

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 912**

51 Int. Cl.:

C09J 153/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2009 PCT/JP2009/057333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2009 WO09128397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2009 E 09732612 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2267093**

54 Título: **Composición adhesiva**

30 Prioridad:

14.04.2008 JP 2008104948

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

06.09.2017

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (50.0%)
1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP y
JAPAN ELASTOMER CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NAKAJIMA, SHIGEO y
NAKAMICHI, YUKINORI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 631 912 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

Composición adhesiva

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición adhesiva que contiene un copolímero de bloques hidrogenado que tiene una estructura predeterminada y un agente de pegajosidad.

Antecedentes de la técnica

Convencionalmente, los adhesivos termofusibles han sido ampliamente utilizados debido a que son excelentes desde puntos de vista medioambientales y por su conveniencia.

10 Como polímero base para los adhesivos termofusibles, los copolímeros de bloques basados en hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado (SBS) son conocidos por su alta versatilidad.

También en la técnica relacionada, se ha descrito una composición adhesiva que usa el copolímero de bloques (por ejemplo, véanse las Bibliografías de Patentes 1 y 2.). Generalmente, sin embargo, el SBS tiene una mala estabilidad térmica, y la composición adhesiva que usa éste es propensa a tener un menor equilibrio entre retentividad y pegajosidad, y tener una alta viscosidad en estado fundido y una procesabilidad insuficiente. Por esta razón, se ha propuesto una composición adhesiva compuesta por un copolímero tribloque y un copolímero dibloque como una técnica mejorada para estos (por ejemplo, véase el Documento de Patente 3 y el Documento No de Patente 1.).

15 Además, se ha propuesto una composición adhesiva compuesta por un copolímero de bloques obtenido realizando el acoplamiento con un agente de acoplamiento bifuncional específico (un monoéster alifático, un compuesto dihalogénico específico) (por ejemplo, véase el Documento de Patente 4).

20 Además, se ha propuesto una composición que contiene un copolímero de bloques obtenido por hidrogenación de un copolímero de bloques de un hidrocarburo aromático de vinilo y un compuesto a base de dieno conjugado y un agente de pegajosidad como mejora adicional de estas técnicas relacionadas (por ejemplo, véase el Documento de Patente 5).

Documento de Patente 1: Publicación de Patente Japonesa Nº 44-17037

25 Documento de Patente 2: Publicación de Patente Japonesa Nº 56-49958

Documento de Patente 3: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública Nº 61-278578

Documento de Patente 4: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública Nº 61-261310

Documento de Patente 5: Publicación de Patente Japonesa Nº 05-69874

Documento No de Patente 1: "Secchaku (Adhesion)" (vol. 32, Nº 1, pág. 27 ('88))

30 El documento US 2005038198 A1 describe una composición adhesiva que contiene un copolímero de bloques, en la que el copolímero de bloques tiene un bloque polimérico (A) que está compuesto principalmente por una unidad de alfa-metilestireno y un bloque polimérico (B) que está compuesto principalmente por una unidad de dieno conjugado, y del que al menos una parte de los enlaces dobles insaturados carbono-carbono pueden hidrogenarse, y que tiene un buen poder de retención a altas temperaturas.

35 La solicitud de patente internacional WO 0185818 A1 describe un copolímero de bloques hidrogenado que es un producto de hidrogenación de un copolímero de bloques que tiene al menos un bloque polimérico derivado principalmente de un hidrocarburo aromático de vinilo y al menos un bloque polimérico derivado principalmente de un compuesto de dieno conjugado, y tiene un contenido de vinilo combinado V (%), de 37 a 70%, excluyendo 70%, en base al compuesto de dieno conjugado, en donde (a) el grado total de hidrogenación H (%) de los enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado satisface $V < H < 1,25 \times V + 10$ y $50 \leq H < 80$, y (b) el grado de hidrogenación de los enlaces vinilo es 82% o superior.

40 La solicitud de patente internacional WO 2007126081 A1 describe una composición adhesiva que contiene un componente (i) que está compuesto por un copolímero (I) obtenido por hidrogenación de un copolímero (I') que tiene una estructura $[AB]_n$, y un componente (ii) que está compuesto por un copolímero (II) obtenido por hidrogenación de un copolímero (II') que tiene un bloque polimérico A en los extremos y un bloque polimérico B en la porción central. En esta composición adhesiva, la relación de masa entre el componente (i) y el componente (ii), así como la relación de masa entre la cantidad total del bloque polimérico A y la cantidad total del bloque polimérico B contenidos en el copolímero (I') y el copolímero (II') se encuentran dentro de ciertos intervalos, y no menos que 80% de los enlaces dobles derivados de los compuestos de dieno conjugado contenidos en el copolímero (I') y el copolímero (II') son hidrogenados, A es un bloque polimérico en donde el contenido de unidades de compuestos aromáticos de alqueno no es menor que 80% en masa, el bloque polimérico B es un bloque polimérico en donde el contenido de unidades

de compuesto de dieno conjugado no es menor que 50% en masa y el contenido de enlaces vinilo derivados de compuestos de dieno conjugados no es menor que 50%.

El documento JP 5093176 A describe una composición autoadhesiva termofusible preparada mezclando un copolímero de bloques hidrogenado de alto peso molecular (I) que comprende al menos dos bloques poliméricos terminales A basados en un compuesto aromático de vinilo y al menos un bloque polimérico B basado en un compuesto de dieno conjugado en donde al menos el 80% de la parte de dieno conjugado está hidrogenado y el contenido de enlace vinilo antes de la hidrogenación es 50-60% con un copolímero de bloques hidrogenado (II) de bajo peso molecular que comprende al menos un bloque polimérico C basado en un copolímero aromático de vinilo y al menos un bloque polimérico D basado en un compuesto de dieno conjugado; en donde al menos el 80% de la parte de dieno conjugado está hidrogenado y el contenido de enlace vinilo antes de la hidrogenación es 50-60%.

El documento JP 6145626 A describe una composición adhesiva pegajosa que comprende (A) 100 partes en peso de un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado constituido por bloques poliméricos constituidos principalmente por al menos un hidrocarburo aromático de vinilo y bloques poliméricos constituidos principalmente por al menos un compuesto de dieno conjugado con 5-75% del segmento de dieno conjugado en el polímero hidrogenado y (B) (1) una resina pegajosa que comprende al menos un tipo seleccionado entre resinas a base de rosina no hidrogenadas completamente, resinas a base de terpeno, y (2) una segunda resina pegajosa que comprende al menos un tipo de resina hidrogenada completamente, con la suma de los componentes (1) y (2) a 50-400 partes en peso y la relación en peso (1)/(2) de 5:95 a 80:20.

El documento JP 7157738 A describe una composición adhesiva pegajosa que comprende (I) un total de 100 partes en peso de (a) un copolímero de bloques parcialmente hidrogenado con el segmento de dieno conjugado parcialmente hidrogenado, p.ej. un producto hidrogenado de un copolímero de bloques de estireno-butadieno, y (b) un copolímero de bloques con el segmento de dieno conjugado totalmente no hidrogenado, p.ej. un copolímero de bloques de estireno-butadieno y/o un copolímero de bloques con el segmento de dieno conjugado completamente hidrogenado; y (II) 40-400 partes en peso. de una resina pegajosa tal como una resina a base de terpeno.

El documento JP 2003238928 A describe una composición adhesiva compuesta por 100 partes en masa de un copolímero hidrogenado (1) obtenido por hidrogenación de un copolímero a partir de un dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo en el que (a) el contenido del compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado es >50% en peso y ≤90% en peso, (b) el contenido del bloque polimérico del compuesto aromático de vinilo en el copolímero hidrogenado es ≤40% en peso, (c) el peso molecular medio ponderal del copolímero hidrogenado es 50.000-1.000.000, y (d) no menos que 75% de los enlaces dobles en base al compuesto de dieno conjugado están hidrogenados en el copolímero hidrogenado; y 20-400 partes en masa de un agente de pegajosidad (2).

El documento JP 9104848 A describe una película adhesiva compuesta por una capa de material base que consiste en una resina olefínica y una capa que consiste en un copolímero de dieno hidrogenado formado en un lado de la capa de material base. El copolímero de dieno hidrogenado se forma hidrogenando (a) un copolímero de bloques de (A)-(B) o (A)-(B)-(A), o un copolímero de bloques de (A)-(B)-(C) [(A) es un bloque polimérico de un compuesto aromático de vinilo; (B) es un polímero de dieno conjugado o un bloque copolimérico aleatorio de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado; (C) es un bloque ahusado que consiste en un compuesto aromático de vinilo y un dieno conjugado, en el que el contenido del compuesto aromático de vinilo aumenta gradualmente]. En la capa de copolímero de dieno hidrogenado, los enlaces dobles en la parte de dieno conjugado están ≥80% saturados, y el peso molecular medio numérico es 50.000-700.000 en términos de un poliestireno.

El documento JP 2006001092 A describe una película protectora de superficies constituida por estratificación de una composición adhesiva sensible a la presión, que contiene un copolímero hidrogenado especificado (1) obtenido por hidrogenación de un copolímero compuesto por un compuesto de dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo y un copolímero de bloques hidrogenado (2) obtenido hidrogenando 70% o más de los enlaces dobles del dieno conjugado de un copolímero de bloques compuesto por un bloque X que comprende el compuesto aromático de vinilo y un bloque Y que comprende el compuesto de dieno conjugado y que tiene el bloque Y al menos en un terminal del mismo, sobre un material base que comprende una resina termoplástica.

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, cada una de las técnicas relacionadas mencionadas anteriormente necesita ser mejorada mucho más para satisfacer todas las propiedades de tal modo que, a la vez que la retentividad y la pegajosidad se mantengan bien equilibradas, la viscosidad en estado fundido se reduzca simultáneamente y se alcance una alta estabilidad en la viscosidad en estado fundido a temperaturas altas.

Entonces, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que satisfaga estas propiedades.

Medios para resolver los problemas

5 Como resultado de una repetida y extensa investigación para resolver los problemas de las técnicas relacionadas mencionadas anteriormente, los presentes inventores descubrieron que una composición adhesiva que contiene una cantidad predeterminada de un copolímero de bloques hidrogenado que tiene una estructura específica y una cantidad predeterminada de un agente de pegajosidad puede resolver los problemas mencionados anteriormente, y completaron la presente invención.

A saber, la presente invención es como sigue.

10 [1] Se proporciona una composición adhesiva que comprende 100 partes en masa de (1) un copolímero de bloques hidrogenado que tiene 30 a 90% en masa de (1-A), expuesto a continuación, y 70 a 10% en masa de (1-B), expuesto a continuación, y 20 a 400 partes en masa de (2) un agente de pegajosidad.

(1-A) Un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y satisface los requisitos (a) a (c) expuestos a continuación:

15 (a) un grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado es 10 a 80%,

(b) un contenido del hidrocarburo aromático de vinilo es 20 al 60% en masa, y

(c) un peso molecular máximo es 30.000 a 60.000.

20 (1-B) Un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por no menos que dos hidrocarburos aromáticos de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y satisface los requisitos (d) a (f) expuestos a continuación:

(d) un grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado es 10 a 80%,

(e) un contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo es 20 al 60% en masa, y

(f) un peso molecular máximo es más que 60.000 y menos que 100.000.

25 [2] Se proporciona la composición adhesiva descrita en [1] anterior, en la que el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) es un copolímero de bloques hidrogenado de un copolímero de bloques que incluye un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y que tiene 10 a 80% de una cantidad de enlaces vinilo V (%) en base al compuesto de dieno conjugado; un grado de hidrogenación S (%) de enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación no es menor que 82%; y el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado satisface una relación de $V \leq H \leq 2 \times V + 10$ (en la que $10 \leq H \leq 80$); y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B) es un copolímero de bloques hidrogenado de un copolímero de bloques que tiene 10 a 80% de una cantidad de enlaces vinilo V (%) en base al compuesto de dieno conjugado; un grado de hidrogenación S (%) de enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación no es menor que 82%; el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado satisface una relación de $V \leq H \leq 2 \times V + 10$ (donde $10 \leq H \leq 80$); y el peso molecular máximo es 65.000 a 95.000.

[3] La composición adhesiva descrita en [1] o [2] anteriormente, que contiene además un ablandador.

Efectos ventajosos de la invención

40 De acuerdo con la presente invención, se obtiene una composición adhesiva que tiene una viscosidad en estado fundido baja y una fuerza de adherencia y retentividad buenas en la práctica y tiene una alta estabilidad térmica en la viscosidad en estado fundido y buena adherencia en bucle, y un rendimiento de adhesión bien equilibrado en su conjunto.

Modo de llevar a cabo la invención

45 En lo sucesivo, se describirá en detalle una realización para implementar la presente invención (en lo sucesivo, denominada "presente realización"). La presente invención no se limitará a la realización descrita a continuación, y pueden realizarse y aplicarse diversas modificaciones dentro del alcance de la idea general.

50 Una composición adhesiva según la presente realización es una composición adhesiva que comprende 100 partes en masa de (1) un copolímero de bloques hidrogenado y 20 a 400 partes en masa de (2) un agente de pegajosidad, teniendo el copolímero de bloques hidrogenado 30 a 90% en masa de (1-A), expuesto a continuación, y 70 a 10% en masa de (1-B), expuesto a continuación:

(1-A) un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y satisface los requisitos (a) a (c) y (i) expuestos a continuación:

- 5 (a) un grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado es 20 a 70%,
- (b) un contenido del hidrocarburo aromático de vinilo es 20 al 60% en masa,
- (c) un peso molecular máximo es 30.000 a 60.000; y
- (i) un grado de hidrogenación de S (%) de enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación no es menor que 82%; y

10 (1-B) un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por dos hidrocarburos aromáticos de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y satisface los requisitos (d) a (h) expuestos a continuación:

- (d) un grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado es 20 a 70%,
- 15 (e) un contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo es 20 al 60% en masa,
- (f) un peso molecular máximo es más que 60.000 y menos que 100.000.
- (g) un grado de hidrogenación S (%) de enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación no es menor que 82%, y
- 20 (h) un copolímero de bloques del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) en una etapa previa a la hidrogenación se representa por C-D-C, en donde C denota un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y D denota un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado.

En lo sucesivo, se describirán en detalle el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B).

25 Los ejemplos de unidades monoméricas del hidrocarburo aromático de vinilo que constituyen los copolímeros de bloques hidrogenados de (1-A) y de (1-B) incluyen alquilestirenos tal como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno y p-terc-butilestireno, p-metoxiestireno y vinil-naftaleno. Particularmente, es preferible el estireno. Estos pueden usarse solos, o pueden usarse en combinación de dos o más.

30 El compuesto de dieno conjugado que constituye los copolímeros de bloques hidrogenados de (1-A) y de (1-B) es una diolefina que tiene un par de enlaces dobles conjugados.

Los ejemplos de la misma incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. Estos pueden usarse solos, o pueden usarse en combinación de dos o más.

Cada uno de los copolímeros de bloques antes de la hidrogenación de los copolímeros de bloque hidrogenados de (1-A) y de (1-B) pueden producirse con un método de polimerización conocido.

35 Por ejemplo, pueden aplicarse los métodos descritos en la Publicación de Patente Japonesa N° 36-19286, Publicación de Patente Japonesa N° 43-17979, Publicación de Patente Japonesa N° 46-32415, Publicación de Patente Japonesa N° 49-36957, Publicación de Patente Japonesa N° 56-28925, y Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública N° 59-166518.

40 El copolímero de bloques en una etapa previa a la hidrogenación del copolímero de bloques hidrogenado (1-A) se representa por las fórmulas generales: $(C-D)_m$ y $D-(C-D)_m$. m es un número entero no menor que uno, y habitualmente un número entero de 1 a 5. En términos de pegajosidad, es preferible que un terminal sea un bloque D. La estructura de C-D es la más preferible en términos de pegajosidad y viscosidad en estado fundido.

Aquí, C es un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo, y D es un polímero compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado.

45 El límite entre el bloque C y el bloque D no siempre necesita distinguirse claramente.

El copolímero de bloques del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) en una etapa previa a la hidrogenación se representa por la fórmula general C-D-C.

Aquí, C es un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo, y D es un polímero compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado.

El límite entre el bloque C y el bloque D no siempre necesita distinguirse claramente.

Un copolímero de bloques descrito del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) en una etapa previa a la hidrogenación puede representarse por las fórmulas generales: $[(D-C)_n]_{m+1}-X$, $[(C-D)_n]_{m+1}-X$, $[(D-C)_n-D]_{m+1}-X$, y $[(C-D)_n-C]_{m+1}-X$.

- 5 Aquí, C es un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo, y D es un polímero compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado.

El límite entre el bloque C y el bloque D no siempre necesita distinguirse claramente.

Además, n es un número entero no menor que dos.

- 10 X designa un residuo de un agente de acoplamiento tal como tetraclorosilano, tetracloruro de estaño, aceite de soja epoxidado, compuestos que contienen grupos epoxi bifuncionales a hexafuncionales, hidrocarburos polihalogenados, ésteres de carboxilato, y compuestos polivinílicos tales como divinilbencenos, o un residuo de un iniciador tales como compuestos de organolitio polifuncionales, por ejemplo.

m es un número entero no menor que uno, y habitualmente un número entero de 1 a 10.

- 15 Aquí, el "bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo" designa a un bloque copolimérico de un hidrocarburo aromático de vinilo y un compuesto de dieno conjugado y/o un bloque homopolímero hidrocarbonado aromático de vinilo, conteniendo el bloque copolimérico no menos que 50% en masa y preferiblemente no menos que 70% en masa del hidrocarburo aromático de vinilo.

- 20 Además, en la presente memoria, el "bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado" designa un bloque copolimérico de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de hidrocarburo aromático de vinilo y/o un bloque homopolimérico de compuesto de dieno conjugado, conteniendo el bloque copolimérico del compuesto de dieno conjugado más que 50% en masa y preferiblemente no menos que 70% en masa.

- 25 El hidrocarburo aromático de vinilo puede distribuirse uniformemente o puede distribuirse en un estado ahusado en el copolímero de bloques del copolímero de bloques hidrogenado (1-A) antes de la hidrogenación y del copolímero de bloques del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) antes de la hidrogenación.

Además, pueden existir conjuntamente una pluralidad de porciones en las que el hidrocarburo aromático vinílico está distribuido uniformemente y/o una pluralidad de porciones en las que el hidrocarburo aromático de vinilo está distribuido en un estado ahusado.

- 30 Los copolímeros de bloques hidrogenados (1) que constituyen la composición adhesiva de acuerdo con la presente realización pueden ser una combinación arbitraria de los productos hidrogenados respectivos de los copolímeros de bloques representados por las fórmulas generales mencionadas anteriormente.

- 35 Las cantidades de enlaces vinilo V (%) del copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B) en base al compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación que constituye el copolímero de bloques son preferiblemente 10 a 80%, más preferiblemente 20 a 70%, aún más preferiblemente 25 a 70%, y aún más preferiblemente 25 a 37%.

Aquí, la "cantidad de enlaces vinilo" significa una relación de los compuestos de dieno conjugado incorporados con el enlace 1,2 y el enlace 3,4 entre los compuestos de dieno conjugado incorporados con patrones de unión del enlace 1,2, el enlace 3,4 y el enlace 1,4 en el copolímero de bloques.

- 40 Cuando la "cantidad de enlaces vinilo" es menos que 10% en masa o más que 80% en masa, la afinidad del copolímero de bloques hidrogenado (1) con el agente de pegajosidad (2) empeora, de manera que no se obtiene suficiente pegajosidad en la composición adhesiva diana final.

- 45 La "cantidad de enlaces vinilo V (%)" puede ajustarse cuando el copolímero de bloques se produce usando compuestos éter tales como éter dimetílico, éter dietílico, éter difenílico, tetrahidrofurano, éter dimetílico de dietilenglicol y éter dibutílico de dietilenglicol; o aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, N, N, N',N'-tetrametiletildiamina y diazobis[2,2,2]octano como agente de vinilación.

El copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B) se obtienen hidrogenando cada uno de los copolímeros de bloques mencionados anteriormente (reacción de hidrogenación).

- 50 Los ejemplos de un catalizador para la reacción de hidrogenación incluyen catalizadores heterogéneos soportados en los que un metal tal como Ni, Pt, Pd, y Ru está soportado sobre carbono, sílice, alúmina, tierra de diatomeas; los llamados catalizadores del tipo Ziegler que usan una sal de metal de transición tal como una sal de ácido orgánico de Ni, Co, Fe y Cr o una sal de acetilacetona de los mismos, y un agente reductor tal como aluminio orgánico; Y

catalizadores homogéneos tales como los llamados complejos organometálicos tales como compuestos organometálicos de Ti, Ru, Rh y Zr.

5 Los ejemplos del método para la reacción de hidrogenación incluyen métodos descritos en la Publicación de Patente Japonesa N° 42-8704, Publicación de Patente Japonesa N° 43-6636, Publicación de Patente Japonesa No. 63-4841, Publicación de Patente Japonesa N° 01-37970, Publicación de Patente Japonesa N° 01-53851, y Publicación de Patente Japonesa N° 02-9041.

Específicamente, se obtiene un producto hidrogenado realizando hidrogenación en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un catalizador de hidrogenación.

10 En ese momento, el grado de hidrogenación del copolímero de bloques puede controlarse ajustando una temperatura de reacción, un tiempo de reacción, la cantidad de hidrógeno a ser suministrada, la cantidad del catalizador.

15 En el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B), el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado es de 20 a 70%. En la relación con la cantidad de enlaces vinilo V (%) en base al compuesto de dieno conjugado que constituye los copolímeros de bloques antes de la hidrogenación, se satisface preferentemente una relación de $V \leq H \leq 2 \times V + 10$ y se satisface más preferiblemente una relación de $V \leq H \leq V + 20$.

Aquí, $H \leq 80$, preferentemente $H \leq 75$, más preferiblemente $H \leq 70$, y aún más preferiblemente $H \leq 65\%$.

20 Cuando el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado es menos que 10%, la estabilidad térmica de la composición adhesiva finalmente obtenida es inferior. Cuando el grado total de hidrogenación H (%) supera el 80%, la pegajosidad de la composición adhesiva finalmente obtenida es inferior. Por consiguiente, ambos casos no son preferibles.

25 Además, en el caso en que el grado de hidrogenación H (%) es menor que la "cantidad de enlaces vinilo V (%)", la estabilidad térmica de la composición adhesiva finalmente obtenida es inferior. En el caso en el que el grado de hidrogenación H (%) excede el límite superior de $V \leq H \leq 2 \times V + 10$, la pegajosidad de la composición adhesiva finalmente obtenida es inferior. Por consiguiente, ambos casos no son preferibles.

Además, cuando el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado satisface $V \leq H \leq 2 \times V + 10$ y H excede el 80%, la pegajosidad de la composición adhesiva finalmente obtenida es inferior. Por consiguiente, se satisfacen preferiblemente las dos condiciones.

30 El grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado se puede medir con un espectrofotómetro de infrarrojos, un aparato de resonancia magnética nuclear (HMR).

La cantidad de enlaces vinilo V (%) en base al compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación que constituye el copolímero de bloques se puede medir con un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

35 En el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B), el grado de hidrogenación de los enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación (S(%): la relación de los enlaces vinilo hidrogenados en base a los enlaces vinilo en el dieno conjugado) es no menor que 82%, más preferiblemente no menor que 85%, y todavía más preferiblemente no menor que 87%.

Cuando el grado de hidrogenación es menor que 82%, ello no es preferible porque la estabilidad en la viscosidad en estado fundido de la composición adhesiva finalmente obtenida en condiciones de calentamiento a alta temperatura se deteriora.

40 El grado de hidrogenación de los enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación se puede medir con un espectrofotómetro de infrarrojos, un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

45 En el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B), el grado de hidrogenación de los dobles enlaces aromáticos en base a los hidrocarburos aromáticos de vinilo antes de la hidrogenación es preferiblemente no más que 50%, más preferiblemente no más que 30%, y aún más preferiblemente no más que 20%.

El grado de hidrogenación de los enlaces dobles aromáticos basados en los hidrocarburos aromáticos de vinilo antes de la hidrogenación puede medirse con un espectrofotómetro de infrarrojos, un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

Contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo en los copolímeros de bloques hidrogenados (1-A) y (1-B)

50 El contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo en el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y el copolímero de bloques hidrogenado (1-B) es 20 a 60% en masa, preferiblemente 30 a 60% en masa y más preferiblemente 37 a 60% en masa.

Cuando el contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo es menos que 20% en masa, se deteriora la retentividad de la composición adhesiva finalmente obtenida. Cuando el contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo es más que 60% en masa, la pegajosidad de la composición adhesiva finalmente obtenida se deteriora.

Peso molecular de los copolímeros de bloques hidrogenados (1-A) y (1-B)

- 5 El copolímero de bloques hidrogenado (1-A) tiene un peso molecular máximo de 30.000 a 60.000, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) con poliestireno como patrón, y preferiblemente un peso molecular máximo de 35.000 a 55.000.

10 A un peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado (1-A) menor que 30.000, la retentividad de la composición adhesiva diana final se deteriora. A un peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado (1-A) mayor que 60.000, la viscosidad en estado fundido aumenta, de manera que el rendimiento de aplicación de la composición adhesiva se deteriora. Por consiguiente, ambos casos no son preferibles.

15 Además, el copolímero de bloques hidrogenado (1-B) tiene un peso molecular máximo de más de 60.000 y menor que 100.000, medido por GPC con poliestireno como patrón, y preferiblemente un peso molecular máximo de 65.000 a 95.000. Cuando el peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) no es mayor que 60.000, la retentividad de la composición adhesiva diana final se deteriora. Cuando el peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) no es menor que 100.000, la viscosidad en estado fundido se incrementa de manera que el rendimiento de aplicación de la composición adhesiva también se deteriora. Por consiguiente, ambos casos no son preferibles.

Contenido de los copolímeros de bloques hidrogenados (1-A) y (1-B)

- 20 El copolímero de bloques hidrogenado (1) contiene 30 a 90% en masa del copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y preferiblemente 40 a 85% en peso, y 70 a 10% en peso del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) y preferiblemente 65 a 15% en masa.

De este modo, se obtiene una composición adhesiva bien equilibrada en la retentividad, la pegajosidad y la viscosidad en estado fundido.

- 25 Peso molecular del copolímero de bloques hidrogenado (1)

Desde el punto de vista del equilibrio entre la retentividad y la pegajosidad de la composición adhesiva diana final y su viscosidad en estado fundido, el peso molecular del copolímero de bloques hidrogenado (el peso molecular máximo medido por GPC con poliestireno como patrón) (1) es preferiblemente 35.000 a 95.000, y más preferiblemente 40.000 a 90.000.

- 30 Método para producir el copolímero de bloques hidrogenado (1)

35 El copolímero de bloques hidrogenado (1) se obtiene como sigue, por ejemplo: se producen por separado dos tipos de copolímeros de bloques que son copolímeros de bloques de estireno butadieno y tienen un peso molecular diferente usando un método para polimerizar estireno en un disolvente de hidrocarburo inerte usando un compuesto de organolitio como iniciador de polimerización, polimerizando después el butadieno, y repitiendo estas operaciones dependiendo de los casos; los dos tipos de copolímeros de bloques se someten a la reacción de hidrogenación; y posteriormente, estos copolímeros de bloques hidrogenados se mezclan entre sí.

El peso molecular del copolímero de bloques hidrogenado (1) puede controlarse ajustando la cantidad del compuesto de organolitio.

40 La mezcla de los copolímeros de bloques hidrogenados se lleva a cabo como sigue: la reacción de hidrogenación se lleva a cabo después del final de la reacción de polimerización; las disoluciones de polimerización de los componentes respectivos, a los que se añade agua, un alcohol o un ácido para desactivar las especies activas, se mezclan en una composición predeterminada; posteriormente, por ejemplo, se realiza una separación por vapor para separar el disolvente de polimerización mezclado, y se realiza un secado.

45 Además, los polímeros obtenidos independientemente separando y secando el disolvente de polimerización se pueden mezclar con un rodillo predeterminado.

El copolímero de bloques hidrogenado (1) también puede producirse con un método de producción diferente al método mencionado anteriormente.

50 A saber, después de que se obtiene el copolímero de bloques hidrogenado (1-A), se añade al sistema de polimerización un agente de acoplamiento apropiado que tiene no menos que dos grupos funcionales con una cantidad predeterminada en relación al compuesto de organolitio usado como iniciador de polimerización para obtener un copolímero producto como componente (1-B). Así, los copolímeros de bloques hidrogenados (1-A) y (1-B) se obtienen simultáneamente dentro del mismo sistema de reacción.

Según este método, el peso molecular máximo del componente (1-B) es un múltiplo entero del peso molecular máximo del componente (1-A) según el agente de acoplamiento, el contenido del compuesto aromático de monoalqueno en el componente (1-A) es el mismo que en el componente (1-B). Aunque la estructura es limitada, el método es más ventajoso industrialmente que el método mencionado anteriormente.

- 5 En el método de producción mencionado anteriormente, se usan agentes de acoplamiento bifuncionales, trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales y hexafuncionales como agente de acoplamiento. Particularmente, es preferible el agente de acoplamiento bifuncional. Los ejemplos de los mismos incluyen compuestos de silicio halogenados tales como diclorodimetilsilano y fenilmetildiclorosilano; compuestos de alcoxisilicio tales como dimetildimetoxisilano; compuestos de estaño tales como diclorodimetilestaño; compuestos de éster tales como benzoato de metilo; vinilaleno tales como divinilbenceno; y compuestos de epoxi bifuncionales.

Los copolímeros de bloques hidrogenados (1-A) y (1-B) mencionados anteriormente pueden tener una forma de un polímero modificado en el que un grupo funcional que contiene grupos polares seleccionado de nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, azufre y estaño está unido a un polímero, o la de un copolímero de bloques modificado en el que un copolímero de bloques hidrogenado está modificado por anhídrido de ácido maleico.

- 15 El copolímero de bloques hidrogenado (1) se obtiene llevando a cabo una retirada del disolvente por un método conocido de la disolución del copolímero de bloques hidrogenado (1) producido con el método de producción mencionado anteriormente. En este momento, los metales pueden ser despojados de ceniza cuando sea necesario, y puede usarse un terminador de reacción, antioxidante, neutralizador, agente tensioactivo predeterminados.

(2) Agente de pegajosidad

- 20 El material para el agente de pegajosidad que constituye la composición adhesiva de acuerdo con la presente realización no está limitado particularmente. Los ejemplos del mismo incluyen resinas que tienen una función de asignación de adhesión conocida, tales como resinas de terpeno de rosina, resinas de terpeno de rosina hidrogenada, resinas de cumarona, resinas de fenol, resinas de terpeno-fenol, resinas de hidrocarburo aromático y resinas de hidrocarburo alifático. Además de estos, específicamente, pueden usarse agentes de pegajosidad descritos en "Compounding Ingredients for Rubber and Plastics" (editado por Rubber Digest Co., Ltd.).

Estos pueden usarse solos, o pueden mezclarse y utilizarse no menos que dos tipos de los mismos.

La cantidad de agente de pegajosidad (2) utilizada es 20 a 400 partes en masa del agente de pegajosidad (2) en base a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado (1), y preferiblemente 50 a 350 partes en masa.

- 30 Cuando la cantidad del agente de pegajosidad (2) es menor que 20 partes en masa, no se obtiene suficiente fuerza de pegajosidad. Por otra parte, cuando la cantidad de agente de pegajosidad (2) supera 400 partes en masa, la retentividad se deteriora. En ambos casos, las propiedades pegajosas y adhesivas se deterioran.

Ablandador

- 35 También pueden usarse aceites de proceso conocidos a base de nafteno, a base de parafina y a base de aromas para la composición adhesiva en la presente realización como material ablandador. Estos pueden usarse solos, o pueden mezclarse y usarse.

El uso del ablandador reduce la viscosidad de la composición adhesiva, de manera que se obtienen efectos de mejora en la procesabilidad y mejora en el adhesivo.

- 40 Sin embargo, es probable que los aceites a base de aroma perjudiquen el tono de color y la estabilidad térmica de la composición adhesiva diana final. Por esta razón, es necesario determinar la cantidad de ablandador a ser utilizado según un fin.

- 45 Específicamente, en el caso en el que se use la composición adhesiva según la presente realización como una composición adhesiva, la cantidad del ablandador es preferiblemente 0 a 50 partes en masa en base a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado (1), más preferiblemente 0 a 30 partes en masa, y aún más preferiblemente 0 a 20 partes en masa. Cuando la cantidad del ablandador a ser añadida supera 50 partes en masa, no se puede obtener una adhesividad suficiente en la composición adhesiva.

- 50 Por otra parte, en el caso en el que se use la composición adhesiva según la presente realización como una composición pegajosa, la cantidad del ablandador es preferiblemente 10 a 200 partes en masa en base a 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado (1), y más preferiblemente 20 a 180 partes en masa, y aún más preferiblemente 30 a 150 partes en masa. Cuando la cantidad del ablandador supera 200 partes en masa, no se puede obtener una retención suficiente.

Aditivos

Pueden añadirse diversos aditivos, tales como un antioxidante y un estabilizador a la luz, a la composición adhesiva en la presente realización cuando sea necesario.

5 Los ejemplos del antioxidante incluyen antioxidantes fenólicos impedidos tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, propionato de n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenilo), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilenbis(4-etil-6-terc-butilfenol), 2,4-bis[(octiltilio)metil]cresol, acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, acrilato de 2,4-di-terc-amil-6-[1-(3,5-di-terc-amil-2-hidroxifenil)etil]fenilo, y acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-terc-pentilfenilo)]; antioxidantes a base de azufre tales como tiodipropionato de dilaurilo y tiodipropionato de laurilestearilo, tetrakis(β -lauriltiopropionato) de pentaeritrol; y antioxidantes a base de fósforo tales como fosfito de tris(nonilfenilo) y fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo).

10 Los ejemplos del estabilizador de la luz incluyen agentes absorbentes de ultravioleta a base de benzotriazol tales como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-terc-butilfenil)benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol; agentes absorbentes de ultravioleta basados en benzofenona tales como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; y estabilizadores de luz de amina impedida.

15 Además, pigmentos tales como óxido de hierro rojo y dióxido de titanio; ceras tales como cera de parafina, cera microcristalina y cera de polietileno de bajo peso molecular; resinas termoplásticas a base de poliolefina o a base de aromáticos de vinilo de bajo peso molecular tales como poliolefinas amorfas y copolímeros de etileno acrilato de etilo; cauchos naturales; y cauchos sintéticos tales como cauchos de poliisopreno, cauchos de polibutadieno, cauchos de estireno-butadieno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de cloropreno, cauchos acrílicos, cauchos de isopreno-isobutileno, cauchos de polipentenámero y copolímeros de bloques a base de estireno-isopreno pueden añadirse a la composición adhesiva en la presente si fuera necesario.

Método para producir una composición adhesiva

20 La composición adhesiva en la presente realización puede producirse con un método conocido.

Por ejemplo, la composición adhesiva puede producirse mezclando uniformemente el copolímero de bloques hidrogenado (1) mencionado anteriormente con el agente de pegajosidad (2) bajo condiciones de calentamiento usando un mezclador o amasador predeterminado.

Ejemplos

25 En lo sucesivo, la presente invención se describirá más específicamente usando Ejemplos y Ejemplos Comparativos, pero la presente invención no se limitará a los Ejemplos expuestos a continuación.

En primer lugar, se produjo un copolímero de bloques hidrogenado (1) que sirvió como materia prima, y se identificó midiendo sus propiedades físicas, y se clasificó como Polímeros 1 a 10.

Método para medir las propiedades físicas

30 Contenido de estireno

El contenido de estireno se calculó a una intensidad de absorción de 262 nm usando un espectrofotómetro de ultravioleta (UV200, fabricado por Hitachi, Ltd.).

Peso molecular máximo y relación de composición

35 Se usó GPC (un aparato de medida: fabricado por Waters Co., Ltd.; columnas: tres columnas en total, dos ZORBAX PSM 1000S's y una PSM60-S fabricadas por E. I. du Pont de Nemours), y se usó tetrahidrofurano como disolvente. La condición de medida fue a una temperatura de 35°C.

Con respecto al peso molecular máximo, se determinó el peso molecular en un pico del cromatograma usando una curva de calibración determinada a partir de la medida de un patrón de poliestireno disponible en el mercado (creada usando un peso molecular máximo del patrón de poliestireno).

40 La relación de composición en el caso en que el copolímero de bloques hidrogenado (1) estaba compuesto por un copolímero de bloques hidrogenado (1-A) y un copolímero de bloques hidrogenado (1-B) se calculó en base a una relación de superficie de cada pico del cromatograma.

Cantidad de enlaces vinilo y grado de hidrogenación

45 La cantidad de enlaces vinilo y el grado de hidrogenación se midieron usando un aparato de resonancia magnética nuclear (fabricado por Bruker Corporation, DPX-400).

Preparación de un copolímero de bloques y su producto hidrogenado

Un autoclave que tenía un volumen de 100 l y que incluía un agitador y una camisa, se lavó, se secó y se sometió a reemplazo mediante nitrógeno. Se puso en el autoclave una disolución de ciclohexano que contenía 40 partes en masa de estireno y se sometió a un tratamiento de purificación de antemano.

A continuación, se añadieron n-butil-litio y tetrametiletilendiamina, y se llevó a cabo la reacción de polimerización a 70°C durante 1 hora.

Posteriormente, se añadió una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno y se sometió a un tratamiento de purificación de antemano, y se llevó a cabo la reacción de polimerización durante 1 hora.

- 5 Después, se añadió fenilmetildiclorosilano como agente de acoplamiento para realizar el acoplamiento, y se obtuvo una mezcla de un polímero acoplado y un polímero no acoplado.

Se tomaron muestras de una parte de las disoluciones de copolímero de bloques obtenidas, y se añadieron 0,3 partes en masa de propionato de octadecil-3-(3,5-dibutil-terc-butil-4-hidroxifenilo) a 100 partes en masa del copolímero de bloques. Posteriormente, se calentó la disolución para eliminar el disolvente.

- 10 El copolímero de bloques así obtenido se denominó Polímero 1.

En el Polímero 1, el contenido de estireno fue 40% en masa, la cantidad de enlaces 1,2-vinilo de polibutadieno fue 34% en masa, y el peso molecular fue 88.000.

- 15 A continuación, la disolución del copolímero de bloques en una etapa previa al muestreo se hidrogenó bajo una condición de temperatura de 70°C usando di-p-tolilbis(1-ciclopentadienil)titanio y n-butil-litio como catalizador de hidrogenación. Se tomó una muestra de una parte de la disolución polimérica y se denominó Polímero 2.

En este Polímero 2, el grado total de hidrogenación H de enlaces dobles insaturados en base al butadieno (denominado en lo sucesivo "grado de hidrogenación H") fue 41%, y el grado de hidrogenación de los enlaces vinilo fue 92%.

- 20 Se cambiaron las cantidades de n-butil-litio, tetrametiletilendiamina y fenilmetil-diclorosilano a ser añadidas. Mientras que otras condiciones eran las mismas, la polimerización se llevó a cabo con el mismo método que en el caso del Polímero 1 mencionado anteriormente para obtener una disolución de copolímero de bloques.

Posteriormente, la hidrogenación se llevó a cabo con el mismo método que en el caso del Polímero 2 mencionado anteriormente usando esta disolución de copolímero de bloques. Así, se produjeron el Polímero 3 a Polímero 12.

La Tabla 1 a continuación muestra las propiedades de los Polímeros 1 a 12.

Tabla 1

Polímero	Cantidad de enlaces vinilo V (%)	Grado de hidrogenación H (%)	Grado de hidrogenación S de los enlaces vinilo (%)	Contenido de estireno (%)	Peso molecular máximo del componente (1-A) (x 10.000)	Peso molecular máximo del componente (1-B) (x 10.000)	(1-A)/(1-B)
Polímero 1	34	0	0	40	4,1	8,8	64/36
Polímero 2	34	41	92	40	4,1	8,8	64/36
Polímero 3	34	43	95	40	4,6	9,5	49/51
Polímero 4	36	44	95	40	4,3	9,0	78/22
Polímero 5	30	42	97	48	3,3	6,8	80/20
Polímero 6	29	42	98	47	3,1	6,5	48/52
Polímero 7	40	48	93	40	4,5	9,4	50/50
Polímero 8	34	42	94	35	4,2	9,0	65/35
Polímero 9	32	39	97	40	5,0	10,5	32/68
Polímero 10	35	40	92	48	4,9	10,3	95/5
Polímero 11	33	41	91	40	2,8	5,8	46/54
Polímero 12	34	39	94	48	2,7	5,6	76/34

A continuación, se produjeron muestras de la composición adhesiva utilizando los Polímeros 1 a 12 producidos como se mencionó anteriormente.

Ejemplos 1 a 7, Ejemplos Comparativos 1 a 5

Copolímero de bloques (hidrogenado) (o Polímeros 1 a 10): 100 partes en masa

5 Agente de pegajosidad (ARKON M100 (fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.)): 300 partes en masa

Ablandador (Diana Process Oil PW-90 (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)): 100 partes en masa

Estos se combinaron y se amasaron en estado fundido con un recipiente de 1 L que tenía un agitador a 180°C durante 2 horas para obtener una composición adhesiva termofusible diana.

10 En la composición adhesiva, se mezcló 1 parte en masa de acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo como estabilizante en base a 100 partes en masa del copolímero de bloques (hidrogenado) (Polímeros 1 a 10).

Ejemplos Comparativos 6 y 7

Se produjo una composición adhesiva por el mismo método en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se cambiaron las cantidades del agente de pegajosidad y del ablandador a ser mezclado.

15 Medida y evaluación de la composición adhesiva

Se midieron las siguientes propiedades físicas con respecto a las composiciones adhesivas de los Ejemplos 1 a 7 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 7.

La Tabla 2 expuesta a continuación muestra los resultados de las medidas.

Viscosidad en estado fundido

20 Usando un viscosímetro de tipo Brookfield, se midió la viscosidad en estado fundido de la composición adhesiva bajo una condición de temperatura de 140°C.

Adherencia en bucle (N/15 mm)

25 Se utilizó una muestra en bucle que tenía una longitud de 250 mm x una anchura de 15 mm, y se midió en un área de contacto de 15 mm x 50 mm, un tiempo de adhesión de 3 segundos y una tasa de adhesión y pelado de 500 mm/min, usando una placa de acero inoxidable como cuerpo a ser unido.

Fuerza de adherencia (N/10 mm)

Se unió una muestra que tenía una anchura de 25 mm a una placa de acero inoxidable, y se midió la fuerza de despegado a 180°C de la muestra a una tasa de pelado: 300 mm/min.

Retentividad (minutos)

30 La retentividad se midió según JIS Z-1524.

A saber, se unió una cinta adhesiva a una placa de acero inoxidable de manera que un área de 25 mm x 25 mm de la cinta adhesiva pudiera entrar en contacto con la placa de acero inoxidable, y se midió un tiempo hasta que la cinta adhesiva se deslizó aplicando 1 kg de carga a la cinta adhesiva a 60°C.

Tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido (%)

35 Usando un viscosímetro de tipo Brookfield, se determinó una tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido a continuación, donde η_0 era la viscosidad en estado fundido de la composición adhesiva inmediatamente después de amasar a 180°C y η_1 era la viscosidad en estado fundido a 180°C en 48 horas después de que la composición adhesiva se dejó como estaba bajo una atmósfera de temperatura a 180°C. Esto se usó como una escala para la estabilidad térmica.

40 **Tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido (%)** =
$$\frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} \times 100$$

Con respecto a cada una de la viscosidad en estado fundido, la adherencia en bucle, la fuerza de adherencia, la retentividad y la tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido, se muestran a continuación criterios de decisión que son buenos en la práctica.

ES 2 631 912 T3

La viscosidad en estado fundido no es superior a 3.000 mPa.s (cP). Cuando la viscosidad en estado fundido-supera este valor, la procesabilidad se deteriora.

La adherencia en bucle no es menor que 4,0 N/15 mm. Cuando la adherencia en bucle es menor que este valor, la pegajosidad inicial es inferior, con lo que la adhesión es difícil.

- 5 La fuerza de adherencia no es menor que 5,0 N/10 mm. Cuando la fuerza de adherencia es menor que este valor, se produce un despegado fácilmente.

La retentividad no es menor que 50 minutos. Cuando la retentividad es menor que este valor, se produce fácilmente un despegado para una fuerza de cizallamiento.

- 10 La tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido es de -35 a +35%. Un cambio mayor que este hace imposible un revestimiento estable.

Tabla 2

	Cantidad de mezcla (partes en masa)			Tipo de componente (1)	Viscosidad en estado fundido ((mPa.s) (cP), a 140°C)	Adherencia en bucle (N/15 mm)	Fuerza de adherencia (N/ 10 mm)	Retentividad (minutos)	Tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido (%)
	Componente (1)	Componente (2)	Componente (3)						
Ejemplo 1	100	300	100	Polímero 2	1.450	4,8	6,1	96	-22
Ejemplo 2	100	300	100	Polímero 3	900	9,8	6	70	-29
Ejemplo 3	100	300	100	Polímero 4	2.100	4,6	8	234	-30
Ejemplo 4	100	300	100	Polímero 5	740	5,8	9,3	56	-27
Ejemplo 5	100	300	100	Polímero 6	2.600	4,9	9,1	587	-28
Ejemplo 6	100	300	100	Polímero 7	1.850	4,2	5,5	160	-27
Ejemplo 7	100	300	100	Polímero 8	1.600	10,2	5	40	-32
Ejemplo comparativo 1	100	300	100	Polímero 1	900	7,5	8,4	9	-25
Comparativo 1	100	300	100	Polímero 9	4.500	2,5	4,5	285	-23
Comparativo 2	100	300	100	Polímero 10	1.020	6,2	8,5	11	-20
Comparativo 3	100	300	100	Polímero 11	1.020	6,2	8,5	11	-20
Ejemplo comparativo 4	100	300	100	Polímero 12	800	4,5	4,7	4	-20
Ejemplo comparativo 5	100	500	100	Polímero 2	1.100	2,5	10,7	5	-18
Comparativo 6	100	15	100	Polímero 2	3.800	5,2	0,6	800	50
Ejemplo comparativo 7	100	15	100	Polímero 2	3.800	5,2	0,6	800	50

Componente (1): Copolímero de bloques
 Componente (2): Resina de petróleo saturada alicíclica (ARKON M100, fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd.)
 Componente (3): Aceite de proceso a base de parafina (PW-90, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

5 Como es evidente a partir de la Tabla 2 anterior, resultó que las composiciones adhesivas de los Ejemplos 1 a 7, que contenían 100 partes en masa del copolímero de bloques hidrogenado predeterminado como Componente (1) y 20 a 400 partes en masa del agente de pegajosidad como Componente (2), muestran buena viscosidad en estado fundido, adherencia en bucle, fuerza de adherencia y retentividad, y tienen una tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido pequeña bajo calentamiento a alta temperatura, y propiedades de adhesión bien equilibradas.

En el Ejemplo Comparativo 1, la viscosidad en estado fundido fue baja, y la procesabilidad fue buena porque el Polímero 1 era un copolímero de bloques no hidrogenado. Por otra parte, la retentividad se redujo notablemente, y no se obtuvo adhesividad suficiente en la práctica.

10 En el Ejemplo Comparativo 2, el peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado como Componente (1-B) del Polímero 9 fue demasiado alto. Por esta razón, la viscosidad de fusión fue alta, la procesabilidad se deterioró y la velocidad de revestimiento fue lenta. Entonces, fue necesario revestir a alta temperatura para obtener la tasa de revestimiento, el cuerpo a ser unido podría resultar dañado, y tratar con la formación de película delgada fue difícil. Además, la agregación del copolímero de bloques hidrogenado fue excesivamente alta, con lo que el valor de la pegajosidad del bucle se redujo. Por consiguiente, no se obtuvo en la práctica suficiente pegajosidad, y la adhesión fue difícil.

En el Ejemplo Comparativo 3, el copolímero de bloques hidrogenado como Componente (1-A) que constituía el Polímero 10 era excesivamente más que el copolímero de bloques hidrogenado como Componente (1-B). Por esta razón, la retentividad se redujo notablemente, y no se obtuvo adhesividad suficiente en la práctica.

20 En el Ejemplo Comparativo 4, el peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado como Componente (1-B) que constituía el Polímero 11 era bajo. Por esta razón, la retentividad se redujo notablemente, y no se obtuvo adhesividad suficiente en la práctica.

25 En el Ejemplo Comparativo 5, el peso molecular máximo del copolímero de bloques hidrogenado como Componente (1-B) que constituía el Polímero 12 era bajo. Por esta razón, la fuerza de adherencia fue baja, la retentividad se redujo notablemente, y no se obtuvieron propiedades pegajosas y de adhesión suficientes en la práctica.

En el Ejemplo Comparativo 6, la cantidad del agente de pegajosidad a ser mezclado como Componente (2) era excesivamente grande. Por esta razón, los valores de la adherencia en bucle y la retentividad se redujeron, y no se obtuvieron propiedades pegajosas y de adhesión suficientes en la práctica.

30 En el Ejemplo Comparativo 7, la cantidad de agente de pegajosidad a ser mezclado como Componente (2) era excesivamente pequeña. Por esta razón, la fuerza de adherencia se redujo notablemente. Además, resultó que en un ensayo de estabilidad térmica, una parte del copolímero hidrogenado se reticuló para aumentar la viscosidad de manera que la tasa de cambio en la viscosidad en estado fundido fue muy alta y la estabilidad térmica fue extremadamente inferior.

35 Esta solicitud se basa en la Solicitud de Patente Japonesa (Solicitud de Patente Japonesa N° 2008-104948) presentada en la Oficina de Patentes Japonesa el 14 de abril de 2008, y el contenido de la misma se incorpora en la presente memoria por referencia.

Aplicabilidad Industrial

40 La composición adhesiva según la presente invención tiene propiedades pegajosas y adhesivas extremadamente bien equilibradas y, por consiguiente, tiene aplicabilidad industrial como diversas cintas y etiquetas adhesivas, placas delgadas sensibles a la presión, láminas sensibles a la presión, colas traseras para fijar diversos productos de moldeo de plástico ligero, colas traseras para la fijación de alfombras y colas traseras para la fijación de baldosas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición adhesiva que comprende 100 partes en masa de (1) un copolímero de bloques hidrogenado y 20 a 400 partes en masa de (2) un agente de pegajosidad, teniendo el copolímero de bloques hidrogenado 30 a 90% en masa de (1-A), expuesto a continuación, y 70 a 10% en masa de (1-B), expuesto a continuación:
- (1-A) un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y satisface los requisitos (a) a (c) y (i) expuestos a continuación:
- 10 (a) un grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado es 20 a 70%,
- (b) un contenido del hidrocarburo aromático de vinilo es 20 al 60% en masa,
- (c) un peso molecular máximo es 30.000 a 60.000; y
- (i) un grado de hidrogenación de S (%) de enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación es no menor que 82%; y
- 15 (1-B) un copolímero de bloques hidrogenado que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por dos hidrocarburos aromáticos de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y satisface los requisitos (d) a (h) expuestos a continuación:
- (d) un grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles no saturados en base al compuesto de dieno conjugado es 20 a 70%,
- 20 (e) un contenido de los hidrocarburos aromáticos de vinilo es 20 al 60% en masa,
- (f) un peso molecular máximo es más que 60.000 y menos que 100.000,
- (g) un grado de hidrogenación S (%) de enlaces vinilo en el dieno conjugado antes de la hidrogenación es no menor que 82%, y
- 25 (h) un copolímero de bloques del copolímero de bloques hidrogenado (1-B) en una etapa previa a la hidrogenación está representado por C-D-C, en donde C denota un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y D denota un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado.
2. La composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques hidrogenado (1-A) es un copolímero de bloques hidrogenado de un copolímero de bloques que comprende un bloque polimérico compuesto principalmente por un hidrocarburo aromático de vinilo y un bloque polimérico compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, y que tiene 10 a 80% de una cantidad de enlaces vinilo V (%) en base al compuesto de dieno conjugado, y
- 30 el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado satisface una relación de $V \leq H \leq 2 \times V + 10$ (donde $10 \leq H \leq 80$); y
- 35 el copolímero de bloques hidrogenado (1-B) es un copolímero de bloques hidrogenado de un copolímero de bloques que tiene de 10 a 80% de una cantidad de vinilo V (%) en base al compuesto de dieno conjugado, y
- el grado total de hidrogenación H (%) de enlaces dobles insaturados en base al compuesto de dieno conjugado satisface una relación de $V \leq H \leq 2 \times V + 10$ (en donde $10 \leq H \leq 80$); y el peso molecular máximo es 65.000 a 95.000.
- 40 3. La composición adhesiva según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además un ablandador.