

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 402**

51 Int. Cl.:

C08F 297/02 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2003** **E 03712901 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 1489116**

54 Título: **Copolímero dibloque y composiciones adhesivas sensibles a la presión que lo contienen**

30 Prioridad:

26.03.2002 JP 2002086270

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

27.10.2015

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 SAKAZU
KURASHIKI-SHI, OKAYAMA 710-8622, JP**

72 Inventor/es:

**MORISHITA, YOSHIHIRO;
HAMADA, KENICHI y
SASAKI, SHIGERU**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 549 402 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

Copolímero dibloque y composiciones adhesivas sensibles a la presión que lo contienen

Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a una composición adhesiva termoplástica que incluye un copolímero dibloque acrílico y un copolímero tribloque útil para proporcionar un adhesivo acrílico excelente en relación con diversas características adhesivas, como poder de agarre y adhesión, sin que ello influya negativamente en la resistencia al calor o a los agentes atmosféricos del mismo, y en particular a un adhesivo acrílico excelente en relación con la procesabilidad termoplástica.

Antecedentes

10 En los últimos años se venido utilizando ampliamente un adhesivo acrílico (la palabra "adhesivo" significa "adhesivo sensible a la presión") para materiales adhesivos tales como cintas o láminas adhesivas, aprovechando sus características de resistencia al calor y resistencia a los agentes atmosféricos, que son superiores a las de adhesivos de tipo caucho y se deben a su estructura. En general, los adhesivos acrílicos se clasifican principalmente, basándose en su forma, en adhesivos de tipo solución, de tipo emulsión y de tipo termoplástico. Entre estos adhesivos, el adhesivo de
15 tipo solución es un adhesivo disuelto en un disolvente orgánico. El adhesivo se aplica sobre un sustrato y después se evapora el disolvente orgánico, formando así una capa adhesiva sobre el sustrato. Esto conlleva el problema del efecto del disolvente orgánico utilizado en el medio ambiente. En lo que respecta al adhesivo de tipo emulsión, el adhesivo se aplica en forma de emulsión sobre un sustrato y después se evapora el agua, formando así una capa adhesiva sobre el sustrato. Esto conlleva problemas de tratamiento de las aguas residuales y una alta energía de secado. En lo que
20 respecta al adhesivo termoplástico, éste se aplica fundido en caliente sobre un sustrato, formando así una capa adhesiva sobre el sustrato. Por consiguiente, el adhesivo se caracteriza por resultar poco contaminante para el medio ambiente y tener una excelente seguridad, no requiriendo ningún paso de secado de disolvente orgánico o agua en comparación con el adhesivo de tipo solución y de tipo emulsión, para una alta productividad de los materiales adhesivos. Además, el adhesivo de tipo termoplástico tiene muchas ventajas desde el punto de vista del ahorro energético y de recursos. Sin embargo, una desventaja del adhesivo de tipo termoplástico es que su poder de agarre se reduce bajo condiciones de alta temperatura, ya que se funde con el calor.

Por tanto, en lo que respecta a las características de los adhesivos termoplásticos acrílicos, es preferible que tengan una excelente resistencia al calor y a los agentes atmosféricos, y que sean excelentes en relación con diversas características adhesivas, como poder de agarre y adhesión, y presenten una excelente procesabilidad termoplástica.
30 Para someter un agente adhesivo a una aplicación termoplástica se requiere lo siguiente: la viscosidad del adhesivo fundido debe ser baja; el cambio de volumen entre el adhesivo fundido y el adhesivo a temperatura ambiente debe ser pequeño; su estabilidad térmica debe ser superior. Entre estas cuestiones, la viscosidad del adhesivo fundido se puede reducir mezclando un plastificante, un agente de pegajosidad con una baja temperatura de reblandecimiento, junto con el adhesivo. Sin embargo, el poder de agarre se reduce notablemente.

35 En los últimos años, las exigencias impuestas a las características de los adhesivos han subido a un nivel superior. En esta situación existe un intenso deseo de proporcionar un adhesivo de tipo termoplástico que tenga características adhesivas, como poder de agarre y adhesión, y también procesabilidad termoplástica. Es muy importante satisfacer este deseo. Como investigaciones anteriores para la obtención de un adhesivo de tipo termoplástico acrílico con las características arriba mencionadas se conocen por ejemplo los siguientes documentos:

40 (1) La solicitud de Patente Japonesa Abierta (JP-A) nº 2-103277 (a la que corresponde el documento EP-A nº 0349270) propone la obtención de un copolímero de bloques con un bloque polimérico formado por metacrilatos de alquilo y un bloque polimérico formado por acrilatos de alquilo, mediante polimerización con agentes iniciadores-transferentes (inferfer en inglés) utilizando un agente como xilileno-bis(N,N-dietilditiocarbamato) o xilileno-bis(N-carbazolditiocarbamato) y después el copolímero en bloque como polímero de base para adhesivos.

45 (2) La Publicación de Patente Japonesa (JP-B) nº 59-33148 y los documentos JP-A nº 9-125019 y 9-324165 proponen un copolímero en bloque con un bloque polimérico formado por acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo y un bloque polimérico formado por monómeros vinílicos como polímero base para adhesivos que presenta una excelente resistencia a los agentes atmosféricos.

50 (3) El documento JP-A nº 11-302617 propone, como polímero base para adhesivos, un copolímero en bloque que incluye un bloque polimérico formado principalmente por metacrilatos de alquilo y con una temperatura de transición vítrea de +110°C o más y una sindiotacticidad del 70% o más, y un bloque polimérico formado principalmente por acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo y con una temperatura de transición vítrea de +30°C o menos.

Además, el documento JP-A nº 11-323072 revela que a éste se le incorpora un copolímero dibloque formado por acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, ajustando así las propiedades adhesivas con un buen equilibrio para
55 mejorar las características generales de las propiedades adhesivas o mejorar la procesabilidad termoplástica.

(4) Los documentos JP-A nº 2001-139646 y 2001-288439 (a los que corresponde el documento US-A nº 2001-0044024) proponen, como polímero base para adhesivos, un polímero en bloque en estrella acrílico obtenido por polimerización radicalaria en múltiples pasos. Los documentos WO0044846 y EP0545184 describen diversas composiciones de copolímeros en bloque basados en metacrilato, incluyendo composiciones de material adhesivo.

- 5 Sin embargo, de acuerdo con los adhesivos acrílicos propuestos en los documentos oficiales arriba mencionados, todavía no se han proporcionado necesariamente características lo suficientemente buenas en cuando a las propiedades adhesivas, como poder de agarre y adhesión, y a la procesabilidad termoplástica. En la situación actual, el mercado requiere polímeros acrílicos útiles para obtener composiciones adhesivas con las características arriba mencionadas con el fin de obtener un alto margen de formulaciones adhesivas.
- 10 Los copolímeros dibloque propuestos en los documentos JP-A nº 9-324165 y 11-323072 y otros tienen adherencia por sí mismos y, en consecuencia, hay problemas para su producción fácilmente en forma de pastilla, de polvo o en forma líquida (que puede consistir en una forma como sirope de almidón), que es un tipo de envasado de un producto de resina sintética común. Por consiguiente, la manejabilidad de los mismos es baja y la mejora de su viscosidad de fusión es insuficiente.
- 15 En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo termoplástico acrílico excelente en relación con diversas propiedades adhesivas, como poder de agarre y adhesión, y también excelente en relación con su procesabilidad termoplástica, sin que ello influya negativamente en su resistencia al calor o a los agentes atmosféricos; así como un material adhesivo que incluye la composición adhesiva termoplástica.

- 20 Los inventores han realizado intensas investigaciones sobre los problemas arriba mencionados para descubrir que un copolímero en bloque acrílico que presenta una estructura específica es útil para obtener un adhesivo termoplástico acrílico excelente en relación con diversas propiedades adhesivas, como poder de agarre y adhesión, y también excelente en relación con la procesabilidad termoplástica, sin que ello influya negativamente en la resistencia al calor o a los agentes atmosféricos. Como consecuencia, han desarrollado la presente invención.

Descripción de la Invención

- 25 La presente invención es una composición adhesiva termoplástica que comprende el copolímero dibloque y el copolímero tribloque según la reivindicación 1.

Además, la presente invención también se refiere a un material adhesivo que incluye la composición adhesiva termoplástica según la reivindicación 1.

Mejores Formas de Realización de la Invención

- 30 El copolímero dibloque incluido en la composición adhesiva termoplástica de la presente invención es un copolímero dibloque tipo X-Y representado por la fórmula general (I). En la fórmula general (I), X representa un bloque polimérico formado por unidades metacrilato de alquilo, siendo el alquilo un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un alquilo de estructura cíclica, e Y representa un bloque polimérico formado por unidades acrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y/o unidades de metacrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 5 a 20 átomos de carbono. Desde el punto de vista de las características adhesivas, la procesabilidad termoplástica y otros, preferentemente es un copolímero dibloque representado por la fórmula general (I) donde el bloque polimérico X está formado principalmente por unidades metacrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y el bloque polimérico Y está formado principalmente por unidades acrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 1 a 20 átomos de carbono.

- 40 Ejemplos de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono en el bloque polimérico X incluyen los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo y terc-butilo. Ejemplos de alquilo de estructura cíclica incluyen los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo e isobornilo. Estos grupos pueden tener un sustituyente. Ejemplos de sustituyentes incluyen grupos alcoxi, como grupos metoxi, etoxi, n-propoxi e isopropoxi y terc-butoxi; grupos amino, como grupos N,N-dimetilamino y N,N-dietilamino; y átomos de halógenos, como cloro, bromo y flúor.

- 45 El monómero que constituye la unidad metacrilato de alquilo, donde el alquilo es un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un alquilo de estructura cíclica, no está limitado necesariamente, y ejemplos del mismo incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo y metacrilato de trifluorometilo. Éstos se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más de ellos.

- 50 En el caso en el que el bloque polimérico X sea un bloque polimérico formado por unidades metacrilato de alquilo, donde el alquilo es un alquilo de 5 o más átomos de carbono y sin estructura cíclica, la temperatura de transición vítrea (Tg) del bloque polimérico X es baja. Por consiguiente, cuando se utiliza como un componente de mezcla para un adhesivo, su poder de agarre y la resistencia al calor resultan perjudicados. Por tanto, este caso no es preferible. Por esta razón, la temperatura de transición vítrea (Tg) del bloque polimérico X es preferiblemente de +50°C o superior, de forma especialmente preferente +70°C o superior.

El bloque polimérico representado por X en la fórmula general (I) puede incluir únicamente las unidades metacrilato de alquilo arriba mencionadas. No obstante, el bloque polimérico puede contener una unidad monomérica diferente de las unidades metacrilato de alquilo, donde el alquilo es un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un alquilo de estructura cíclica, si su proporción es una proporción pequeña dentro de un margen tal que los efectos ventajosos de la presente invención no resultan afectados negativamente (normalmente un 20% o menos en masa del total del bloque polimérico X). Como unidad monomérica adicional puede estar incluido: un constituyente procedente de un monómero tal como un metacrilato de alquilo de 5 o más átomos de carbono, como metacrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de dodecilo; un acrilato de alquilo, como acrilato de metilo, acrilato de n-butilo o acrilato de t-butilo; un metacrilato diferente a los ésteres de alquilo, como metacrilato de trimetilsililo; un acrilato diferente a los ésteres de alquilo, como acrilato de trimetilsililo; una metacrilamida, como metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida o N,N-dietilmetacrilamida; una acrilamida, como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida o N,N-dietilacrilamida; un monómero vinílico con un grupo carboxilo, como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, o ácido fumárico; un monómero vinílico aromático, como estireno, α -metilestireno o p-metilestireno; un monómero de dieno conjuntado, como butadieno o isopropileno; una olefina, como etileno o propileno; o una lactona, como ϵ -caprolactona o valerolactona.

Los ejemplos de alquilo de 1 a 20 átomos de carbono en el bloque polimérico Y incluyen los grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, isononilo, dodecilo, tridecilo y estearilo. Ejemplos de alquilo de 5 a 20 átomos de carbono incluyen los grupos n-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, dodecilo y estearilo. Estos grupos pueden tener un sustituyente. Ejemplos de sustituyentes incluyen grupos alcoxi, como metoxi, etoxi, n-propoxi e isopropoxi y terc-butoxi; grupos amino, como grupos N,N-dimetilamino y N,N-dietilamino; y átomos de halógenos, como cloro, bromo y flúor.

El monómero que constituye el acrilato de alquilo, donde el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, no está limitado necesariamente, y ejemplos del mismo incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de estearilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de trifluorometilo y acrilato de trimetoxisililpropilo. Éstos se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más de ellos. El monómero que constituye el metacrilato de alquilo, donde el alquilo tiene de 5 a 20 átomos de carbono, no está limitado necesariamente, y ejemplos del mismo incluyen metacrilato n-pentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de 2-metoxipentilo, metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)pentilo, metacrilato de perfluoropentilo y metacrilato de 2-trimetoxisililpentilo. Éstos se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más de ellos.

En caso de que el bloque polimérico Y sea un bloque polimérico formado por unidades metacrilato de alquilo donde el alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, la temperatura de transición vítrea (T_g) del bloque polimérico Y es alta. Por tanto, cuando el bloque polimérico se utiliza como un componente de mezcla de un adhesivo, el adhesivo se endurece disminuyendo su adhesión y la procesabilidad termoplástica resulta afectada negativamente. Por tanto, este caso no es preferible. Por esta razón, la temperatura de transición vítrea (T_g) del bloque polimérico Y es preferiblemente inferior a +50°C, de forma especialmente preferente +10°C o menos, y de forma todavía más preferente -20°C o inferior.

El bloque polimérico representado por Y en la fórmula general (I) puede contener únicamente unidades acrilato de alquilo donde el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono y/o unidades metacrilato de alquilo donde el alquilo tiene de 5 a 20 átomos de carbono. No obstante, el bloque polimérico puede contener una unidad monomérica diferente de las unidades acrilato de alquilo donde el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono y/o las unidades metacrilato de alquilo donde el alquilo tiene de 5 a 20 átomos de carbono si su proporción es una proporción pequeña dentro de un margen tal que los efectos ventajosos de la presente invención no resultan afectados negativamente (normalmente un 20% o menos en masa del total del bloque polimérico Y). Como unidad monomérica adicional puede incluirse: un constituyente procedente de un monómero tal como un metacrilato de alquilo donde el alquilo tiene 21 o más átomos de carbono; un metacrilato de alquilo donde el alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono; un metacrilato de alquilo donde el alquilo tiene 21 o más átomos de carbono; un metacrilato diferente a los ésteres de alquilo, como metacrilato de trimetilsililo; un acrilato diferente a los ésteres de alquilo, como acrilato de trimetilsililo; una metacrilamida, como metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida o N,N-dietilmetacrilamida; una acrilamida, como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida o N,N-dietilacrilamida; un monómero vinílico con un grupo carboxilo, como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico; un monómero vinílico aromático, como estireno, α -metilestireno o p-metilestireno; un monómero de dieno conjuntado, como butadieno o isopropileno; una olefina, como etileno o propileno; o una lactona, como ϵ -caprolactona o valerolactona.

El copolímero dibloque representado por la fórmula general (I) puede tener opcionalmente, en una cadena lateral de su molécula o en un extremo de la cadena principal de la molécula, un grupo funcional tal como un grupo hidroxilo, carboxilo, anhídrido de ácido, amino o trimetoxisililo, siempre que los efectos ventajosos de la presente invención no resulten afectados negativamente.

Los copolímeros dibloque representados por X-Y, tal como se describen más arriba, son copolímeros dibloque compuestos por un "bloque duro" y un "bloque blando", y hasta ahora se han utilizado copolímeros con forma de torta

de arroz. Sin embargo, los copolímeros presentan problemas relacionados con la manejabilidad. Prestando atención a este punto, los inventores han realizado investigaciones desde el punto de vista de las propias propiedades de producción de un copolímero dibloque y de su manejabilidad en el paso de mezcla del copolímero con otros componentes, para descubrir que un copolímero dibloque que tiene fluidez, por ejemplo a una temperatura de 100°C o más para encontrarse en un estado líquido, presenta una excelente manejabilidad y también para aclarar que el copolímero dibloque es útil para adhesivos.

Así, en la presente invención es necesario que el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X del copolímero dibloque correspondiente a la fórmula general (I) oscile entre 1.000 y 8.000. Para obtener una composición adhesiva excelente tanto en relación con las propiedades adhesivas como en relación con la procesabilidad termoplástica, el peso molecular oscila preferentemente entre 2.000 y 6.000, de forma especialmente preferente entre 3.000 y 5.000. Si el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X es superior a 8.000, el copolímero dibloque resultante adquiere desfavorablemente una forma blanda y pegajosa que disminuye su manejabilidad, o la manejabilidad se deteriora desfavorablemente en el paso de mezcla del copolímero con otros componentes tales como un copolímero tribloque. Además, la viscosidad de la composición que contiene el copolímero dibloque se vuelve alta cuando dicha composición se funde. Por consiguiente, el copolímero dibloque tampoco es preferente para ser utilizado como un componente de mezcla de una composición adhesiva, en particular un adhesivo de tipo termoplástico. Por otro lado, si el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X es inferior a 1.000, el poder de agarre disminuye mucho. Por consiguiente, el bloque polimérico no es preferente para ser utilizado como componente de mezcla de un adhesivo.

Si la proporción de la masa total del bloque polimérico representado por X en la masa total de los bloques poliméricos del copolímero dibloque representado por la fórmula general (I) es demasiado baja, el poder de agarre del copolímero en bloque resultante es demasiado pequeño. Por consiguiente, cuando el copolímero en bloque se utiliza como componente de un adhesivo, las propiedades adhesivas de la composición adhesiva resultante, como su poder de agarre (resistencia a la fluencia de cizallamiento), tienden a caer. Por el contrario, si la proporción de la masa total del bloque polimérico representado por X es demasiado alta, las propiedades adhesivas (en particular la adhesión) del copolímero en bloque resultante tienden a ser insuficientes cuando éste se utiliza como composición adhesiva. A partir de estos puntos, la relación entre la masa del bloque polimérico X contenido en el copolímero dibloque de la presente invención y la masa del bloque polimérico Y, que es la relación másica X/Y, oscila esencialmente entre 1/99 y 10/90, preferentemente entre 5/95 y 10/90.

Cuando el bloque polimérico X se utiliza como componente de mezcla de un adhesivo en el copolímero dibloque de la presente invención, la relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X y su peso molecular promedio en número (M_n) es preferentemente de 1,5 o inferior, de forma especialmente preferente de 1,01 a 1,3, para que su poder de agarre sea excelente.

El peso molecular promedio en peso (M_w) de todo el copolímero dibloque de la invención no está sometido a ninguna limitación particular. Cuando el copolímero dibloque se utiliza como un componente de mezcla de un adhesivo, del peso molecular promedio en peso oscila preferentemente entre 10.000 y 50.000, de forma especialmente preferente entre 10.000 y 200.000, por la siguiente razón: cuando el copolímero dibloque se utiliza como un componente de mezcla de un adhesivo, el poder de agarre y la procesabilidad termoplástica del mismo se pueden hacer compatibles entre sí.

La fluidez del copolímero dibloque de la invención está influida por el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X y la relación másica X/Y. Por consiguiente, cuanto mayor es el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X y mayor es la relación másica X/Y, menor tiende a ser la fluidez. Por tanto, cuando el peso molecular promedio en peso (M_w) del bloque polimérico X que satisface los requisitos de la invención arriba mencionados oscila entre 2.000 y 6.000 y la relación másica de X/Y oscila entre 1/99 y 10/90, el copolímero dibloque puede mantener una fluidez que conduce a una manejabilidad superior en la producción del copolímero dibloque o una manejabilidad superior en el paso de mezcla del copolímero dibloque con otros componentes. Para mejorar la manejabilidad en la producción o la manejabilidad en el paso de mezcla del copolímero dibloque con otros componentes, la viscosidad del copolímero dibloque oscila entre 1 y 1.000 Pa·s, de forma especialmente preferente entre 1 y 500 Pa·s, a temperaturas de 80 a 120°C (ambas inclusive).

El proceso para producir el copolímero dibloque de la invención no está sometido a ninguna limitación particular siempre que permita obtener el copolímero dibloque que satisface los requisitos arriba mencionados. Es posible adoptar un proceso de acuerdo con un proceso conocido. Como proceso para obtener un copolímero en bloque generalmente se adopta un proceso de polimerización viva de un monómero que constituye cada uno de los bloques. Ejemplos del proceso de esta polimerización viva incluyen un proceso de realizar una polimerización aniónica en presencia de una sal de ácido inorgánico, tal como una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo, utilizando un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de polimerización (véanse los documentos JP-B nº 7-25859 y USP nº 5.264.527 correspondientes); un proceso de realizar una polimerización aniónica en presencia de un compuesto de aluminio orgánico utilizando un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de polimerización (véanse los documentos JP-A nº 11-335432 y USP nº 6.329.480 correspondientes); un proceso de realizar una polimerización utilizando un complejo de metal de tierras raras orgánico como iniciador de polimerización (véase el documento JP-A nº 6-93060); un proceso para realizar una polimerización radical en presencia de un compuesto de cobre utilizando un compuesto α -halo-éster como iniciador (véase Macromol. Chem. Phys. vol., 201, pp. 1108-1114 (2000)); y un proceso para utilizar un

iniciador de polimerización radicalaria polivalente o un agente de transferencia de cadena radicalaria polivalente para polimerizar un monómero que constituye cada bloque, produciendo así una mezcla que contiene parcialmente el copolímero dibloque de la invención.

- 5 El método para recoger el polímero después del paso de polimerización no está sometido a ninguna limitación particular. Dado que el copolímero dibloque de la invención es una sustancia líquida de alta fluidez a temperaturas elevadas, el copolímero también se puede manejar con un dispositivo que tenga una baja capacidad de par. Por consiguiente se adopta, por ejemplo, un método de calentar un reactor en forma de depósito con un agitador para eliminar el disolvente utilizado en la polimerización y después recoger el copolímero dibloque a través de una válvula situada en la parte inferior.
- 10 El tipo y los medios para el transporte del copolímero dibloque de la invención no están sometidos a ninguna limitación particular. Dado que el copolímero dibloque de la invención es una sustancia líquida de alta fluidez a temperaturas elevadas, el copolímero dibloque se puede transportar a un dispositivo deseado con buena operabilidad, por ejemplo introduciendo el copolímero dibloque caliente para que esté en estado líquido en un recipiente de pequeña capacidad, como un tambor de almacenamiento, enfriándolo, transportando el recipiente y después calentándolo de nuevo.
- 15 El copolímero dibloque se utiliza adecuadamente como un componente de mezcla en un adhesivo, ya que una composición obtenida mezclando el copolímero con otros componentes de mezcla utilizados, si así se desea, por ejemplo otros polímeros, tiene numerosas propiedades adhesivas superiores a temperaturas elevadas, como su poder de agarre. Además, la composición adhesiva donde se incorpora el copolímero dibloque de la invención se funde fácilmente por la aplicación de calor, para que tenga una alta fluidez. En consecuencia, la composición adhesiva es adecuada para su uso como adhesivo de tipo termoplástico.
- 20

Si así se desea, también es posible incorporar apropiadamente otros componentes en la composición. Los componentes que se pueden incorporar opcionalmente en la composición adhesiva de la invención no están sometidos a ninguna limitación particular, y ejemplos de los mismos incluyen un polímero diferente y un agente de pegajosidad.

- 25 El polímero diferente se puede utilizar sin ninguna limitación especial. Por ejemplo, si el polímero diferente es un polímero termoplástico, se puede utilizar un polímero diferente al copolímero dibloque arriba mencionado. Ejemplos específicos de este polímero incluyen copolímeros en bloque diferentes al copolímero dibloque arriba mencionado, poli(n-butil-acrilato), EPR, EPDM, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo y poli(vinil-acetato). Es posible utilizar uno o más de estos polímeros.

- 30 El copolímero en bloque diferente al copolímero dibloque arriba mencionado no está necesariamente limitado y ejemplos del mismo incluyen copolímeros dibloque diferentes al copolímero dibloque arriba mencionado representado por la fórmula general (I) y que están representados por las fórmulas $(A-B)_a$, $(A-B-C)_b$, $(A-B)_c-A$, $(A-B)_m-Z$, etc., donde A, B y C representan bloques poliméricos diferentes entre sí y al menos uno de ellos está formado por unidades acrilato de alquilo y/o unidades metacrilato de alquilo; a, b y c pueden ser iguales o diferentes y representan en cada caso un número entero de 1 a 10, m representa un número entero de 3 a 30 y Z representa un residuo de compuesto que permite que los copolímeros plurales (A-B) se puedan unir entre sí. Son preferibles los copolímeros en bloque acrílicos. El monómero que constituye los bloques polímeros A, B y C no está necesariamente limitado. Ejemplos de los mismos incluyen metacrilatos de alquilo, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de amilo, metacrilato de isoamilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de dodecilo; acrilatos de alquilo, como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de dodecilo; monómeros de vinilo aromáticos, como estireno, α -metilestireno y p-metilestireno; y monómeros de dieno conjugados, como butadieno e isopreno. Los enlaces dobles en el bloque polimérico formado por los monómeros de dieno conjugados pueden estar hidrogenados.
- 35
- 40

- 45 El polímero diferente es preferentemente un copolímero en bloque acrílico, ya que así se obtiene una composición adhesiva con un excelente poder de agarre. En el copolímero en bloque acrílico, al menos uno de los polímeros A, B y C está formado preferentemente por las unidades acrilato de alquilo y/o las unidades metacrilato de alquilo arriba mencionadas, ya que la compatibilidad entre el copolímero diferente y el copolímero dibloque de la invención es buena para obtener una mejor homogeneidad, mejorando la resistencia al calor y a los agentes atmosféricos de la composición adhesiva. De forma especialmente preferente, todos los bloques poliméricos A, B y C están formados por unidades acrilato de alquilo y/o unidades metacrilato de alquilo. De forma particularmente preferente, el bloque polimérico A está formado por metacrilato de alquilo, el bloque polimérico B está formado por acrilato de alquilo y el bloque polimérico C está formado por metacrilato de alquilo o acrilato de alquilo. Ejemplos específicos y particularmente preferentes de estos copolímeros en bloque acrílicos incluyen los copolímeros tribloque representados por la fórmula A-B-A o A-B-C, como poli(metil-metacrilato)-b-poli(n-butil-acrilato)-b-poli(metil-metacrilato), poli(metil-metacrilato)-b-poli(n-butil-acrilato)-b-poli(metil-acrilato) y poli(metil-metacrilato)-b-poli(n-butil-acrilato)-b-poli(etil-acrilato). Entre estos ejemplos es especialmente deseable un copolímero tribloque representado por la estructura poli(metil-metacrilato)-b-poli(n-butil-acrilato)-b-poli(metil-metacrilato).
- 50
- 55

Los pesos moleculares promedios en peso del bloque polimérico A, el bloque polimérico B y el bloque polimérico C del copolímero en bloque no están necesariamente limitados. En general, los pesos moleculares oscilan en cada caso preferentemente entre 3.000 y 500.000, preferiblemente entre 3.000 y 300.000. El peso molecular promedio en peso de todo el copolímero en bloque no está necesariamente limitado. En general, el peso molecular oscila preferentemente entre 10.000 y 1.000.000, de forma especialmente preferente entre 30.000 y 500.000, y de forma todavía más preferente entre 40.000 y 200.000.

En la composición adhesiva termoplástica de la invención se incorpora un agente de pegajosidad que permite mejorar o ajustar fácilmente la pegajosidad, la adhesión, el poder de agarre y otras características de la misma. El agente de pegajosidad que se puede incorporar no está sometido a ninguna limitación particular. Ejemplos incluyen derivados de colofonia, como éster de colofonia, gomorresina, colofonia de aceite de resina, éster de colofonia hidrogenado, colofonia maleica y éster de colofonia deshidrogenada; resinas terpénicas formadas principalmente por resina terpénica fenólica, α -pineno, β -pineno, limoneno o similares; resina de petróleo (hidrogenada), resina de cumarona-indeno, copolímeros aromáticos hidrogenados, resinas de estireno, resinas fenólicas y resinas de xileno. Éstas se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más de las mismas.

La proporción de mezcla entre el copolímero dibloque, el polímero diferente y el agente de pegajosidad, que son los componentes principales de la composición adhesiva de la invención, se puede seleccionar apropiadamente en función del uso del agente adhesivo, el tipo de objeto a adherir y otras cuestiones, y no está sometida a ninguna limitación particular. Para lograr un poder de agarre y una adhesión excelentes y una buena aplicabilidad de la composición, es preferible que la cantidad del polímero diferente oscile entre 10 y 10.000 partes y la cantidad del agente de pegajosidad oscile entre 0 y 10.000 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero dibloque de la invención. De forma especialmente preferente, la cantidad del polímero diferente oscila entre 10 y 5.000 partes y la cantidad del agente de pegajosidad oscila entre 0 y 5.000 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero dibloque de la invención.

La composición adhesiva termoplástica de la invención puede contener diversos plastificantes en caso necesario. Ejemplos de plastificantes incluyen ésteres de ácido ftálico, como ftalato de dibutilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de di-n-decilo y ftalato de diisodecilo; ésteres de ácido adípico, como adipato de bis(2-etilhexilo) y adipato de di-n-octilo; ésteres de ácido sebácico, como sebacato de bis(2-etilhexilo) y sebacato de di-n-butilo; ésteres de ácido azelaico, como azelato de bis(2-etilhexilo); parafinas, como parafinas cloradas; glicoles, como propilenglicol; aceites vegetales modificados con epoxi, como aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado; ésteres de ácido fosfórico, como fosfato de trioctilo y fosfato de trifenilo; ésteres de ácido fosforoso, como fosfito de trifenilo; oligómeros de éster, como un éster formado por ácido adípico y 1,3-butilenglicol; polímeros de bajo peso molecular, como polibuteno de bajo peso molecular, poliisobutileno de bajo peso molecular y poliisopreno de bajo peso molecular; y aceites, como aceite para facilitar la elaboración y aceites de nafteno. Éstos se pueden utilizar individualmente o en forma de una mezcla de dos o más de ellos. La cantidad de plastificante utilizada oscila generalmente entre 0 y 1.000 partes en masa por 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes de mezcla de adhesivo que no son el plastificante.

En caso necesario, la composición adhesiva termoplástica de la presente invención puede contener diversos aditivos. Ejemplos específicos de aditivos incluyen un antioxidante y un absorbente ultravioleta para mejorar la resistencia a los agentes atmosféricos, la resistencia al calor, la resistencia a la oxidación y otras; un material de carga inorgánico en polvo, como carbonato de calcio, óxido de titanio, mica o talco; y un material de carga fibroso, como fibra de vidrio o fibra de refuerzo orgánica.

El proceso para producir la composición adhesiva termoplástica de la invención no está sometido a ninguna limitación particular. Por ejemplo, la composición se puede obtener utilizando un aparato de mezcla/amasado conocido, como una amasadora-extrusora, una extrusora, un rodillo mezclador o un mezclador Banbury para mezclar y amasar componentes que constituyen la composición adhesiva a una temperatura normalmente entre 100 y 250°C. La composición adhesiva de la invención también se puede obtener disolviendo los componentes respectivos en un disolvente orgánico, mezclando los componentes y destilando después el disolvente orgánico.

Se puede producir un material adhesivo que incluye la composición adhesiva termoplástica de la invención preparando la composición adhesiva de la invención en un estado fundido, aplicando la composición fundida sobre un sustrato de papel, cartón, celofán, resina, tela, madera, metal o similares y que tiene una forma deseada, como forma de película, lámina o cinta, y enfriando después la capa resultante. La composición adhesiva de la invención se disuelve en un disolvente como tolueno para que adquiera el estado de solución, con lo que la composición se puede utilizar como un adhesivo de tipo disolvente. En este caso, el material adhesivo arriba descrito se puede producir aplicando este adhesivo de tipo disolvente sobre un sustrato y evaporando después el disolvente.

Ejemplos de material adhesivo obtenido mediante la formación de una capa de adhesivo hecha a partir de la composición de adhesivo de la invención sobre un sustrato incluyen una lámina adhesiva, una película adhesiva, una cinta adhesiva, una cinta sensible a la presión, una cinta protectora, una cinta aislante eléctrica y un laminado.

Entre los materiales adhesivos arriba mencionados, ejemplos particularmente típicos incluyen una película adhesiva y una cinta adhesiva, estando formada una capa adhesiva a partir de la composición adhesiva de la invención sobre al menos una parte de una superficie de una película base.

La invención se describe específicamente por medio de ejemplos de trabajo y otros.

En los siguientes ejemplos de síntesis, todos los compuestos se han secado y purificado del modo usual y se ha utilizado nitrógeno para eliminar el aire de los mismos. El transporte y suministro de los compuestos se lleva a cabo bajo atmósfera de argón.

- 5 Los pesos moleculares promedios en peso (Mw) y las distribuciones de pesos moleculares (Mw/Mn) de los polímeros y los copolímeros en bloque se han obtenido como pesos moleculares en términos de poliestireno empleando GPC (cromatografía de filtración por gel). La proporción constituyente de cada bloque polimérico del copolímero en bloque se obtiene por medición ¹H-RMN (¹H-resonancia magnética nuclear).

Los dispositivos y condiciones de medida arriba utilizados son los siguientes. (1) GPC:

- 10
- Dispositivo: dispositivo de GPC "HLC-8020", fabricado por Tosoh Corp.
 - Columna de separación: columnas "TSKgel GMHXL", "G4000HXL" y "G5000HXL" fabricadas por Tosoh Corp., conectadas en serie.
 - Agente eluyente: tetrahidrofurano.
 - Caudal de agente eluyente: 1,0 ml/minuto.
- 15
- Temperatura de columna: 40°C.
 - Método de detección: índice de refracción diferencial (RI) (2) ¹H-RMN.
 - Dispositivo: resonador magnético nuclear, fabricado por JEOL. Ltd.
 - Disolvente de deuterio: cloroformo deuterado.

- 20 Como índice de manejabilidad de los copolímeros dibloque, se midió y evaluó la viscosidad de fusión de éstos a distintas temperaturas (80°C y 120°C). Como dispositivo para la medida se utilizó un viscosímetro de tipo Brookfield (fabricado por Brookfield Engineering Labs. Inc.) o un viscosímetro de tipo capilar, modelo flow tester CFT-500 (fabricado por Shimadzu Corp., condiciones: área de la sección de émbolo: 1 cm²; tamaño de matriz (boquilla): 1 mm de diámetro y 10 mm de longitud; y carga de ensayo: 10 kg/cm²).

- 25 Con el fin de evaluar las diversas propiedades adhesivas descritas en la Tabla 1 se prepararon/produjeron composiciones de adhesivo y cintas adhesivas en el siguiente proceso.

(a) Proceso para preparar cualquiera de las composiciones adhesivas y proceso para producir cualquiera de las cintas adhesivas:

- 30 Un copolímero dibloque, un polímero en bloque, un polímero y un agente de pegajosidad con las proporciones másicas de mezcla mostradas en la Tabla 1 se disolvieron en tolueno para obtener una solución de adhesivo en tolueno con una concentración de un 35% en masa, y el disolvente se eliminó por destilación bajo presión reducida para obtener una composición adhesiva.

La solución de adhesivo en tolueno se aplicó sobre una película de tereftalato de polietileno con una máquina de recubrimiento para obtener un espesor de 254 µm. La capa resultante se secó se trató térmicamente a 160°C durante 30 minutos para obtener una cinta con el fin de evaluar las propiedades adhesivas.

- 35 Además, la viscosidad de fusión, la procesabilidad termoplástica y diversas propiedades adhesivas [la adhesividad (pegajosidad de bola), el poder de agarre y la adhesión] de la composición adhesiva obtenida tal como se indica más arriba se midieron y evaluaron de la siguiente manera.

(b) Viscosidad de fusión:

- 40 La viscosidad de fusión se midió utilizando un viscosímetro de tipo capilar, modelo flow tester CFT-500 (fabricado por Shimadzu Corp.) a 180°C bajo las siguientes condiciones: área de la sección de émbolo: 1 cm²; tamaño de matriz (boquilla): 1 mm de diámetro y 10 mm de longitud; y carga de ensayo: 10 kg/cm². El hecho de que la viscosidad de fusión sea apropiada es un indicador de que la procesabilidad termoplástica es buena.

(c) Procesabilidad termoplástica:

- 45 La aplicabilidad de cualquiera de los adhesivos cuando éste se aplica sobre una película de poliéster empleando una máquina de recubrimiento a una temperatura de 180°C para obtener un espesor de revestimiento de 40 µm se decidió de acuerdo con 5 categorías: "muy buena" (⊙), "buena" (○), "ligeramente mala" (Δ), "mala" (x) y "muy mala" (xx).

(d) Adhesividad (pegajosidad de bola):

El valor de pegajosidad de bola se examinó a 25°C de acuerdo con JIS Z 0237. Cuanto mayor es el valor de pegajosidad de bola, mejor es la adhesividad (pegajosidad).

- 50 (e) Poder de agarre:

El poder de agarre se evaluó de acuerdo con JIS Z 0237. Esto es, cualquiera de las cintas adhesivas producidas (anchura: 25 mm, longitud: 25 mm) se adhirió sobre acero inoxidable (SUS 304) y después se suspendió de la misma una carga de 1 kg a una temperatura ambiente de 40 u 80°C. Se registró el tiempo de caída. Cuanto mayor es el tiempo en que la carga se sujeta sin caerse (tiempo de mantenimiento), mejor es el poder de agarre (rendimiento de fluencia).

5 (f) Adhesión:

La adhesión se evaluó mediante un ensayo de despegado de 180° de acuerdo con KIS Z 0237. Esto es, cualquiera de las cintas adhesivas producidas (anchura: 25 mm, longitud: 100 mm) se adhirió sobre acero inoxidable (SUS 304) y una lámina de polietileno de aproximadamente 1 mm de espesor, y después la cinta se despegó en la dirección de 180° con un ángulo de 25° y a una velocidad de 30 cm/minuto.

10 **Ejemplo de Síntesis 1 (síntesis de un copolímero dibloque A1)**

En un matraz de tres cuellos de 1 litro se montó una válvula de tres vías y después se retiró el aire de dentro del matraz y se sustituyó por argón. Después se añadieron 291 g de tolueno, 2,02 g de N,N,N',N"-pentametildietileno-triamina y 12,2 g de una solución de isobutil-bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio en tolueno que contenía 8,18 mmol de aluminio, a temperatura ambiente. Además se añadieron 1,98 g de una solución mixta de ciclohexano y n-hexano que contenía 3,38 mmol de sec-butil-litio. Luego se añadieron 11,1 g de metacrilato de metilo. La solución de reacción adquirió inicialmente un color amarillo. Después de agitar la solución a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora, la solución se volvió incolora. En ese momento se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 1. A continuación, la solución polimérica se enfrió de modo que su temperatura interior bajó a -2°C y después se añadieron gota a gota 143 g de acrilato de n-butilo a lo largo de 5 horas. Una vez finalizada la adición, se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 2. A continuación se añadió 1 g de metanol a la solución de reacción para interrumpir la polimerización. Esta solución de reacción obtenida después de la interrupción de la polimerización se vertió en una cantidad grande de una solución mixta de metanol y agua (la relación de metanol era del 70% en masa), para obtener un precipitado oleaginoso. Éste se utilizó como espécimen de muestra 3.

25 Los especímenes de muestra 1 a 3 se sometieron a medición ¹H-RMN y GPC. En base a los resultados se obtuvieron el Mw (peso molecular promedio en peso), la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) y la relación másica entre el bloque de poli(metil-metacrilato) (PMMA) y el bloque de poli(n-butil-acrilato) (PnBA), y otros parámetros. Como resultado quedó claro que el precipitado oleaginoso finalmente obtenido consistía en un copolímero dibloque A1 de PMMA-bloque-PnBA (PMMA-b-PnBA), el Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA era de 4.700, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,12, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero dibloque era de 92.400, la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) del mismo era de 1,25, y los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA y PnBA eran del 7,1% en masa y el 92,9% en masa, respectivamente.

35 El copolímero dibloque resultante estaba en forma de líquido (líquido de alta viscosidad) a temperatura ambiente (25°C). Su viscosidad de fusión se midió con un viscosímetro de tipo Brookfield. Como resultado, la viscosidad era de 126 Pa·s (1.260 poises) a 80°C y 19 Pa·s (190 poises) a 120°C. Por consiguiente, se demostró que el copolímero estaba en forma de un líquido de alta fluidez y las posibilidades de manejo del mismo, como la transportabilidad, eran excelentes.

Ejemplo de Síntesis 2 (síntesis de un copolímero dibloque A2)

Se sintetizó un copolímero dibloque A2 de PMMA-bloque-PnBA (PMMA-b-PnBA) del mismo modo que en el Ejemplo de Síntesis 1, excepto que se cambiaron las cantidades utilizadas de metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo.

40 El Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA del copolímero dibloque A2 resultante era de 3.000, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,15, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero dibloque era de 43.000, la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) del mismo era de 1,02, y los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA y PnBA eran del 7,0% en masa y el 93,0% en masa, respectivamente.

45 La viscosidad de fusión del copolímero dibloque A2 resultante se midió con un viscosímetro de tipo capilar flow tester. De acuerdo con los resultados, la viscosidad era de 23 Pa·s (230 poises) a 80°C y de 2 Pa·s (20 poises) a 120°C.

Ejemplo de Síntesis 3 (síntesis de un copolímero de bloques B1)

En un matraz de tres cuellos de 1 litro se montó una válvula de tres vías y después se retiró el aire de dentro del matraz y se sustituyó por argón. Después se añadieron 278 g de tolueno, 13,9 g de 1,2-dimetoxietano y 12,0 g de una solución de isobutil-bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio en tolueno que contenía 8,05 mmol de aluminio, a temperatura ambiente. Además se añadieron 1,38 g de una solución mixta de ciclohexano y n-hexano que contenía 2,35 mmol de sec-butil-litio. Luego se añadieron 15,0 g de metacrilato de metilo. La solución de reacción adquirió inicialmente un color amarillo. Después de agitar la solución a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora, la solución se volvió incolora. En ese momento se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 4. A continuación, la solución polimérica se enfrió de modo que su temperatura interior bajó a -30°C y después se añadieron gota a gota 90,0 g de acrilato de n-butilo a lo largo de 5 horas. Una vez finalizada la adición, se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 5. A continuación se añadieron 15,0 g de metacrilato de metilo a la

solución de reacción. La solución de reacción adquirió inicialmente un color amarillo. Después de agitar la solución a temperatura ambiente durante 10 horas, la solución se volvió incolora. En ese momento se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 6. A continuación se añadió 1 g de metanol a la solución de reacción para interrumpir la polimerización. Esta solución de reacción obtenida después de la interrupción de la polimerización se vertió en una cantidad grande de una solución mixta de metanol y agua (la relación de metanol era del 90% en masa), para obtener un precipitado blanco. Éste se utilizó como espécimen de muestra 7.

Los especímenes de muestra 4 a 7 se sometieron a medición ¹H-RMN y GPC. En base a los resultados se obtuvieron el Mw (peso molecular promedio en peso), la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) y la relación másica entre el bloque de poli(metil-metacrilato) (PMMA) y el bloque de poli(n-butyl-acrilato) (PnBA), y otros parámetros. Como resultado quedó claro que el precipitado blanco finalmente obtenido consistía en un copolímero tribloque B1 de PMMA-bloque-PnBA-bloque-PMMA (PMMA-b-PnBA-b-PMMA), el Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA de un lado del mismo era de 7.300, la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,09, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero tribloque era de 68.000 y su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,05. Los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA, PnBA y PMMA eran del 12,5% en masa, el 75,3% en masa y el 12,2% en masa, respectivamente.

Ejemplo de Síntesis 4 (síntesis de un copolímero de bloques B2)

En un matraz de tres cuellos de 1 litro se montó una válvula de tres vías y después se retiró el aire de dentro del matraz y se sustituyó por argón. Después se añadieron 278 g de tolueno, 13,9 g de 1,2-dimetoxietano y 12,2 g de una solución de isobutil-bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio en tolueno que contenía 8,18 mmol de aluminio, a temperatura ambiente. Además se añadieron 0,99 g de una solución mixta de ciclohexano y n-hexano que contenía 1,68 mmol de sec-butyl-litio. Luego se añadieron 17,0 g de metacrilato de metilo. La solución de reacción adquirió inicialmente un color amarillo. Después de agitar la solución a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora, la solución se volvió incolora. En ese momento se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 8. A continuación, la solución polimérica se enfrió de modo que su temperatura interior bajó a -30°C y después se añadieron gota a gota 102,0 g de acrilato de n-butilo a lo largo de 5 horas. Una vez finalizada la adición se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 9. A continuación se añadieron 17,0 g de metacrilato de metilo a la solución de reacción. La solución de reacción adquirió inicialmente un color amarillo. Después de agitar la solución a temperatura ambiente durante 10 horas, la solución se volvió incolora. En ese momento se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 10. A continuación se añadió 1 g de metanol a la solución de reacción para interrumpir la polimerización. Esta solución de reacción obtenida después de la interrupción de la polimerización se vertió en una cantidad grande de una solución mixta de metanol y agua (la relación de metanol era del 90% en masa), para obtener un precipitado blanco. Éste se utilizó como espécimen de muestra 11.

Los especímenes de muestra 8 a 11 se sometieron a medición ¹H-RMN y GPC. En base a los resultados se obtuvieron el Mw (peso molecular promedio en peso), la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) y la relación másica entre el bloque de poli(metil-metacrilato) (PMMA) y el bloque de poli(n-butyl-acrilato) (PnBA), y otros parámetros. Como resultado quedó claro que el precipitado blanco finalmente obtenido consistía en un copolímero tribloque B2 de PMMA-bloque-PnBA-bloque-PMMA (PMMA-b-PnBA-b-PMMA), el Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA de un lado del mismo era de 11.400, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,07, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero tribloque era de 107.000 y la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,04. Los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA, PnBA y PMMA eran del 12,5% en masa, el 75,2% en masa y el 12,3% en masa, respectivamente.

Ejemplo de Síntesis 5 (síntesis de un copolímero dibloque C1)

En un matraz de tres cuellos de 1 litro se montó una válvula de tres vías y después se retiró el aire de dentro del matraz y se sustituyó por argón. Después se añadieron 278 g de tolueno, 1,29 g de N,N,N',N"-pentametildietileno-triamina y 11,1 g de una solución de isobutil-bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio en tolueno que contenía 7,46 mmol de aluminio, a temperatura ambiente. Además se añadieron 1,46 g de una solución mixta de ciclohexano y n-hexano que contenía 2,49 mmol de sec-butyl-litio. Luego se añadieron 22,4 g de metacrilato de metilo. La solución de reacción adquirió inicialmente un color amarillo. Después de agitar la solución a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora, la solución se volvió incolora. En ese momento se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 12. A continuación, la solución polimérica se enfrió de modo que su temperatura interior bajó a -5°C y después se añadieron gota a gota 133,1 g de acrilato de n-butilo a lo largo de 5 horas. Una vez finalizada la adición, se recogió 1 g de la solución de reacción. Éste se utilizó como espécimen de muestra 13. A continuación se añadió 1 g de metanol a la solución de reacción para interrumpir la polimerización. Esta solución de reacción obtenida después de la interrupción de la polimerización se vertió en una cantidad grande de una solución mixta de metanol y agua (la relación de metanol era del 80% en masa), para obtener un precipitado blanco. Éste se utilizó como espécimen de muestra 14. Los especímenes de muestra 12 a 14 se sometieron a medición ¹H-RMN y GPC. En base a los resultados se obtuvieron el Mw (peso molecular promedio en peso), la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) y la relación másica entre el bloque de poli(metil-metacrilato) (PMMA) y el bloque de poli(n-butyl-acrilato) (PnBA), y otros parámetros. Como resultado quedó claro que el precipitado blanco finalmente obtenido consistía en un copolímero dibloque C1 de PMMA-bloque-PnBA (PMMA-b-PnBA), el Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA del espécimen de muestra 12 era de 11.200, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,07, el Mw (peso molecular promedio

en peso) de todo el copolímero dibloque era de 89.500, y la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,25. Los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA y PnBA eran del 14,1% en masa y el 85,9% en masa, respectivamente.

5 El copolímero dibloque resultante estaba en forma de una torta de arroz a temperatura ambiente (25°C). La viscosidad de fusión del mismo se midió con el viscosímetro de tipo Brookfield. Como resultado, la viscosidad era de 1.000 Pa·s o más (10.000 poises o más) a 120°C. Por consiguiente, se demostró que el copolímero tenía muy mala fluidez.

Ejemplos de Síntesis 6 a 8 (síntesis de los copolímeros dibloque C2 a C4)

Los copolímeros dibloque C2 a C4 de PMMA-bloque-PnBA (PMMA-b-PnBA) se sintetizaron del mismo modo que en el Ejemplo 5, excepto que se cambiaron las cantidades utilizadas de metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo.

10 (1) El Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA del copolímero dibloque C2 resultante era de 4.300, la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,13, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero dibloque era de 46.900, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,07, y los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA y PnBA eran del 12,7% en masa y el 87,3% en masa, respectivamente. El copolímero dibloque C2 resultante estaba en un estado intermedio entre el estado líquido y el estado de torta de arroz (en un estado cercano al estado líquido) a temperatura ambiente (25°C).

15 (2) El Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA del copolímero dibloque C3 resultante era de 4.300, la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,13, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero dibloque era de 26.700, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,07, y los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA y PnBA eran del 19,5% en masa y el 80,5% en masa, respectivamente. El copolímero dibloque C3 resultante estaba en un estado intermedio entre el estado líquido y el estado de torta de arroz (en un estado cercano al estado de torta de arroz) a temperatura ambiente (25°C).

20 (3) El Mw (peso molecular promedio en peso) de la fracción de bloque PMMA del copolímero dibloque C4 resultante era de 10.000, la Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,09, el Mw (peso molecular promedio en peso) de todo el copolímero dibloque era de 137.000, su Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) era de 1,07, y los porcentajes de los bloques poliméricos PMMA y PnBA eran del 7,7% en masa y el 92,3% en masa, respectivamente. El copolímero dibloque C3 resultante estaba en estado líquido a temperatura ambiente (25°C).

Ejemplos 1 a 5

30 Las composiciones adhesivas con las formulaciones mostradas en la Tabla 1 se prepararon utilizando los polímeros dibloque A1 y A2 obtenidos en los Ejemplos de Síntesis 1 y 2, los copolímeros en bloque B1 y B2 obtenidos en los Ejemplos de Síntesis 3 y 4, y un agente de pegajosidad. A continuación, las composiciones adhesivas se utilizaron para medir y evaluar la viscosidad de fusión, la procesabilidad termoplástica y diversas propiedades adhesivas [la adhesividad (pegajosidad de bola), el poder de agarre y la adhesión] de las mismas de acuerdo con los métodos de ensayo arriba mencionados. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos. Como agente de pegajosidad en el Ejemplo 2 se utilizó un agente de pegajosidad KE-311 fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd., que es un éster de glicerina de colofonia hidrogenado.

35 Ejemplo Comparativo 1

El copolímero en bloque B1 obtenido en el Ejemplo de Síntesis 3 se utilizó para llevar a cabo diversas mediciones y evaluaciones del mismo modo que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Ejemplo Comparativo 2

40 El copolímero en bloque B2 obtenido en el Ejemplo de Síntesis 4 se utilizó para llevar a cabo diversas mediciones y evaluaciones del mismo modo que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Ejemplo Comparativo 3

45 Un poli(n-butyl-acrilato) (PnBA) que había sido obtenido mediante polimerización radicalaria ordinaria y que tenía un Mw (peso molecular promedio en peso) de 59.000 y una Mw/Mn (distribución de pesos moleculares) de 2,91, y el copolímero en bloque B1 obtenido en el Ejemplo de Síntesis 3 se utilizaron para llevar a cabo diversas mediciones y evaluaciones del mismo modo que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Ejemplos Comparativos 4 a 7

Los copolímeros dibloque C1 a C4 y el copolímero en bloque B2 se utilizaron para llevar a cabo diversas mediciones y evaluaciones del mismo modo que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1

	Constituyentes (partes en masa)		
	Polímero	Copolímero en bloque B1 o B2	Agente de pegajosidad
Ejemplo 1	Copolímero dibloque A1 100	Polímero B1 100	0
Ejemplo 2	Copolímero dibloque A1 50	Polímero B1 100	60
Ejemplo 3	Copolímero dibloque A1 100	Polímero B2 100	0
Ejemplo 4	Copolímero dibloque A1 200	Polímero B2 100	0
Ejemplo 5	Copolímero dibloque A2 200	Polímero B2 100	0
Ej. Comp. 1	0	Polímero B1 100	0
Ej. Comp. 2	0	Polímero B2 100	0
Ej. Comp. 3	PnBA 100	Polímero B1 100	0
Ej. Comp. 4	Copolímero dibloqueC1 100	Polímero B2 100	0
Ej. Comp. 5	Copolímero dibloqueC2 100	Polímero B2 100	0
Ej. Comp. 6	Copolímero dibloqueC3 100	Polímero B2 100	0
Ej. Comp. 7	Copolímero dibloqueC4 100	Polímero B2 100	0

Tabla 2

	Resultados de medición/evaluación de propiedades adhesivas						
	Viscosidad de fusión 180°C (mPa·s)	Procesb. Termoplást.	Pegajosid.de bola	Poder de agarre (minutos) a 40°C	Poder de agarre (minutos) a 80°C	Adhesión a acero inoxidable (g/cm)	Adhesión a polietileno (g/cm)
Ej. 1	5.600	⊙	11	240 o más	108	310	100
Ej. 2	3.500	⊙	3	240 o más	154	700	430
Ej. 3	24.000	○	12	240 o más	200	290	50
Ej. 4	7.100	⊙	14	161	50	390	150
Ej. 5	14.000	○	15	240 o más	190	470	170
Ejemplo Comp. 1	56.000	Δ	6	240 o más	240 o más	90	20
Ejemplo. Comp. 2	2.800.000	X	5	240 o más	240 o más	70	Menos de 10
Ejemplo Comp. 3	3.200	⊙	8	110	22	30	30
Ejemplo Comp. 4	140.000	X	12	240 o más	240 o más	420	70
Ejemplo Comp. 5	850.000	X	14	240 o más	240 o más	480	180

Resultados de medición/evaluación de propiedades adhesivas							
	Viscosidad de fusión 180°C (mPa·s)	Procesb. Termoplást.	Pegajosid.de bola	Poder de agarre (minutos) a 40°C	Poder de agarre (minutos) a 80°C	Adhesión a acero inoxidable (g/cm)	Adhesión a polietileno (g/cm)
Ejemplo Comp. 6	380.000	X	15	240 o más	240 o más	530	250
Ejemplo Comp. 7	1.080.000	X	16	240 o más	240 o más	430	160

5 A partir de los resultados mencionados, se entiende que el copolímero dibloque utilizado en la invención es una sustancia líquida que tiene alta fluidez a temperaturas elevadas y cuyas posibilidades de manejo, como la manejabilidad en su producción y la manejabilidad en su transporte, son excelentes. También se ha de entender que la composición adhesiva termoplástica que lo incluye presenta una procesabilidad termoplástica, un poder de agarre y otras características excelentes, y además, cuando se incorpora un agente de pegajosidad en la composición y se usa el resultado, se mejoran la pegajosidad de bola y la adhesión. A partir de los resultados del Ejemplo Comparativo 3, se entiende que, en el caso del poli (n-butil-acrilato) solo, que no tiene ningún bloque polimérico representado por X en la fórmula general (I), el efecto de mejora de la procesabilidad termoplástica si se produce, pero el poder de agarre y la adhesión con bajos. A partir de los resultados de los Ejemplos Comparativos 4 a 7, también se entiende que, si el peso molecular promedio en peso (Mw) y/o la relación másica de X/Y del bloque polimérico representado por X son bajos, el poder de agarre y la adhesión son buenos, pero la procesabilidad termoplástica es mala.

10 De lo anterior se desprende que, cuando se incorpora y se utiliza el copolímero dibloque como un componente de adhesivo, el copolímero presenta excelentes rendimientos tanto en la procesabilidad termoplástica como en las propiedades adhesivas, como poder de agarre y adhesión.

Aplicación Industrial

20 Cuando se utiliza el copolímero dibloque como un componente del adhesivo de tipo termoplástico, se reduce la viscosidad de fusión de dicha composición adhesiva y se mejora su procesabilidad termoplástica en relación con un sustrato. Además es posible mejorar su adhesividad y adhesión manteniendo el poder de agarre. Por consiguiente, el copolímero dibloque es útil. El copolímero dibloque utilizado en la invención es una sustancia líquida que tiene alta fluidez a altas temperaturas y que presenta unas excelentes posibilidades de manejo, como la manejabilidad en su producción y la manejabilidad en su transporte.

25 La composición adhesiva termoplástica que incluye el copolímero dibloque de esta invención permite producir sin problemas un material adhesivo de alta calidad, como una cinta adhesiva o una lámina adhesiva, y reduce la contaminación del medio ambiente en su proceso de producción, y además presenta una excelente resistencia al calor y a los agentes atmosféricos, que resultan de su estructura. Por consiguiente, la composición adhesiva termoplástica y el material adhesivo que la incluye se pueden utilizar adecuadamente a altas temperaturas o en un entorno expuesto a rayos ultravioleta durante un período prolongado.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva termoplástica,
 que comprende 100 partes en masa de un copolímero dibloque representado por la siguiente fórmula general
 (I)
- 5
$$X-Y \quad (I)$$
- 10 donde X representa un bloque polimérico formado por unidades metacrilato de alquilo, siendo el alquilo un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o un alquilo de estructura cíclica, y estando formado un 20% o menos en masa del total del bloque polimérico X por otras unidades monoméricas; Y representa un bloque polimérico formado por unidades acrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y/o unidades de metacrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 5 a 20 átomos de carbono, y estando formado un 20% o menos en masa del total del bloque polimérico Y por otras unidades monoméricas; donde el peso molecular promedio en peso (Mw) del bloque polimérico X oscila entre 2.000 y 6.000 g/mol y la relación entre la masa del bloque polimérico X y la masa del bloque polimérico Y, que es la relación másica X/Y, oscila entre 1/99 y 10/90; el copolímero dibloque tiene una viscosidad de 1 a 1.000 Pa·s a temperaturas de 80 a 120°C (ambas inclusive) medida con un viscosímetro de tipo Brookfield o un viscosímetro de tipo capilar, modelo flow tester CFT-500 (fabricado por Shimadzu Corp., condiciones: área de la sección de émbolo: 1 cm²; tamaño de matriz (boquilla): 1 mm de diámetro y 10 mm de longitud; y carga de ensayo: 10 kg/cm²), y está en estado líquido a una temperatura de 100°C o más; donde la relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) del bloque polimérico X y el peso molecular promedio en número (Mn) del mismo (Mw/Mn) oscila entre 1,01 y 1,3; y comprendiendo dicha composición adhesiva termoplástica además
- 15 de 10 a 10.000 partes en masa de al menos un copolímero tribloque, que consiste en un copolímero tribloque representado por la fórmula A-B-A o la fórmula A-B-C, representando A, B y C bloques poliméricos diferentes entre sí y estando formado A por unidades metacrilato de alquilo, B por unidades acrilato de alquilo y C por unidades acrilato de alquilo o unidades de metacrilato de alquilo.
- 20 2. Composición adhesiva termoplástica según la reivindicación 1, caracterizada porque el bloque polimérico X está formado por unidades metacrilato de alquilo, siendo el alquilo un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y estando formado un 20% o menos en masa del total del bloque polimérico X por otras unidades monoméricas; y el bloque polimérico Y está formado por unidades acrilato de alquilo, teniendo el alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y estando formado un 20% o menos en masa del total del bloque polimérico Y por otras unidades monoméricas.
- 25 3. Composición adhesiva termoplástica según la reivindicación 1 o 2, que adicionalmente comprende un agente de pegajosidad.
- 30 4. Material adhesivo que comprende la composición adhesiva termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.