El copolímero objeto de la invención puede ser obtenido por tanto mediante polimerización por radicales controlada en presencia de un nitróxido, como se describe en la solicitud WO 03/ 062293.

Este procedimiento puede comprender las etapas sucesivas de:

- 1- preparación de una monoalcoxiamina a partir de un nitróxido, como se describe particularmente en la solicitud WO 2004/014926,
- 10 2- preparación de una polialcoxiamina, particularmente una dialcoxiamina, a partir de la monoalcoxiamina obtenida en la etapa 1, por ejemplo, mediante reacción con α,ω -diol en los extremos esterificados mediante un compuesto carboxivinílico como ácido (met) acrílico,
- 15 3- preparación del bloque B mediante polimerización de los monómeros correspondientes en presencia de la polialcoxiamina obtenida en la etapa 2, hasta un grado de conversión preferentemente inferior a 90; eventualmente, eliminación de los monómeros residuales o polimerización de éstos mediante técnicas de polimerización por radicales clásicas,
- 4- mezcla del bloque B así obtenido con los monómeros destinados a formar el bloque A,
- 5- preparación del bloque A utilizando el bloque B como activador de la polimerización, y
- 6- eliminación o polimerización mediante técnicas de polimerización por radicales clásicas de los monómeros residuales eventualmente presentes en el copolímero así obtenido.
- 20 Cuando los monómeros residuales de los bloques A y/o B son eliminados mediante polimerización utilizando técnicas bien conocidas de polimerización por radicales clásicas, la cantidad de activador por radicales clásico, como por ejemplo, un peróxido orgánico o un compuesto azoico y las condiciones de polimerización como, por ejemplo, la temperatura, deben ser escogidos de manera que se asegure que los homopolímeros por radicales clásicos de los monómeros A y/o B tengan pesos moleculares tales que estén mayoritariamente integrados en los
- 25 bloques correspondientes A y/o B del copolímero de bloques preparado mediante polimerización por radicales controlada, según la descripción anterior. Esto es necesario para evitar que las cadenas de homopolímeros clásicos A y/o B obtenidas a partir de los monómeros residuales de la polimerización de bloques no formen nuevas fases separadas de las fases A y B del copolímero de bloques, lo que supone una modificación morfológica que se puede plasmar en un rendimiento adhesivo menos bueno de la composición adhesiva final. Los nitróxidos utilizados en el
- 30 procedimiento tienen, por ejemplo, la fórmula (III) siguiente:



en la cual:

35 R y R', iguales o diferentes, eventualmente unidos de manera que formen un ciclo, indican grupos alquilo de C₁-C₄₀ eventualmente sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo, alcoxilo o amino, indicando R y R' preferentemente y de forma independiente un grupo alquilo de C₁-C₁₀, más preferentemente de C₁-C₆, no sustituido, como un grupo terc-butilo, y

RL indica un grupo monovalente con un peso molar superior a 16 g/mol como un grupo dialquil-fosfonato y, en particular, un grupo dietil-fosfonato.

40 Además, el copolímero de bloques utilizables según la invención puede ser obtenido en el comercio de la empresa ARKEMA bajo la denominación comercial Nanostrength®.

Injertado:

En otra forma de realización de la invención, el copolímero objeto de la invención puede ser obtenido mediante injertado de grupos asociativos en un copolímero de bloques ya constituido que comprende al menos una función reactiva como una función ácido, anhídrido, alcohol, mercaptano, amino, epoxi o isocianato, preferentemente anhídrido, mediante reacción de uno o varios agentes de modificación, que portan por una parte un grupo asociativo y, por otra parte, un grupo reactivo, escogidos entre los grupos amino, mercaptano, epoxi, isocianato, anhídrido, alcohol, preferentemente amino, siendo susceptible dicho grupo reactivo de formar un enlace covalente con dicha función reactiva.

La función anhídrido portada por el copolímero puede ser obtenido de dos maneras. Puede ser introducida durante la polimerización con un monómero preferentemente de tipo anhídrido maleico, o bien después de la polimerización, este modo de obtención se describe en lo que sigue. La adición del anhídrido durante la polimerización es preferida, cuando esta vía no sea posible o lo sea difícilmente, se escoge la formación del anhídrido sobre el polímero.

Introducción o formación de anhídridos

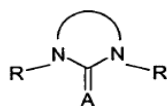
En esta forma de realización, los anhídridos son injertados sobre el copolímero. El copolímero puede ser, por ejemplo, un copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno, en el que el bloque blando ha sido hidrogenado. Seguidamente es injertado anhídrido maleico sobre este bloque blando mediante reacción de radicales utilizando, por ejemplo peróxidos. Esta reacción puede ser efectuada en una extrusora.

En esta otra forma de realización, son formados anhídridos sobre el copolímero. El copolímero portador de funciones reactivas puede ser, por ejemplo, un copolímero de bloques de metacrilato de metilo-acrilato de butilo-metacrilato de metilo (también denominado MAM-ABU-MAM), que contiene funciones anhídrido. Este puede ser obtenido a partir de un copolímero de bloques de (met)acrilato de alquilo, particularmente de metilo y de (met)acrilato de butilo), funcionalizado con ácido (met)acrílico que contiene, por ejemplo, entre 0,5 y 15% en moles de unidades de ácido (met)acrílico. Este copolímero de bloques funcionalizado por medio de ácido metacrílico es seguidamente tratado para obtener las funciones anhídrido que se someten a un procedimiento de ciclación, preferentemente en condiciones de catálisis básica, que puede ser llevado a cabo particularmente en una extrusora. Entre los catalizadores básicos preferidos se encuentran la sosa y el metóxido de sodo, CH_3ONa . La ciclación se puede efectuar mediante un paso por una extrusora de husillo único o doble del copolímero de partida con el catalizador y, eventualmente, otros aditivos como lubricantes, antioxidantes o colorantes; la temperatura de extrusión puede estar comprendida entre 200 y 300°C y, preferentemente es superior a 250°C. Pueden ser efectuados uno o varios pasos en extrusión para obtener el nivel de ciclación (formación de anhídrido glutárico) deseado. El grado de ciclación puede ser controlado para ajustar el grado de funciones anhídrido obtenidas que puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 20% en moles por bloque que contiene las funciones anhídridos.

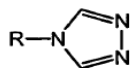
Agentes de modificación:

Los grupos reactivo y asociativo, respectivamente, del agente de modificación, pueden estar separados por una cadena rígida o flexible constituida por 1 a 30 átomos de carbono de los que al menos algunos pueden estar sustituidos y, eventualmente, por uno o varios heteroátomos, escogidos, en particular, entre azufre, oxígeno y nitrógeno, incluyendo dicha cadena eventualmente uno o varios puentes de éster o amida. Se trata preferentemente de una cadena alquileo lineal o ramificada de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ eventualmente interrumpida con uno o varios átomos de nitrógeno, más preferentemente una cadena alquileo lineal de $\text{C}_1\text{-C}_6$.

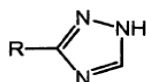
El agente de modificación puede responder también a una cualquiera de las fórmula (B1) a (B4):

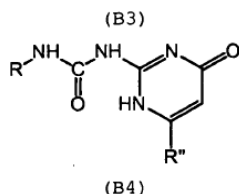


(B1)



(B2)





en las cuales:

R indica un resto que contiene al menos un grupo reactivo,

R' indica un átomo de hidrógeno,

5 R'' indica un átomo de hidrógeno o un grupo cualquiera

A indica un átomo de oxígeno o de azufre o de un grupo -NH, preferentemente un átomo de oxígeno.

Los ejemplos preferidos de agentes de modificación 2-aminoetilimidazolidona (UETA), 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidona (UTETA), 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino)]etil}amino)etil)imidazolidona (UTETA), N-(6-aminoetil)-N'-(6-metil-4-oxo-1,4-dihidropirimidin-2-il)urea (UPy), 3-amino-1,2,4-triazol(3-ATA) y 4-amino-1,2,4-triazol(4-ATA). La UETA es preferida para una utilización en la presente invención.

Algunos de estos compuestos pueden ser obtenidos mediante reacción de úrea con una poliamina. Por ejemplo, la UETA, UTETA y UTEPA pueden ser preparadas respectivamente haciendo reaccionar urea con dietileno-triamina (DETA), trietileno-tetramina (TETA) y tetraetileno-pentamina (TEPA).

15 El número de grupos asociativos portados por el copolímero en esta forma de realización según la invención puede ser fácilmente ajustado haciendo variar la cantidad de agente de modificación o el tiempo y la temperatura de reacción. En general se prefiere que la cantidad de agente de modificación represente de 0,1 a 15% en peso, más preferentemente de 0,5 a 5% en peso con respecto al peso del copolímero portador de funciones reactivas y/o que el número de grupos asociativos por cadena de copolímero esté comprendido entre 1 y 200 y, preferentemente entre 1 y 30.

20 En un modo de realización preferido de la invención, el número medio de grupos asociativos por cadena de copolímero es superior o igual a 3 y, preferentemente, comprendido entre 3 y 200 y, de manera especialmente preferida, entre 3 y 30.

El procedimiento de injertado se realiza haciendo reaccionar el agente de modificación y el copolímero portador de funciones reactivas. Esta etapa se puede realizar en estado fundido, por ejemplo, en una extrusora o un mezclador interno a una temperatura que puede ser de 100°C a 300°C y, preferentemente, de 150°C a 280°C e incluso de 200° a 280°C. El agente de modificación se mezcla con polímero solo, o por medio de un aditivo que permita la impregnación de los granos de polímero sólido mediante el agente de modificación previamente fundido. La mezcla sólida antes de la introducción en la extrusora o el mezclador puede hacerse más homogénea mediante enfriamiento para hacer solidificar el agente de modificación. También es posible dosificar este último en la extrusora o el mezclador después de comenzar la fusión del polímero que va a ser injertado. El tiempo a la temperatura de injertado puede ser desde algunos segundos hasta 5 minutos. El agente de modificación puede ser introducido en la extrusora en forma de una mezcla maestra en un polímero que puede ser el polímero que va a ser injertado. Según este modo de introducción, la mezcla maestra puede comprender hasta 30% en peso de agente de modificación; seguidamente, la mezcla maestra es "diluida" en el polímero que va a ser injertado durante la operación de injertado. Según otra posibilidad, el injertado se puede efectuar mediante reacción en fase disolvente, por ejemplo, en cloroformo anhidro. En este último, la temperatura de reacción puede ser de 5°C a 75°C, durante un tiempo desde algunos minutos hasta un día y a concentraciones de polímeros antes del injertado comprendidas entre 1 y 50% en peso, con respecto al peso total de la solución. Según el disolvente escogido, la temperatura de la reacción de injertado puede variar entre 5 °C y 150°C y, preferentemente, entre 25°C y 100°C.

40 Se ha puesto de manifiesto que el copolímero objeto de la invención permite mejorar la adhesión en caliente entre dos soportes.

La presente invención tiene también por objeto la utilización de un copolímero portador de grupos asociativos como se describió anteriormente, para mejorar el comportamiento cohesivo y adhesivo en función de la temperatura de las

composiciones adhesivas de las que forma parte, permitiendo conseguir una estabilidad térmica muy buena.

Por tanto, un copolímero portador de grupos asociativos como se describió anteriormente puede ser utilizado para mejorar la adhesión y/o la conformación del adhesivo; dicho de otro modo, se obtiene una adherencia a temperatura más baja con una misma eficacia, lo que permite reducir la cantidad de resina adherente que va a ser utilizada para tener las propiedades deseadas.

La adición de estos grupos asociativos puede permitir también mejorar la cohesión de las colas y adhesivos, hacer que la capa de cola sea más resistente, por ejemplo, limitar el desprendimiento durante la aplicación de una tensión. Contrariamente a las colas reticuladas conocidas, el adhesivo objeto de la presente invención puede ser conformado a temperatura elevada gracias a sus enlaces termo-reversibles. Estos grupos asociativos pueden conferir también al adhesivo una mejor resistencia a los disolventes.

La presente invención tiene también por objeto la utilización de un adhesivo como se describió anteriormente para la fabricación de etiquetas, adhesivos para unir con dos hojas o capas de papel entre ellas o bien una hoja o capa de papel con otro objeto, como una bolsa de plástico o de papel plastificado, colas termofusibles estructurales o de reparación utilizables en construcción, bricolaje, fabricación de objetos que incluyen artículos de higiene como pañuelos o servilletas desechables, comprendidas igualmente las piezas componentes de vehículos, barcos, aviones y comprendidos también artículos de vestuario o decoración como zapatos, vestimentas, muebles y objetos decorativos y comprendidos artículos de oficina como portafolios, lámparas, así como cualquier otra aplicación que precise el ensamblado de dos superficies sin utilización de un vehículo líquido (agua o disolvente). Gracias a los adhesivos termofusibles de la invención, portadores de grupos asociativos, se podrán efectuar también pegados sobre superficies difíciles como cartón o revestimientos de suelos.

La invención se comprenderá mejor por medio de los ejemplos siguientes, proporcionados con fines de ilustración únicamente y que no tienen como objetivo restringir el alcance de la invención, definido por las reivindicaciones anejas.

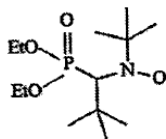
Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero según la invención

1A - Preparación del copolímero de bloques

Preparación de ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-n-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxi]propiónico

En un reactor de vidrio de 2 l purgado con nitrógeno, se introducen 500 ml de tolueno desgasificado, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cobre en polvo (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N"-pentametil-dietilenotriamina o PMDETA (500 mmol) y seguidamente, bajo agitación y a temperatura ambiente (20°C) se introduce una mezcla que contiene 500 ml de tolueno desgasificado, 42,1 g de ácido 2-bromo-2-metilpropiónico (250 mmol) y 78,9 g de SG1 (ARKEMA) al 84% (225 mmol), que tiene la fórmula:



Se deja reaccionar durante 90 minutos a temperatura ambiente y bajo agitación y seguidamente se filtra el medio de reacción. El filtrado toluénico se lava dos veces con 1,5 l de una solución acuosa saturada de NH₄Cl.

Se obtiene un sólido amarillento que se lava con pentano para proporcionar ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxi]propiónico (rendimiento: 60%). La estructura se confirma particularmente mediante espectrometría de masas y RMN¹H.

Preparación de una dialcoxiamina

Se introduce en un balón de 100 ml purgado con nitrógeno 2 g de la monoalcoxiamina obtenida como se describió anteriormente; 0,52 g de diacrilato de 1,4-butanodiol con una pureza > 98% (1 eq.) y 6,7 ml de etanol. Se calienta a reflujo durante 20 h a 78°C y seguidamente el etanol se evapora bajo vacío. Se obtiene 2,5 g de un aceite amarillo muy viscoso.

El análisis de RMN ^{31}P muestra la desaparición total de la monoalcoxiamina (27,4 ppm) y la aparición de la dialcoxiamina (multiplete a 24,7-25, 1 ppm). El análisis mediante espectrometría de masas de tipo electropulverización pone de manifiesto un peso de 961 (M +).

Preparación del copolímero de bloques

5 La síntesis se hace en dos etapas:

➤ 1ª etapa: Preparación en masa de un polímero de poli(acrilato de n-butilo) vivo

10 En un reactor de polimerización de 2 l equipado con un motor de agitación a velocidad variable, entradas para la introducción de reactivos, orificios para la introducción de gases inertes que permitan atrapar oxígeno, sondas de medición de la temperatura, un sistema de condensación de vapores con reflujo, una doble envoltura que permita calentar/enfriar el contenido del reactor gracias a la circulación en las mismas de un fluido portador de calor, se introducen 146 g de acrilato de butilo, 7,68 g de ácido metacrílico y 3,93 g de dialcoxiamina obtenida como se describió anteriormente. Después de diversas degasificaciones con nitrógeno, el medio de reacción se lleva a 115°C y esta temperatura es mantenida mediante regulación térmica durante varias horas.

Se realizan tomas de muestras a lo largo de la reacción con el fin de:

15 - determinar la cinética de polimerización por gravimetría (medición de extracto seco),
- seguimiento de la evolución del peso molecular numérico (Mn) en función de la conversión de monómero en polímero.

Cuando se alcanza una conversión de 70%, el medio de reacción se enfría a 60°C y el acrilato de butilo residual es eliminado mediante evaporación bajo vacío.

20 Los pesos moleculares de poli(acrilato de n-butilo) en equivalentes de poliestireno son de 49.090 g/mol para Mp (peso molecular máximo del pico), 35.090 g/mol para Mn (peso molecular medio numérico) y 49.830 g/mol para Mw (peso molecular medio ponderal).

➤ 2ª etapa: Recebado de poli(acrilato de N-butilo) vivo mediante metacrilato de metilo

25 A 60°C, se añaden 478 g de metacrilato de metilo y 1.028 g de tolueno previamente degasificados a poli(acrilato de n-butilo) anteriormente preparado. El medio de reacción se calienta seguidamente a 105°C durante 1 hora, seguidamente a 120°C durante 1 hora complementaria. La conversión alcanzada es de aproximadamente 50%. Después de volver a temperatura ambiente, la solución de copolímero (metacrilato de metilo-acrilato de n-butilo-metacrilato de metilo) al 50% en peso de acrilato de N-butilo se extrae del reactor y los monómeros y disolventes residuales se eliminan mediante evaporación bajo vacío.

30 Los pesos moleculares del copolímero en equivalente de estireno son 139.800 g/mol para Mn (peso molecular medio numérico) y 285.192 g/mol para Mw (peso molecular medio ponderal). El índice de polidispersidad es de 2,04.

El copolímero obtenido se denomina con la referencia "AG07".

1B Formación de anhídrido

El copolímero anterior comprende 5% de ácido metacrílico en la fase ABU.

35 Este copolímero se coloca una noche en una estufa bajo vacío a 235°C para formar anhídridos (reacción entre un resto de ácido metacrílico y un resto acrilato de butilo o entre dos restos de ácido metacrílico).

El copolímero obtenido es indicado mediante la referencia "AG12".

1C - Mezcla del copolímero de bloques con UDETA mediante coextrusión

El copolímero preparado como se describe en el ejemplo 1B se mezcla con UDETA en las condiciones siguientes:

40 La reacción de injertado entre UDETA y el anhídrido formado sobre MAM/ABU/MAM es muy rápida, por lo que se hace mediante extrusión reactiva sobre una micro-extrusora de marca DSM Research®

El protocolo experimental es entonces el siguiente:

En una caja de aluminio se pesan X gramos de anhídrido MAM/ABU/MAM e Y gramos de UDETA. Se realizan 3 mezclas, las cantidades X e Y son respectivamente: 14,85 g y 0,15 g para un grado de injertado de 1%, denominado con la referencia "AG13"; 14,7 g y 0,3 g para un grado de injertado de 2%, indicado con la referencia "AG14" y 14,25 g y 0,75 g para un grado de injertado de 5%, indicado con la referencia "AG15".

- 5 En un primer momento, se introduce solo el copolímero en la extrusora por medio de un pistón neumático y seguidamente se deja mezclar durante algunos minutos.

Una vez que la mezcla que es bien homogénea, se introduce la UDETA líquida por medio de una pipeta por la abertura. El conjunto se deja mezclar seguidamente durante 6 minutos en las condiciones detalladas en la Tabla 1 siguiente:

- 10 Tabla 1: perfil de temperatura

Colocación de la sonda	Temperatura antes	Temperatura después
Alta	220°C	220°C
Media	220°C	220°C
Baja	220°C	220°C
Temperatura del fondo	210°C	

Velocidad de los husillos: 150 revoluciones por minuto.

Ejemplo 2: Evaluación de las propiedades mecánicas del copolímero según la invención, mediante el estudio de la adhesión en caliente (ensayo SAFT):

2A - Protocolos de los ensayos realizados

- 15 El ensayo SAFT (norma ASTM de 4498) mide la capacidad de un HMPSA para resistir una fuerza estática de 0,5 KGF, bajo el efecto de una elevación regular de la temperatura de 0,4°C/min.

La SAFT se define como la temperatura a la que se puede observar una separación por desplazamiento vertical paralelo de un área de 25 x 25 mm² revestida con polímero como el obtenido en el ejemplo 1, en una placa de cartón plana.

- 20 Se comprime una película de copolímero a 190°C durante 2 minutos entre dos hojas de papel siliconado bajo una fuerza de 400 daN. Seguidamente se corta un cuadrado de 25 x 25 mm² y se coloca entre 2 muestras de cartón y se comprime a 190°C bajo 400 daN durante 2 minutos. Las bandas que van a ser ensayadas deben ser acondicionadas al menos 4 horas antes del ensayo en una pieza climatizada (23 ± 2)°C, (50 ± 5)% de HR. La cinta auto-adhesiva es aplicada por medio de un rodillo estándar normalizado de 2 Kg.

- 25 2B - Resultados obtenidos

Los resultados así obtenidos se recogen en la Tabla 2 siguiente:

Tabla 2: Recapitulación de las temperaturas de caída

Referencia	Composición	Temperatura media de caída	Desviación-tipo
AG07 (ejemplo comparativo)	MC101 sin UDETA ni anhídrido	161°C	4,3
AG12 (ejemplo comparativo)	MC 101 sin UDETA con anhídridos	140°C	3,8

Referencia	Composición	Temperatura media de caída	Desviación-tipo
AG13 (copolímero según la invención)	MC 101 1% UDETA	No caída	/
AG14 (copolímero según la invención)	MC 101 2% UDETA	No caída	/
AG15 (copolímero según la invención)	MC 101 5% UDETA	No caída	/

La estufa se calienta hasta una temperatura de 170°C, las muestras para las que se menciona "no caída" no alcanzan esta temperatura sin que las que las dos placas de cartón se despeguen.

- 5 Se observa que los copolímeros objeto de la invención presentan una mejor adhesión en caliente entre dos soportes con respecto a los copolímeros que no son según la invención, que no portan un grupo asociativo basado en un heterociclo nitrogena.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termofusible que comprende un copolímero de bloques portador de grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, estando unidos dichos grupos asociativos mediante uno o varios enlaces covalentes al copolímero de bloques y siendo escogidos entre un grupo imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo y uredidopirimidilo, preferentemente imidazolidonilo.
2. Adhesivo según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho copolímero comprende:
 - de 1 a 99% de al menos un bloque flexible cuya temperatura de transición vítrea es inferior a la temperatura ambiente de al menos 10°C, y
 - de 1 a 99% de al menos un bloque rígido cuya temperatura de transición vítrea es superior a la temperatura ambiente de al menos 20°C.
3. Adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende además al menos una resina adherente.
4. Adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un aditivo escogido entre un plastificante, un material de carga, un estabilizante y sus mezclas.
5. Copolímero de bloques que comprende:
 - al menos un bloque A constituido por monómeros que incluyen:
 - (i) al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ en que R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado de $\text{C}_1\text{-C}_3$, un grupo ramificado de C_4 , un grupo cicloalquilo de $\text{C}_3\text{-C}_8$, un grupo arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, un grupo arilalquilo de $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ que incluye un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo heterocíclico o un grupo heterocicloalquilo que incluye un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, estando eventualmente sustituidos estos grupos con uno o varios grupos iguales o diferentes escogidos entre grupos hidroxilo y halógeno, y/o
 - al menos un monómero estirénico como estireno, eventualmente hidrogenado y
 - al menos un bloque B que incluye:
 - (i) al menos un acrilato de alquilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$ en que R_2 es un grupo alquilo lineal o ramificado de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ eventualmente sustituido con uno o varios grupos iguales o diferentes escogidos entre grupos hidroxilo y halógeno y/o
 - (ii) al menos un metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_3$ en que R_3 es un grupo alquilo lineal de $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ o un grupo alquilo ramificado de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ y/o
 - (iii) un monómero diénico como butadieno o isopreno,siendo dicho copolímero de bloques portador de grupos asociativos basados en un heterociclo nitrogenado, estando unidos dichos grupos asociativos mediante uno o varios enlaces covalentes al copolímero de bloques y siendo escogidos entre un grupo imidazolidonilo, triazolilo, triazinilo, bis-ureilo, ureido-pirimidilo, preferentemente imidazolidonilo.
6. Copolímero según la reivindicación 5, caracterizado porque el bloque A comprende o está constituido por monómeros de metacrilato de metilo.
7. Copolímero según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque el bloque B comprende al menos un monómero escogido entre acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo y sus mezclas.
8. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el copolímero es un copolímero de bloques de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo/metacrilato de metilo.
9. Copolímero según la reivindicación 5, caracterizado porque el bloque A comprende o está constituido por monómeros de estireno.

10. Copolímero según la reivindicación 5 ó 9, caracterizado porque el bloque B comprende o está constituido por monómeros de butadieno y/o isopreno.
11. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 9, caracterizado porque el copolímero es un copolímero de bloques de estireno/acrilato de butilo/estireno.
- 5 12. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque el número medio de grupos asociativos por cadena de copolímero está comprendido entre 1 y 200 y, preferentemente, entre 1 y 30.
13. Utilización de un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, para la fabricación de un adhesivo.
- 10 14. Utilización de un copolímero como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, para mejorar la resistencia en estado fundido de un adhesivo termofusible y/o su adhesión a soportes.