



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 656 142

61 Int. Cl.:

C09J 153/02 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01) G09F 3/10 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 29.03.2010 PCT/JP2010/055581

(87) Fecha y número de publicación internacional: 07.10.2010 WO10113883

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.03.2010 E 10758654 (7)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 15.11.2017 EP 2415846

54 Título: Composición adhesiva para etiquetas

(30) Prioridad:

31.03.2009 JP 2009088574

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 23.02.2018

(73) Titular/es:

ZEON CORPORATION (100.0%) 6-2, Marunouchi 1-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8246, JP

(72) Inventor/es:

ODA, RYOUJI y HASHIMOTO, SADAHARU

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva para etiquetas

Campo técnico

5

35

40

45

La presente invención se refiere a una composición adhesiva para etiquetas y, más en particular, a una composición adhesiva para etiquetas que se puede aplicar fácilmente a una temperatura relativamente baja en la producción de etiquetas, y que tiene propiedades de corte con troquel satisfactorias de modo que la composición adhesiva puede contribuir a una mejora de la productividad de las etiquetas, y que es capaz de producir etiquetas que tienen una capacidad de retención y una adherencia excelentes.

Antecedentes

- En el caso de la fabricación industrial de etiquetas, se emplea habitualmente un procedimiento de producción en el que se funde un adhesivo termofusible, el adhesivo termofusible fundido se aplica sobre un sustrato tal como un papel antiadhesivo mediante un aparato de revestimiento tal como una máquina de revestimiento con masa fundida caliente, y se procesa una lámina adhesiva así obtenida en productos que tienen un tamaño constante cortando la lámina adhesiva por medio de una troqueladora.
- 15 En este procedimiento de producción, la productividad de las etiquetas depende ampliamente de las propiedades del adhesivo termofusible usado y, en particular, se ha incrementado extremadamente el efecto de la temperatura de aplicación y de las propiedades de corte con troquel (facilidad de corte a un tamaño constante sin enroscado o adhesión al troquel cuando el adhesivo es cortado con una troqueladora) del adhesivo termofusible sobre la productividad de las etiquetas.
- De acuerdo con esto, se han realizado investigaciones sobre adhesivos termofusibles que se usan en la fabricación de etiquetas, para mejorar las propiedades de corte con troquel a fin de reducir la temperatura aplicable, y similares. Por ejemplo la Literatura de Patente 1 describe que cuando se incorpora una resina fijadora en dos tipos de elastómeros que tienen respectivamente una relación particular entre las temperaturas de transición vítrea y los valores de tan δ en la medición de la viscoelasticidad dinámica, se obtienen un adhesivo sensible a la presión que tiene excelentes propiedades de corte con troquel y un excelente rendimiento adhesivo. Asimismo, la Literatura de Patente 2 desvela un adhesivo sensible a la presión preparado mezclando un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno con un fijador y un copolímero de bloques de estireno-isopreno. En este adhesivo sensible a la presión, la incorporación del copolímero de bloques de estireno-isopreno contribuye a un aumento del valor de tan δ a 20 °C del adhesivo sensible a la presión y, como resultado, se potencian las propiedades de corte con troquel.

 Además, se mejora también el rendimiento adhesivo tal como la resistencia de adherencia o la resistencia térmica de adhesión.

Sin embargo, ha sido difícil decir que incluso tales adhesivos termofusibles tienen un balance satisfactorio entre la facilidad de revestimiento a una temperatura relativamente baja y las propiedades de corte con troquel. Por tanto, ha habido una demanda de un adhesivo termofusible para etiquetas que pueda conseguir un balance de alto nivel entre la facilidad de revestimiento a una temperatura relativamente baja y las propiedades de corte con troquel.

El documento EP 1 775 332 A1 describe una composición adhesiva que comprende (A) una composición de copolímeros de bloque que comprende un copolímero de bloques (a) formado a partir de al menos dos bloques de polímero compuestos principalmente por un compuesto monoalquenilo aromático y al menos un bloque de polímero compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado y un copolímero de bloques (b) formado a partir de un bloque de polímero compuesto principalmente por un compuesto monoalquenilo aromático y un bloque de polímero compuesto principalmente por un compuesto de dieno conjugado, en el que el copolímero de bloques (a) tiene un peso molecular máximo por GPC de 60 000 a 110 000 en términos de poliestireno patrón, el bloque de polímero compuesto principalmente por un compuesto monoalquenilo aromático tiene un peso molecular máximo de 10 000 a 30 000 y una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 1,0 a 1,6, la composición de copolímeros de bloque (A) tiene un contenido de copolímero de bloques (b) de un 50 a un 90 % en peso, la composición de copolímeros de bloque (A) tiene un contenido total de compuesto monoalquenilo aromático de más de un 40 % en peso y un 50 % en peso o inferior, la unidad de dieno conjugado tiene un contenido de enlaces vinilo de menos de un 20 %, y la composición de copolímeros de bloque (A) tiene una viscosidad en una solución de un 15 % de tolueno de 0.01 a 0.04 Pa.s a 25 °C.

50 <u>Listado de citas</u>

Literatura de Patente

Literatura de Patente 1: Patente en Estados Unidos n.º 5290842

Literatura de Patente 2: Traducción japonesa de la solicitud de patente internacional n.º 2001-504519

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva para etiquetas que se puede aplicar fácilmente a una temperatura relativamente baja y que tiene propiedades de corte con troquel satisfactorias de modo que la composición adhesiva puede contribuir a una mejora de la productividad de las etiquetas, y que es capaz de producir etiquetas que tienen una capacidad de retención y una adherencia excelentes.

Solución al problema

10

15

20

25

30

35

40

50

Los inventores de la presente invención han llevado a cabo una investigación exhaustiva a fin de conseguir el objeto descrito previamente y, como resultado, han encontrado que una composición adhesiva que se obtiene incorporando un polímero tal como un copolímero dibloque de (bloque de polímero de estireno)-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)], poliisopreno, o similares, en un copolímero de bloques asimétrico de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático en el que los dos bloques de polímero vinil aromático tienen pesos moleculares promedio en peso específicos que son diferentes entre sí, y que incorporan además una resina fijadora, tiene una baja viscosidad de fusión a una temperatura relativamente baja, y tiene un elevado valor de tan δ a 20 °C. Los inventores también han descubierto que cuando esta composición adhesiva se usa como composición adhesiva para etiquetas, su aplicación a una temperatura relativamente baja es fácil y se obtienen propiedades de corte con troquel satisfactorias, de modo que la composición adhesiva contribuye a una potenciación de la productividad de las etiquetas. Asimismo los inventores han descubierto que las etiquetas así obtenidas son excelentes en cuanto a la capacidad de retención y la adherencia. Así pues, la presente invención se completó basándose en este descubrimiento.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición adhesiva para etiquetas que comprende: un copolímero de bloques A representado por la siguiente fórmula general (A); un polímero C, que es un polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, o un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior en un extremo de la cadena polimérica; y una resina fijadora D.

Ar1a-Da-Ar2a (A)

En la fórmula general (A), Ar1ª representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; Ar2ª representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 22 000 a 400 000; la relación (Mw(Ar2ª)/Mw(Ar1ª)) del peso molecular promedio en peso (Mw(Ar2ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar2ª) y el peso molecular promedio en peso (Mw(Ar1ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar1ª) es de 1,5 a 67; y Dª representa un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.

En la composición adhesiva para etiquetas, el polímero C es preferentemente un polímero de dieno conjugado con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, o un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior en un extremo de una cadena polimérica.

La composición adhesiva para etiquetas comprende preferentemente, como polímero C, al menos un tipo de polímero que contiene unidades de isopreno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, en un extremo de una cadena polimérica. Asimismo, la composición adhesiva para etiquetas comprende preferentemente un copolímero de bloques C1 representado por la siguiente fórmula general (C1) como polímero que contiene unidades de isopreno:

en la fórmula general (C1), Arc representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; y PI representa un bloque de polímero de isopreno que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.

La composición adhesiva para etiquetas comprende preferentemente, como polímero C, al menos un tipo de polímero que contiene unidades de butadieno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, en un extremo de una cadena polimérica.

La composición adhesiva para etiquetas comprende preferentemente, como polímero C, ambos de los siguientes:

(1) al menos un tipo de polímero que contiene unidades de isopreno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, en un extremo de una cadena polimérica; y

(2) al menos un tipo de polímero que contiene unidades de butadieno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, en un extremo de una cadena polimérica. Asimismo, la composición adhesiva para etiquetas comprende preferentemente un copolímero de bloques C1 representado por la siguiente fórmula general (C1) como polímero que contiene unidades de isopreno. Además, una proporción en peso entre el polímero que contiene unidades de isopreno y el polímero que contiene unidades de butadieno es preferentemente de 10/90 a 90/10.

En la composición adhesiva para etiquetas, una proporción en peso (A/C) entre el copolímero de bloques A y el polímero C es preferentemente de 5/95 a 95/5.

La composición adhesiva para etiquetas preferentemente comprende además un copolímero de bloques B representado por la siguiente fórmula general (B):

$$(Ar^b-D^b)_n-X(B),$$

en la fórmula general (B), Ar^b representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; D^b representa un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar; X representa un enlace sencillo o un residuo de un agente de acoplamiento; y n representa un número entero igual a 2 o superior.

En la composición adhesiva para etiquetas, una proporción ocupada por una unidad de monómero vinil aromático con respecto a las cantidades totales de componentes poliméricos que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C, es preferentemente de un 13 % a un 80 % en peso.

La composición adhesiva para etiquetas descrita anteriormente es preferentemente tal que el contenido de la resina fijadora D es de 10 a 500 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los componentes poliméricos que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C.

25 La composición adhesiva para etiquetas preferentemente comprende además un agente de reblandecimiento.

Efectos ventajosos de la invención

5

15

20

30

35

40

45

50

De acuerdo con la presente invención, se obtiene una composición adhesiva para etiquetas que se puede aplicar fácilmente a una temperatura relativamente baja y que tiene propiedades de corte con troquel satisfactorias de modo que la composición adhesiva puede contribuir a una mejora de la productividad de las etiquetas, y que es capaz de producir etiquetas que tienen una capacidad de retención y una adherencia excelentes.

Descripción de las realizaciones

La composición adhesiva de la presente invención es una composición que se usa como adhesivo para etiquetas y comprende al menos un copolímero de bloques A, un polímero C, y una resina fijadora D. El copolímero de bloques A de la presente invención es un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático representado por la siguiente fórmula general (A), en la que los dos bloques de polímero vinil aromático tienen pesos moleculares promedio en peso específicos que son diferentes entre sí.

En la fórmula general (A), Ar1ª representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; Ar2ª representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 22 000 a 400 000; la relación (Mw(Ar2ª)/Mw(Ar1ª)) del peso molecular promedio en peso (Mw(Ar2ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar2ª) y el peso molecular promedio en peso (Mw(Ar1ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar1ª) es de 1,5 a 67; y Dª representa un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.

La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención puede comprender adicionalmente, además del copolímero de bloques A, un copolímero de bloques B, que es un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático representado por la siguiente fórmula general (B).

$$(Ar^b-D^b)_n-X(B)$$

En la fórmula general (B), Ar^b representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; D^b representa un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar; X representa un enlace sencillo o un residuo de un agente de acoplamiento; y n representa un número entero igual a 2 o superior.

Los bloques de polímero vinil aromático (Ar1ª, Ar2ª y Arb) del copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B son bloques de polímero constituidos cada uno por una unidad de monómero vinil aromático. No hay limitaciones particulares respecto al monómero vinil aromático que se puede usar para constituir las unidades de monómero vinil aromático de los bloques de polímero vinil aromático siempre que el monómero vinil aromático sea un compuesto vinil aromático. Ejemplos incluyen estireno, α-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-etilestireno, 3-etilestireno, 4-etilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-t-butilestireno, 5-t-butil-2-metilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 4-bromoestireno, 2-metil-4,6-dicloroestireno, 2,4-dibromoestireno, y vinilnaftaleno. Entre estos, es preferente el uso del estireno. Estos monómeros vinil aromáticos se pueden usar por separado o en combinación de dos o más tipos, en los respectivos bloques de polímero vinil aromático. Asimismo, para los respectivos bloques de polímero vinil aromático, se puede usar un monómero vinil aromático idéntico a lo largo de todo el bloque, o diferentes monómeros vinil aromáticos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Los bloques de polímero vinil aromático (Ar1ª, Ar2ª y Arb) del copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B pueden contener, respectivamente, una unidad de monómero distinta a la unidad de monómero vinil aromático. Ejemplos de un monómero que constituye la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero vinil aromático, que puede estar contenido en los bloques de polímero vinil aromático, incluyen un monómero de dieno conjugado tal como 1,3-butadieno e isopreno (2-metil-1,3-butadieno), un monómero de nitrilo α,β-insaturado, un monómero de anhídrido de ácido o ácido carboxílico insaturado, un monómero de un éster de un ácido carboxílico insaturado, y un monómero de dieno no conjugado. El contenido de la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero vinil aromático en los bloques de polímero vinil aromático respectivos es preferentemente de un 20 % en peso o inferior y, más preferentemente, de un 10 % en peso o inferior, y es particularmente preferente que el contenido sea esencialmente de un 0 % en peso.

Los bloques de polímero de dieno conjugado (Da y Db) del copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B son bloques de polímero constituidos cada uno por una unidad de monómero de dieno conjugado. No hay limitaciones particulares respecto al monómero de dieno conjugado que se puede usar para constituir las unidades de monómero de dieno conjugado de los bloques de polímero de dieno conjugado siempre que el monómero de dieno conjugado sea un compuesto de dieno conjugado. Ejemplos incluyen el 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. Entre estos, es preferente el uso de 1,3-butadieno y/o isopreno, y es particularmente preferente el uso de isopreno. Cuando los bloques de polímero de dieno conjugado están constituidos por una unidad de isopreno, se puede obtener una composición adhesiva para etiquetas que tiene una adhesividad y una flexibilidad excelentes. Estos monómeros de dieno conjugado se pueden usar por separado o en combinación de dos o más tipos, en los respectivos bloques de polímero de dieno conjugado. Asimismo, para los respectivos bloques de polímero de dieno conjugado se puede usar un monómero de dieno conjugado idéntico a lo largo de todo el bloque, o diferentes monómeros de dieno conjugado. Además, una porción de los enlaces insaturados en los respectivos bloques de polímero de dieno conjugado se puede someter a una reacción de hidrogenación.

Los bloques de polímero de dieno conjugado (D^a y D^b) del copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B pueden contener, respectivamente, una unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado. Ejemplos de un monómero que constituye la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado, que puede estar contenido en los bloques de polímero de dieno conjugado, incluyen un monómero vinil aromático tal como estireno y α -metilestireno, un monómero de nitrilo α,β -insaturado, un monómero de anhídrido de ácido o ácido carboxílico insaturado, un monómero de un éster de un ácido carboxílico insaturado, y un monómero de dieno no conjugado. El contenido de la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado en los respectivos bloques de polímero de dieno conjugado es preferentemente de un 20 % en peso o inferior y, más preferentemente, de un 10 % en peso o inferior, y es particularmente preferente que el contenido sea esencialmente de un 0 % en peso.

El copolímero de bloques A que constituye la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es un copolímero de bloques asimétrico de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático compuesto por un bloque de polímero vinil aromático (Ar1a) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente pequeño, un bloque de polímero de dieno conjugado (Da) que tiene un contenido de enlaces vinilo específico, y un bloque de polímero vinil aromático (Ar2a) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente grande, unidos en este orden, tal como se representa mediante la fórmula general (A). El peso molecular promedio en peso (Mw(Ar1a)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar1a), que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente pequeño, es de 6000 a 20 000, preferentemente de 7000 a 18 000 y, más preferentemente, de 8000 a 16 000. Si el valor de Mw(Ar1a) es demasiado pequeño, existe el riesgo de que la composición adhesiva para etiquetas resultante pueda tener una capacidad de retención baja. Si el valor de Mw(Ar1a) es demasiado grande, existe el riesgo de que la viscosidad de fusión de la composición adhesiva para etiquetas pueda llegar a ser notablemente elevada. Asimismo, el peso molecular promedio en peso (Mw(Ar2a)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar2a), que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente grande, es de 22 000 a 400 000, preferentemente de 25 000 a 370 000 y, más preferentemente, de 30 000 a 350 000. Si el valor de Mw(Ar2a) es demasiado pequeño, existe el riesgo de que la composición adhesiva para etiquetas resultante pueda tener una capacidad de retención baja y una elevada viscosidad de fusión a una temperatura relativamente baja. Un copolímero de bloques A que tiene un valor excesivamente grande de Mw(Ar2a) puede ser difícil de producir.

ES 2 656 142 T3

En la presente invención, el peso molecular promedio en peso de un polímero o un bloque de polímero es un valor determinado mediante un análisis por cromatografía líquida de alta resolución, relativa a patrones de poliestireno.

En el copolímero de bloques A, la relación (Mw(Ar2ª)/Mw(Ar1ª)) del peso molecular promedio en peso (Mw(Ar2ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar2ª) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente grande y el peso molecular promedio en peso (Mw(Ar1ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar1ª) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente pequeño es de 1,5 a 67, preferentemente de 2 a 40 y, más preferentemente, de 3 a 35. Cuando el copolímero de bloques A se construye para tener tal constitución, la composición adhesiva para etiquetas resultante puede tener una baja viscosidad de fusión a una temperatura relativamente baja y una excelente aplicabilidad.

5

30

35

40

45

50

55

El contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de dieno conjugado (Da) del copolímero de bloques A (la proporción ocupada por enlaces 1,2-vinilo y enlaces 3,4-vinilo en todas las unidades de monómero de dieno conjugado) es de un 1 % molar a un 20 % molar, preferentemente de un 2 % molar a un 15 % molar y, más preferentemente, de un 3 % molar a un 10 % molar. Si el contenido de enlaces vinilo es demasiado grande, existe el riesgo de que la composición adhesiva para etiquetas resultante pueda llegar a ser excesivamente dura y tener una fuerza adhesiva baja.

El peso molecular promedio en peso (Mw(Da)) del bloque de polímero de dieno conjugado (Da) del copolímero de bloques A no está particularmente limitado, aunque normalmente es de 20 000 a 200 000, preferentemente de 30 000 a 150 000 y, más preferentemente, de 35 000 a 100 000.

No hay limitaciones particulares respecto al contenido de unidades de monómero vinil aromático con relación a la cantidad total de las unidades de monómero del copolímero de bloques A. Sin embargo, el contenido es preferentemente de un 35 % en peso o superior, más preferentemente de un 41 % en peso o superior, incluso más preferentemente, de un 45 % a un 87 % en peso, y lo más preferente es que sea de un 50 % a un 85 % en peso. Cuando el contenido de las unidades de monómero vinil aromático con relación a la cantidad total de las unidades de monómero del copolímero de bloques A se encuentra dentro de este intervalo, la composición adhesiva para etiquetas resultante puede tener una capacidad de retención excelente.

No hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso total del copolímero de bloques A, si bien el peso molecular promedio en peso es normalmente de 70 000 a 500 000, preferentemente de 80 000 a 470 000 y, más preferentemente, de 90 000 a 450 000.

El copolímero de bloques B que puede estar contenido en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es un copolímero de bloques en el que dos o más formas dibloque (Arb-Db), cada una de las cuales está compuesta por un bloque de polímero vinil aromático (Arb) con un peso molecular promedio en peso específico que está unido a un bloque de polímero de dieno conjugado (Db) con un contenido de enlaces vinilo específico, están unidas directamente mediante un enlace sencillo o mediante un residuo de un agente de acoplamiento, tal como se representa mediante la fórmula general (B). El peso molecular promedio en peso (Mw(Arb)) del bloque de polímero vinil aromático (Arb)) que constituye el copolímero de bloques B es de 6000 a 20 000, preferentemente de 7000 a 18 000 y, más preferentemente, de 8000 a 16 000. Si los pesos moleculares promedio en peso (Mw(Arb)) de los bloques de polímero vinil aromático plurales que están presentes en el copolímero de bloques B se encuentra en el intervalo descrito anteriormente, los pesos moleculares promedio en peso pueden ser idénticos o diferentes entre sí; sin embargo, es preferente que los pesos moleculares promedio en peso sean esencialmente idénticos. Asimismo, es más preferente que el peso molecular promedio en peso (Mw(Arb)) de estos bloques de polímero vinil aromático sean esencialmente idénticos al peso molecular promedio en peso (Mw(Arb)) del bloque de polímero vinil aromático (Arb) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente pequeño del copolímero de bloques A.

El contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de dieno conjugado (D^b) del copolímero de bloques B es de un 1 % molar a un 20 % molar, preferentemente de un 2 % molar a un 15 % molar y, más preferentemente, de un 3 % molar a un 10 % molar. Es preferente que el contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de dieno conjugado (D^b) del copolímero de bloques B sea esencialmente igual al contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de dieno conjugado (D^a) del copolímero de bloques A.

El copolímero de bloques B es un copolímero de bloques en el que las formas dibloque (Arb-Db), cada una de las cuales está compuesta por un bloque de polímero vinil aromático (Arb) unido a un bloque de polímero de dieno conjugado (Db), están unidas directamente mediante un enlace sencillo o mediante un residuo de un agente de acoplamiento. Ejemplos del agente de acoplamiento que constituyen el residuo del agente de acoplamiento incluyen los compuestos que se describirán más adelante. El número de formas dibloque (Arb-Db) que están unidas entre sí (es decir, n en la fórmula general (B)) no está particularmente limitado siempre que el número sea igual a 2 o superior, y los copolímeros de bloques B, en los que diferentes números de formas dibloque están unidas, pueden estar presentes mezclados. No hay limitaciones particulares respecto al número n en la fórmula general (B) siempre que el número sea un número entero igual a 2 o superior, aunque el número es normalmente un número entero de 2 a 8 y, preferentemente un número entero de 2 a 4.

No hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso (Mw(Db)) del bloque de polímero de dieno conjugado (Db) del copolímero de bloques B, aunque el peso molecular promedio en peso es normalmente de 20 000 a 200 000, preferentemente de 30 000 a 150 000 y, más preferentemente, de 35 000 a 100 000. Asimismo, es preferente que el peso molecular promedio en peso (Mw(Db)) del bloque de polímero de dieno conjugado (Db) del copolímero de bloques B sea esencialmente idéntico al peso molecular promedio en peso (Mw(Da)) del bloque de polímero de dieno conjugado (Da) del copolímero de bloques A. Además, cuando un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático producido sin el uso de un agente de acoplamiento se usa como copolímero de bloques B, los bloques de polímero de dieno conjugado contenidos en el copolímero de bloques tienen todos las unidades de monómero unidas directamente entre sí y, en realidad, no se puede decir que este copolímero de bloques esté compuesto por dos bloques de polímero de dieno conjugado (Db). Sin embargo, en la presente invención, incluso en el caso de tales bloques de polímero de dieno conjugado, el copolímero de bloques se considera conceptualmente un producto en el cual dos bloques de polímero de dieno conjugado (Db) con pesos moleculares promedio en peso sustancialmente idénticos están unidos por un enlace sencillo. Por tanto, por eiemplo, en el caso de un copolímero de bloques B que es un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático producido sin el uso de un agente de acoplamiento, cuando el bloque de polímero de dieno conjugado tiene un peso molecular promedio en peso total de 100 000, el copolímero de bloques se considera que tiene un Mw(Db) de 50 000.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

No hay limitaciones particulares respecto al contenido de unidades de monómero vinil aromático con relación a la cantidad total de las unidades de monómero del copolímero de bloques B, aunque el contenido es normalmente de un 10 % a un 35 % en peso, preferentemente de un 12 % a un 32 % en peso y, más preferentemente, de un 15 % a un 30 % en peso. Igualmente, no hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso total del copolímero de bloques B, si bien el peso molecular promedio en peso total es normalmente de 50 000 a 400 000, preferentemente de 60 000 a 350 000 y, más preferentemente, de 70 000 a 300 000.

No hay limitaciones particulares respecto a la distribución de pesos moleculares, que se expresa como la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn), de los respectivos bloques de polímero que constituyen el copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B, si bien la distribución de pesos moleculares es normalmente de 1,1 o inferior y, preferentemente, de 1,05 o inferior.

La proporción en peso (A/B) entre el copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B que pueden estar contenidos en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es preferentemente de 10/90 a 100/0, más preferentemente de 25/75 a 85/15 e, incluso más preferentemente, de 36/64 a 80/20. Cuando los copolímeros de bloques respectivos están contenidos en estas proporciones, la composición adhesiva para etiquetas resultante está fabricada para tener una baja viscosidad de fusión a una temperatura relativamente baja y una excelente aplicabilidad. Asimismo, la composición adhesiva está fabricada para tener una elevada capacidad de retención tras la adhesión. Por otro lado, si esta proporción de A es demasiado pequeña, existe el riesgo de que la composición adhesiva para etiquetas pueda tener una elevada viscosidad de fusión a una temperatura baja.

La composición adhesiva para etiquetas comprende además un polímero C, que es un polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, o un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior en un extremo de la cadena polimérica. Cuando se incorpora tal polímero C, la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención adquiere una excelente fuerza adhesiva y unas excelentes propiedades de corte con troquel.

El polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, que se puede usar como polímero C, es un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea esencialmente única, y es un polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior y, preferentemente, de -90 °C a -35 °C.

Ejemplos del polímero que tiene una temperatura de transición vítrea esencialmente única y que puede servir como polímero C, incluyen un polímero de dieno conjugado, un polímero basado en buteno, un polímero basado en isobutileno, un polímero acrílico, un polímero basado en éster, un polímero basado en éter, y un polímero basado en uretano. Entre estos, se usa preferentemente un polímero de dieno conjugado compuesto por una unidad de monómero de dieno conjugado. Ejemplos del monómero de dieno conjugado usado para constituir la unidad de monómero de dieno conjugado de este polímero de dieno conjugado incluyen aquellos compuestos de dieno conjugado que se pueden usar para construir el bloque de polímero del copolímero de bloques A descrito anteriormente. Entre ellos, es preferente el uso de 1,3-butadieno y/o isopreno, desde el punto de vista de que estos compuestos exhiben una compatibilidad apropiada con los componentes de polímero A y son excelentes en cuanto a su adhesividad, transparencia y estabilidad de almacenamiento.

El polímero de dieno conjugado que se puede usar como polímero C puede contener una unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado, siempre que la temperatura de transición vítrea sea de -30 °C o inferior. Ejemplos de un monómero que constituye la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado, que puede estar contenido en el polímero de dieno conjugado, incluyen un monómero vinil aromático tal como estireno y α -metilestireno, un monómero de nitrilo α , β -insaturado, un monómero de anhídrido de ácido o ácido carboxílico insaturado, un monómero de un éster de un ácido carboxílico insaturado, y un monómero de dieno no conjugado. El contenido de la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno

ES 2 656 142 T3

conjugado en el polímero de dieno conjugado es preferentemente de un 50 % en peso o inferior y, más preferentemente, de un 45 % en peso o inferior, y es particularmente preferente que el contenido sea esencialmente de un 0 % en peso.

No hay limitaciones particulares respecto al contenido de enlaces vinilo del polímero de dieno conjugado que se puede usar como polímero C (la proporción ocupada por enlaces 1,2-vinilo y enlaces 3,4-vinilo en todas las unidades de monómero de dieno conjugado). Sin embargo, el contenido es preferentemente de un 1 % molar a un 60 % molar y, más preferentemente, de un 2 % molar a un 50 % molar. Si el contenido de enlaces vinilo es demasiado grande, existe el riesgo de que la temperatura de transición vítrea de la composición adhesiva pueda aumentar, y la composición adhesiva pueda tener una baja adherencia.

5

40

45

50

55

- No hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero que tiene una temperatura de transición vítrea esencialmente única que se puede usar como polímero C, aunque el peso molecular promedio en peso es normalmente de 500 o superior, preferentemente de 500 a 500 000 y, más preferentemente, de 1500 a 300 000. Si este valor es demasiado pequeño, existe el riesgo de que las propiedades de corte con troquel se puedan deteriorar debido al efecto de alta compatibilidad, y si este valor es demasiado grande, existe el riesgo de que la procesabilidad se pueda deteriorar. La distribución de pesos moleculares, que se expresa como la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn), de este polímero no está tampoco particularmente limitada, aunque la distribución de pesos moleculares es normalmente igual a 3 o inferior y, preferentemente, igual a 2 o inferior.
- En la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, el copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior en un extremo de la cadena polimérica, es un copolímero de bloques compuesto por al menos dos bloques de polímero diferentes, en el que entre esos bloques de polímero al menos un bloque de polímero entre los bloques de polímero situados en los extremos de la cadena polimérica tiene un temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, y preferentemente de -90 °C a 35 °C.
- Ejemplos del bloque de polímero con temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, que está situado en un extremo del copolímero de bloques que se puede usar como polímero C, incluye un bloque de polímero de dieno conjugado, un bloque de polímero de etileno-buteno, un bloque de polímero basado en éster, un bloque de polímero basado en éster, un bloque de polímero basado en éter, y un bloque de polímero basado en uretano. Entre estos, se usa preferentemente un bloque de polímero de dieno conjugado compuesto por una unidad de monómero de dieno conjugado. Ejemplos de un monómero de dieno conjugado que se usa para constituir la unidad de monómero de dieno conjugado de este polímero de dieno conjugado incluyen aquellos compuestos de dieno conjugado que se pueden usar para construir el bloque de polímero del copolímero de bloques A descrito anteriormente. Entre ellos, es preferente el uso de 1,3-butadieno y/o isopreno, desde el punto de vista de que estos compuestos exhiben una compatibilidad apropiada con los componentes de polímero A y son excelentes en cuanto a su adhesividad, transparencia y estabilidad de almacenamiento.
 - El bloque de polímero de dieno conjugado situado en un extremo del copolímero de bloques que se puede usar como polímero C, puede contener una unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado siempre que la temperatura de transición vítrea del bloque de polímero sea de -30 °C o inferior. Ejemplos de un monómero que constituye la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado, que puede estar contenido en el bloque de polímero de dieno conjugado, incluyen un monómero vinil aromático tal como estireno y α -metilestireno, un monómero de nitrilo α,β -insaturado, un monómero de anhídrido de ácido o ácido carboxílico insaturado, un monómero de un éster de un ácido carboxílico insaturado, y un monómero de dieno no conjugado. El contenido de la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de dieno conjugado en el polímero de dieno conjugado es preferentemente de un 20 % en peso o inferior y, más preferentemente, de un 10 % en peso o inferior, y es particularmente preferente que el contenido sea esencialmente de un 0 % en peso.
 - No hay limitaciones particulares respecto al contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de dieno conjugado situado en un extremo del copolímero de bloques que se puede usar como polímero C (la proporción ocupada por enlaces 1,2-vinilo y enlaces 3,4-vinilo en todas las unidades de monómero de dieno conjugado), si bien el contenido es preferentemente de un 1 % molar a un 60 % molar y, más preferentemente, de un 2 % molar a un 50 % molar. Si el contenido de enlaces vinilo es demasiado grande, existe el riesgo de que la temperatura de transición vítrea de la composición adhesiva pueda aumentar, y la composición adhesiva pueda tener una baja adherencia.
 - No hay limitaciones particulares respecto al número de bloques de polímero que constituyen el copolímero de bloques que se puede usar como polímero C siempre que el número sea igual a 2 o superior, aunque el número es preferentemente de 2 a 20 y, más preferentemente, de 2 a 10. Además, este copolímero de bloques puede tener cualquier bloque de polímero como el otro bloque de polímero, siempre que al menos un bloque de polímero entre los bloques de polímero situados en los extremos de la cadena polimérica tenga una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior.

No hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso (Mw) del bloque de polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, que está situado en un extremo del copolímero de bloques que se puede usar como polímero C, aunque el peso molecular promedio en peso es normalmente de 500 o superior, preferentemente de 500 a 500 000 y, más preferentemente, de 1500 a 300 000. Asimismo, tampoco hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso (Mw) total de este copolímero de bloques, si bien el peso molecular promedio en peso es normalmente de 2000 o superior, preferentemente de 5000 a 500 000 y, más preferentemente, de 7000 a 300 000. Si este valor es demasiado pequeño, existe el riesgo de que las propiedades de corte con troquel se puedan deteriorar debido al efecto de alta compatibilidad, y si este valor es demasiado grande, existe el riesgo de que la procesabilidad se pueda deteriorar. Además, no hay tampoco limitaciones particulares respecto a la distribución de pesos moleculares, que se expresa como la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn), de estos bloques de polímero o del copolímero de bloques entero, y las distribuciones de pesos moleculares son, respectivamente, normalmente igual a 3 o inferior y, preferentemente, igual a 2 o inferior.

5

10

35

45

50

55

60

Ejemplos del polímero que se usa preferentemente como polímero C en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención incluyen polímeros de dieno conjugado que contienen una unidad de 1,3-butadieno y 15 copolímeros de bloques que tienen un bloque de polímero de dieno conjugado que contienen una unidad de 1,3butadieno en un extremo de la cadena polimérica, tal como polibutadieno, un copolímero aleatorio de (estirenobutadieno), un copolímero dibloque de estireno-butadieno, un copolímero dibloque de (bloque de polímero de estireno)-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)], un copolímero dibloque de [bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)]-(bloque de polímero de butadieno), y un copolímero dibloque de [bloque de 20 copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)]-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)]; y polímeros de dieno conjugado que contienen una unidad de isopreno y copolímeros de bloques que tienen un bloque de polímero de dieno conjugado que contienen una unidad de isopreno en un extremo de la cadena polimérica, tal como poliisopreno, un copolímero aleatorio de (estireno-isopreno), un copolímero dibloque de estireno-isopreno, un 25 copolímero dibloque de (bloque de polímero de estireno)-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-isopreno)], un copolímero dibloque de [bloque de copolímero aleatorio de (estireno-isopreno)]-(bloque de polímero de isopreno), un copolímero dibloque de [bloque de copolímero aleatorio de (estireno-isopreno)]-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-isopreno)]. Cuando se usan estos copolímeros de bloques, la composición adhesiva para etiquetas resultante adquiere una adhesividad y unas propiedades de corte con troquel particularmente excelentes.

30 La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención puede contener solamente un tipo de polímero o copolímero de bloques como polímero C, o puede contener dos o más tipos de polímeros o copolímeros de bloques como polímero C.

La composición adhesiva de la presente invención contiene preferentemente al menos un tipo de polímero que contiene unidades de isopreno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno en un extremo de la cadena polimérica, como polímero C. Entre estos, es particularmente preferente que la composición adhesiva para etiquetas contenga un copolímero de bloques C1 representado por la siguiente fórmula general (C1) como polímero que contiene unidades de isopreno.

Arc-PI (C1);

40 En la fórmula general (C1), Arc representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; y PI representa un bloque de polímero de isopreno que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.

El copolímero de bloques C1 que puede estar contenido en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es un copolímero dibloque de vinil aromático-isopreno que está compuesto por un bloque de polímero vinil aromático (Arc) con un peso molecular promedio en peso específico unido a un bloque de polímero de isopreno (PI) con un contenido de enlaces vinilo específico, tal como el representado por la fórmula general (C1) mostrada previamente. Como monómero vinil aromático usado para constituir la unidad de monómero vinil aromático, se pueden usar los mismos monómeros vinil aromáticos que los usados para construir los bloques de polímero vinil aromático del copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B. Asimismo, el peso molecular promedio en peso (Mw (Arc)) del bloque de polímero vinil aromático (Arc) que constituye el copolímero de bloques C1 es de 6000 a 20 000, preferentemente de 7000 a 18 000 y, más preferentemente, de 8000 a 16 000. Asimismo, es más preferente que el peso molecular promedio en peso (Mw(Arc)) del bloque de polímero vinil aromático del copolímero de bloques C1 sea esencialmente idéntico al peso molecular promedio en peso (Mw(Ar1a)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar1a) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente pequeño del copolímero de bloques A.

El bloque de polímero de isopreno (PI) del copolímero de bloques C1 es un bloque de polímero compuesto por una unidad de monómero de isopreno. Una porción de los enlaces insaturados del bloque de polímero de isopreno (PI) se puede someter a una reacción de hidrogenación. Asimismo, el bloque de polímero de isopreno (PI) puede contener una unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de isopreno. Ejemplos de un monómero que constituye la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de isopreno que puede estar contenido en el

ES 2 656 142 T3

bloque de polímero de isopreno (PI) incluye un monómero de dieno conjugado distinto al isopreno, tal como el 1,3-butadieno; un monómero vinil aromático tal como estireno y α -metilestireno; un monómero de nitrilo α,β -insaturado, un monómero de anhídrido de ácido o ácido carboxílico insaturado, un monómero de un éster de un ácido carboxílico insaturado, y un monómero de dieno no conjugado. El contenido de la unidad de monómero distinta a la unidad de monómero de isopreno en el bloque de polímero de isopreno (PI) es preferentemente de un 20 % en peso o inferior y, más preferentemente, de un 10 % en peso o inferior, y es particularmente preferente que el contenido sea esencialmente de un 0 % en peso.

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

El contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de isopreno (PI) del copolímero de bloques C1 es de un 1 % molar a un 20 % molar, preferentemente de un 2 % molar a un 15 % molar y, más preferentemente, de un 3 % molar a un 10 % molar. Es preferente que el contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de isopreno (PI) del copolímero de bloques C1 sea esencialmente igual al contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de dieno conjugado (Da) del copolímero de bloques A.

No hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso (Mw(PI)) del bloque de polímero isopreno (PI) del copolímero de bloques C1, aunque el peso molecular promedio en peso es normalmente de 20 000 a 200 000, preferentemente de 30 000 a 150 000 y, más preferentemente, de 35 000 a 100 000. Asimismo, es preferente que el peso molecular promedio en peso (Mw(PI)) del bloque de polímero de isopreno (PI) del copolímero de bloques C1 sea esencialmente idéntico al peso molecular promedio en peso (Mw(Da)) del bloque de polímero de dieno conjugado (Da) del copolímero de bloques A.

El contenido de las unidades de monómero vinil aromático con relación a la cantidad total de las unidades de monómero del copolímero de bloques C1, no está particularmente limitado aunque es normalmente de un 10 % a un 35 % en peso, preferentemente de un 12 % a un 32 % en peso y, más preferentemente, de un 15 % a un 30 % en peso. Asimismo, el peso molecular promedio en peso total del copolímero de bloques C1 no está tampoco particularmente limitado, si bien es normalmente de 26 000 a 220 000, preferentemente de 36 000 a 170 000 y, más preferentemente, de 41 000 a 120 000.

No hay limitaciones particulares respecto a la distribución de pesos moleculares, que se expresa como la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn), de los respectivos bloques de polímero que constituyen el copolímero de bloques C1, si bien la distribución de pesos moleculares es normalmente de 1,1 o inferior y, preferentemente, de 1,05 o inferior.

La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención contiene preferentemente al menos un tipo de polímero que contiene unidades de butadieno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, en un extremo de la cadena polimérica. Ejemplos del polímero que contiene unidades de butadieno que se puede usar como polímero C incluyen polibutadieno, un copolímero aleatorio de (estireno-butadieno), un copolímero dibloque de polímero de estireno)-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)], un copolímero dibloque de [bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)]-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)]. Entre estos son adecuados el polibutadieno, un copolímero aleatorio de (estireno-butadieno), un copolímero dibloque de estireno-butadieno), un copolímero aleatorio de (estireno-butadieno), un copolímero aleatorio de (estireno-butadieno), un copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)], y es particularmente adecuado un copolímero dibloque de (bloque de polímero de estireno)-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)].

Para la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, se usan preferentemente una composición que contiene al menos un tipo de polímero que contiene unidades de isopreno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno en un extremo de la cadena polimérica; así como al menos un tipo de polímero que contiene unidades de butadieno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, en un extremo de la cadena polimérica, tal como los descritos anteriormente como polímero C en particular. Cuando el polímero que contiene unidades de isopreno y el polímero que contiene unidades de butadieno están contenidos ambos como polímero C, la composición adhesiva para etiquetas resultante llega a ser particularmente excelente en cuanto a la adhesividad o las propiedades de corte con troquel. En este caso, la proporción en peso entre el polímero que contiene unidades de isopreno y el polímero que contiene unidades de butadieno es preferentemente de 10/90 a 90/10 y, más preferentemente, de 20/80 a 80/20.

No hay limitaciones particulares respecto a la proporción en peso (A/C) entre el copolímero de bloques A y el polímero C en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, si bien la proporción en peso es preferentemente de 5/95 a 95/5, más preferentemente de 10/90 a 90/10 e, incluso más preferentemente, de 20/80 a 80/20. Cuando el copolímero de bloques A y el polímero C están contenidos en tal proporción en peso, la composición adhesiva para etiquetas resultante tiene una excelente capacidad de retención y tiene una adherencia y unas propiedades de corte con troquel excelentes, teniendo a la vez una baja viscosidad de fusión en particular.

En la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, no está particularmente limitada la proporción ocupada por las unidades de monómero vinil aromático (denominada "contenido total de unidades de monómero vinil aromático" en lo sucesivo en el presente documento) con respecto a la cantidad total de componentes poliméricos, que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C. Sin embargo, la proporción es preferentemente de un 13 % a un 85 % en peso, más preferentemente de un 18 % a un 70 % en peso e, incluso más preferentemente de un 20 % a un 60 % en peso. Si el contenido total de unidades de monómero vinil aromático es demasiado pequeño, existe el riesgo de que la composición adhesiva para etiquetas resultante pueda tener una capacidad de retención baja. Si el contenido total de unidades de monómero vinil aromático es demasiado grande, existe el riesgo de que la composición adhesiva para etiquetas resultante pueda llegar a ser demasiado dura y tener una fuerza adhesiva baja. Este contenido total de unidades de monómero vinil aromático se puede regular fácilmente regulando las cantidades de incorporación de las respectivas unidades de monómero vinil aromático del copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C, que constituyen la composición adhesiva para etiquetas, considerando al mismo tiempo el contenido de unidades de monómero vinil aromático en los polímeros respectivos. Asimismo, en el caso en el que todos los componentes poliméricos que constituyen la composición adhesiva para etiquetas están compuestos por unidades de monómero vinil aromático y unidades de monómero de dieno conjugado solamente, cuando los componentes poliméricos se someten a descomposición con ozono y después a reducción con hidruro de litio y aluminio de acuerdo con el procedimiento descrito en Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972), la porción de unidades de monómero de dieno conjugado se descompone, y solamente se puede extraer la porción de unidades de monómero vinil aromático. Por tanto, se puede medir fácilmente el contenido de unidades de monómero vinil aromático.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención puede contener solamente el copolímero de bloques A y el polímero C como componentes poliméricos; no obstante, la composición adhesiva puede contener también el copolímero de bloques B o un componente polimérico distinto a esos polímeros. Ejemplos del componente polimérico distinto al copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B y el polímero C que puede estar contenido en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, incluyen un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático distinto al copolímero de bloques A y el copolímero de bloques B, un homopolímero vinil aromático, un copolímero aleatorio de vinil aromático-dieno conjugado con una temperatura de transición vítrea superior a -30 °C, y polímeros ramificados de los mismos; así como resinas termoplásticas tales como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), un copolímero de acrilonitrilo-estireno, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y un éter de polifenileno. El contenido del componente polimérico distinto al copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B y el polímero C (siempre que no esté previsto que la resina fijadora o el agente de reblandecimiento, que se describirán más adelante, estén contenidos en estos componentes) en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es preferentemente de un 20 % en peso o inferior y, más preferentemente de un 10 % en peso o inferior, con respecto a la cantidad total de los componentes poliméricos.

No hay limitaciones particulares respecto al peso molecular promedio en peso total de los componentes poliméricos que constituyen la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, que consiste en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C. Sin embargo, el peso molecular promedio en peso total es normalmente de 50 000 a 500 000, preferentemente de 60 000 a 450 000 y, más preferentemente de 70 000 a 400 000. Asimismo, no hay limitaciones particulares respecto a la distribución de pesos moleculares totales, que se expresa como la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn), de estos componentes poliméricos, si bien la distribución de pesos moleculares es normalmente de 1,01 a 10, preferentemente, de 1,03 a 5 y, más preferentemente de 1,05 a 3.

No hay limitaciones particulares respecto a los procedimientos de obtención del copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C que se usan en la presente invención. Por ejemplo, los polímeros se pueden producir por separado produciendo cada polímero de acuerdo con procedimientos de polimerización convencionales, incorporando otros componentes poliméricos y similares según sea necesario, y mezclando después los componentes de acuerdo con un procedimiento convencional tal como amasado o mezcla en solución. Sin embargo, desde el punto de vista de la obtención de estos polímeros con una alta productividad, es adecuado el procedimiento de producción que se describirá a continuación.

Esto es, el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B y el polímero C usados en la presente invención se producen preferentemente usando un procedimiento de producción que comprende las etapas (1) a (5) siguientes.

- (1): una etapa de polimerización de un monómero vinil aromático usando un iniciador de polimerización en un disolvente.
- (2): una etapa de adición de un monómero de dieno conjugado a la solución que contiene un polímero vinil aromático que tiene un terminal activo, que se obtiene en la etapa (1).
- (3): una etapa de adición de un agente de acoplamiento y un terminador de polimerización a la solución que contiene un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo, que se obtiene en la etapa (2), en una cantidad tal que la cantidad total de los grupos funcionales del agente de

ES 2 656 142 T3

acoplamiento y el terminador de polimerización es inferior a 1 equivalente molar con respecto al terminal activo del copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo, y la formación así de un copolímero de bloques B y un polímero C.

- (4): una etapa de adición de un monómero vinil aromático a la solución que se obtiene en la etapa (3), y la formación así del copolímero de bloques A.
- (5): una etapa de recogida de los componentes poliméricos de la solución que se obtiene en la etapa (4).

5

10

15

30

35

45

50

55

En el procedimiento de producción descrito anteriormente, se polimeriza en primer lugar un monómero vinil aromático usando un iniciador de polimerización en un disolvente (Etapa (1)). Ejemplos de un iniciador de polimerización que se puede usar incluyen un compuesto orgánico de un metal alcalino, se usa de modo particularmente adecuado un compuesto de organolitio que tiene uno o más átomos de litio en la molécula, y ejemplos específicos del mismo incluyen compuestos orgánicos de monolitio tales como etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, tebutil-litio, hexil-litio, pentil-litio, estilbeno-litio, dialquilamino-litio, difenilamino-litio, y ditrimetilsislilamino-litio; compuestos orgánicos de dilitio tales como metilen-dilitio, tetrametilen-dilitio, hexametilen-dilitio, isoprenil-dilitio, y 1,4-dilitio-etilciolohexano; y compuestos orgánicos de trilitio tales como 1,3,5-trilitio-benceno. Entre estos, se usan de modo particularmente adecuado los compuestos orgánicos de monolitio.

Ejemplos del compuesto orgánico de un metal alcalino-térreo que se usa como iniciador de polimerización incluyen bromuro de n-butil-magnesio, bromuro de n-hexil-magnesio, etoxi-calcio, estearato de calcio, t-butoxi-estroncio, etoxi-bario, isopropoxi-bario, etilmercapto-bario, t-butoxi-bario, fenoxi-bario, dietilamino-bario, estearato de bario, y etil-bario. Asimismo, ejemplos específicos de otros iniciadores de polimerización incluyen compuestos que forman un sistema homogéneo en un disolvente orgánico y tienen capacidad de polimerización viva, tales como un catalizador compuesto formado a partir de un compuesto de un metal de las tierras raras de la serie de los lantanoides que contiene neodimio, samario, gadolinio o similares/alquil-aluminio/haluro de alquil-aluminio/hidruro de alquil-aluminio, y un catalizador de tipo metaloceno que contiene titanio, vanadio, samario, gadolinio o similares. Estos iniciadores de la polimerización se pueden usar por separado. o como mezclas de dos o más tipos.

La cantidad de uso del iniciador de polimerización se puede determinar de acuerdo con el peso molecular deseado de cada copolímero de bloques y no está limitada en particular. Sin embargo, la cantidad de uso es normalmente de 0,01 a 20 milimoles, preferentemente de 0,05 a 15 milimoles y, más preferentemente, de 0,1 a 10 milimoles, por 100 gramos de todos los tipos de monómeros usados.

No hay limitaciones particulares respecto al disolvente usado en la polimerización siempre que el disolvente sea inerte respecto al iniciador de polimerización y, por ejemplo, se usa un disolvente de hidrocarburo alifático, un disolvente de hidrocarburo cíclico, o una mezcla disolvente de los mismos. Ejemplos del disolvente de hidrocarburo alifático incluyen alcanos y alquenos alifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, tales como n-butano, isobutano, 1-buteno, isobutileno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, trans-2-penteno, cis-2-penteno, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Ejemplos específicos del disolvente de hidrocarburo cíclico incluyen compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; y compuestos de hidrocarburo alicíclicos tales como ciclopentano y ciclohexano. Estos disolventes se pueden usar por separado, o como mezclas de dos o más tipos.

40 No hay limitaciones particulares respecto a la cantidad del disolvente usado en la polimerización, aunque la cantidad se establece normalmente de modo que la concentración total de los copolímeros de bloques en la solución tras la reacción de polimerización sea de un 5 % a un 60 % en peso, preferentemente de un 10 % a un 55 % en peso y, más preferentemente, de un 20 % a un 50 % en peso.

Se puede añadir un compuesto base de Lewis al reactor usado en la polimerización, a fin de controlar las estructuras de los diversos bloques de polímero de los respectivos copolímeros de bloques. Ejemplos de este compuesto base de Lewis incluyen éteres tal como tetrahidrofurano, dietil éter, dioxano, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, y dietilenglicol dibutil éter; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina, trimetilamina, trietilamina, piridina, y quinuclidina; alcóxidos de metales alcalinos tales como t-amilóxido de potasio y t-butilóxido de potasio; y fosfinas tales como trifenilfosfina. Estos compuestos base de Lewis se usan por separado o en combinación de dos o más tipos, y se seleccionan apropiadamente en la medida en que no perjudiquen los fines de la presente invención.

Asimismo, el momento de adición del compuesto base de Lewis durante la reacción de polimerización no está particularmente limitado y se puede determinar apropiadamente de acuerdo con las estructuras de los respectivos copolímeros de bloques deseados. Por ejemplo, el compuesto base de Lewis se puede añadir con antelación antes de la iniciación de la polimerización, o bien se puede añadir tras completar la polimerización de una porción de los bloques de polímero. También es aceptable añadir el compuesto base de Lewis con antelación antes de la iniciación de la polimerización, y después añadir más compuesto base de Lewis tras completar la polimerización de una porción de los bloques de polímero.

La temperatura de la reacción de polimerización es normalmente de 10 °C a 150 °C, preferentemente de 30 °C a 130 °C y, más preferentemente, de 40 °C a 90 °C. El tiempo requerido para la polimerización puede variar con las condiciones, aunque el tiempo está normalmente en un intervalo de 48 horas y, preferentemente, es de 0,5 a 10 horas. La presión de polimerización se puede establecer en un intervalo de presiones suficiente para mantener los monómeros y el disolvente en estado líquido en el intervalo de temperaturas de polimerización, y no hay limitaciones particulares respecto a la presión.

5

10

25

30

35

40

45

Cuando se polimeriza un monómero vinil aromático en condiciones tales como las descritas anteriormente usando un iniciador de polimerización en un disolvente, se puede obtener una solución que contiene un polímero vinil aromático que tiene un terminal activo. Este polímero vinil aromático que tiene un terminal activo constituirá el bloque de polímero vinil aromático (Ar1ª) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente pequeño del copolímero de bloques A, el bloque de polímero vinil aromático (Arb) del copolímero de bloques B, y el bloque de polímero vinil aromático del polímero C. Por consiguiente, la cantidad de los monómeros vinil aromáticos usados en este punto se determina de acuerdo con los pesos moleculares promedio en peso previstos de estos bloques de polímero.

La siguiente etapa es una etapa de adición de un monómero de dieno conjugado a la solución que contiene un polímero vinil aromático que tiene un terminal activo, que se obtiene tal como se describe anteriormente (Etapa (2)). La adición de este monómero de dieno conjugado lleva a la formación de una cadena de polímero de dieno conjugado a partir del terminal activo y, por tanto, se obtiene una solución que contiene un copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo. La cantidad de monómero de dieno conjugado usado en este punto se determina de modo que la cadena de polímero de dieno conjugado así obtenible tenga los pesos moleculares promedio en peso del bloque de polímero de dieno conjugado previsto (Db) del copolímero de bloques B y el bloque de polímero de dieno conjugado previsto del polímero C.

En la siguiente etapa, se añaden un agente de acoplamiento y un terminador de polimerización a la solución que contiene el copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo, el cual se obtiene tal como se ha descrito anteriormente, en una cantidad tal que la cantidad total de los grupos funcionales del agente de acoplamiento y el terminador de polimerización es inferior a 1 equivalente molar con respecto al terminal activo del copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo (Etapa (3)).

No hay limitaciones particulares respecto al agente de acoplamiento que se añade en esta etapa, y se puede usar cualquier agente de acoplamiento bifuncional o con mayor número de grupos funcionales. Ejemplos de un agente de acoplamiento bifuncional incluyen silanos halogenados bifuncionales tales como diclorosilano, monometildiclorosilano y dimetildiclorosilano; alcoxisilanos bifuncionales tales como difenildimetoxisilano y difenildietoxisilano; alcanos halogenados bifuncionales tales como dicloroetano, dibromoetano, cloruro de metileno, y dibromometano; compuestos de estaño halogenados bifuncionales tales como dicloroestaño, monometil-dicloroestaño, dimetildicloroestaño, monoetil-dicloroestaño, dietil-dicloroestaño, monobutil-dicloroestaño, y dibutil-dicloroestaño; dibromobenceno, ácido benzoico, CO y 2-cloropropreno. Ejemplos de un agente de acoplamiento trifuncional incluyen alcanos halogenados trifuncionales tales como tricloroetano y tricloropropano; silanos halogenados trifuncionales tales como metiltriclorosilano y etiltriclorosilano; y alcoxisilanos trifuncionales tales como metiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, y feniltrietoxisilano. Ejemplos de un agente de acoplamiento tetrafuncional incluyen alcanos halogenados tetrafuncionales tales como tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, y tetracloroetano; silanos halogenados tetrafuncionales tales como tetraclorosilano y tetrabromosilano; alcoxisilanos tetrafuncionales tales como tetrametoxisilano y tetraetoxisilano; y compuestos de estaño halogenados tetrafuncionales tales como tetracloroestaño y tetrabromoestaño. Ejemplos de un agente de acoplamiento pentafuncional o con mayor número de grupos funcionales incluyen 1,1,1,2,2-pentacloroetano, percloroetano, pentaclorobenceno, perclorobenceno, octabromodifenil éter, y decabromodifenil éter. Estos agentes de acoplamiento se pueden usar por separado, o dos o más tipos se pueden usar combinados.

No hay tampoco limitaciones particulares respecto al terminador de polimerización, y se pueden usar terminadores de polimerización convencionalmente conocidos sin limitaciones particulares. Ejemplos de terminadores de polimerización que se usan de modo particularmente adecuado incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, e isopropanol.

Cuando se añade un agente de acoplamiento a la solución que contiene el copolímero de bloques de vinil aromáticodieno conjugado que tiene un terminal activo, un bloque de polímero de dieno conjugado del copolímero de bloques
de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo está unido a otro bloque de polímero de dieno
conjugado mediante un residuo del agente de acoplamiento. Como resultado, se forma el copolímero de bloques B.
Asimismo, cuando se añade también un terminador de polimerización a esta solución, se desactiva el terminal activo
del copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo y, como resultado, se
forma el polímero C que es un copolímero dibloque de vinil aromático-dieno conjugado. Entre otros, cuando se usa
isopreno como monómero de dieno conjugado, se forma un copolímero de bloques C1 representado por la fórmula
general (C1). En este caso, no hay limitaciones particulares respecto al orden de adición del agente de acoplamiento
y el terminador de polimerización, y se puede añadir uno cualquiera de ellos en primer lugar, seguido de la adición
del otro, o bien se pueden añadir ambos al mismo tiempo.

Las cantidades del agente de acoplamiento y el terminador de polimerización que se añaden en esta etapa es necesario establecerlas de modo que la cantidad total de los grupos funcionales de esos agentes sea inferior a 1 equivalente molar con respecto al terminal activo del copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo. Esto es debido a que es necesario tener una porción del copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo restante en la solución, a fin de llevar a cabo la etapa de formación del copolímero de bloques A, que es la etapa posterior. Las cantidades del agente de acoplamiento y el terminador de polimerización son preferentemente tales que la cantidad total de los grupos funcionales de esos agentes con respecto al terminal activo del polímero está en el intervalo de 0,10 a 0,90 equivalentes molares y, más preferentemente, en el intervalo de 0,15 a 0,70 equivalentes molares. Asimismo, puesto que la cantidad del agente de acoplamiento que se añade en esta etapa es un factor determinante de la cantidad de copolímero de bloques B, y puesto que la cantidad del terminador de la reacción es un factor determinante de la cantidad de polímero C, las cantidades respectivas se pueden determinar de acuerdo con la composición prevista de los componentes poliméricos. Además, si no es necesario formar el copolímero de bloques B y el polímero C, esta etapa se puede omitir

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

No hay limitaciones particulares respecto a las condiciones de reacción para la reacción de acoplamiento o la reacción de terminación de la polimerización y, generalmente, las condiciones de reacción se pueden establecer en el mismo ámbito que el de las condiciones de la reacción de polimerización descritas anteriormente.

En la siguiente etapa, se añade un monómero vinil aromático a la solución obtenida tal como se describe anteriormente (Etapa (4)). Cuando se añade el monómero vinil aromático a la solución, se forma una cadena polimérica vinil aromática a partir del terminal del copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo, que se deja sin reaccionar con el agente de acoplamiento o el terminador de polimerización. Esta cadena polimérica vinil aromática constituirá el bloque de polímero vinil aromático (Ar2ª) que tiene un peso molecular promedio en peso relativamente grande del copolímero de bloques A. Asimismo, la cantidad del monómero vinil usado en este punto se determina de acuerdo con el peso molecular promedio en peso previsto del bloque de polímero vinil aromático (Ar2a). Esta etapa de adición de un monómero vinil aromático lleva a la formación de un copolímero de bloques asimétrico de vinil aromático-dieno conjugado-vinil aromático que constituye el copolímero de bloques A y, como resultado, se obtiene una solución que contiene los copolímeros de bloques A a C. Además, es aceptable añadir un monómero de dieno conjugado a la solución que contiene el copolímero de bloques de vinil aromático-dieno conjugado que tiene un terminal activo, que se deja sin reaccionar con el agente de acoplamiento o el terminador de polimerización, antes de esta etapa de adición de un monómero vinil aromático. Cuando un monómero de dieno conjugado se añade como tal, el peso molecular promedio en peso del bloque de polímero de dieno conjugado (Da) del copolímero de bloques A puede llegar a ser mayor en comparación con el caso en el que no se añade monómero de dieno conjugado.

En la siguiente etapa, los componentes poliméricos previstos se recogen de la solución que se obtiene tal como se describe anteriormente (Etapa (5)). El procedimiento de recogida se puede llevar a cabo de acuerdo con un procedimiento convencional, y no está particularmente limitado. Por ejemplo, los componentes poliméricos se pueden recoger añadiendo, si es necesario, un terminador de polimerización tal como agua, metanol, etanol, propanol, ácido clorhídrico o ácido cítrico tras la finalización de la reacción, añadiendo adicionalmente aditivos tales como antioxidantes, si es necesario, y aplicando a la solución un procedimiento conocido tal como un procedimiento de secado directo o un procedimiento de extracción con vapor. En el caso en el que los componentes poliméricos se recogen en forma de suspensión aplicando una extracción con vapor o similar, la suspensión se deshidrata usando cualquier deshidratador tal como una extrusora de tipo moldeo por presión para producir gránulos que tienen un contenido de agua que es igual o inferior a un valor predeterminado. Los gránulos se pueden secar adicionalmente usando cualquier secador tal como un secador de banda o un secador de extrusión-expansión. Los componentes poliméricos obtenibles tal como se describe anteriormente se pueden procesar en pellas o similares de acuerdo con un procedimiento convencional, y suministrar después para la producción de una composición adhesiva para etiquetas o similar.

De acuerdo con el procedimiento de producción descrito anteriormente, puesto que el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B y el polímero C usados en la presente invención se pueden obtener todos de forma continua en un mismo vaso de reacción, los componentes poliméricos deseados se pueden obtener con una mayor productividad en comparación con el caso en el que los respectivos polímeros se producen por separado y se mezclan.

La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es una composición que comprende componentes poliméricos que contienen el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C tal como se describe anteriormente, y una resina fijadora. Como resina fijadora para usar en la presente invención, se puede usar cualquier resina fijadora convencionalmente conocida. Ejemplos específicos incluyen colofonia; colofonias modificadas tales como colofonia heterogénea y colofonia dimerizada; productos de esterificación entre alcoholes polihídricos tales como glicol, glicerina y pentaeritritol, y colofonia o colofonias modificadas; resinas terpénicas; resinas de hidrocarburos basadas en copolímeros alifáticos, aromáticos, alicíclicos o alifáticos-aromáticos, o productos de hidrogenación de las mismas; resinas fenólicas; y resinas de cumarona-indeno. Una resina fijadora que se usa de forma particularmente preferente es una resina de hidrocarburos basada en copolímeros alifáticos o alifáticos-aromáticos que es altamente compatible con los

componentes poliméricos usados en la presente invención. No hay limitaciones particulares respecto a la cantidad de uso de la resina fijadora en la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención. No obstante, la cantidad de uso es normalmente de 10 a 500 partes en peso, preferentemente de 50 a 350 partes en peso y, más preferentemente, de 70 a 250 partes en peso, por 100 partes en peso de los componentes poliméricos que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C. Además, las resinas fijadoras se pueden usar por separado, o dos o más tipos de las mismas se pueden usar combinados.

La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención preferentemente contiene además un agente de reblandecimiento. Como agente de reblandecimiento, se pueden usar agentes de reblandecimiento convencionalmente conocidos. Específicamente, se pueden usar aceites expansores aromáticos, parafínicos o nafténicos; polímeros líquidos tales como polibuteno y poliisobutileno; y similares, que se añaden a composiciones adhesivas termofusibles convencionales. No hay limitaciones particulares respecto a la cantidad de uso del agente de reblandecimiento, aunque la cantidad de uso es normalmente de 500 partes en peso o inferior, preferentemente de 10 a 350 partes en peso y, más preferentemente, de 30 a 250 partes en peso, por 100 partes en peso de los componentes poliméricos que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C. Los agentes de reblandecimiento se pueden usar por separado, o dos o más tipos se pueden usar combinados.

En la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, se puede añadir un antioxidante según sea necesario. No hay limitaciones particulares respecto al tipo, y ejemplos de los antioxidantes que se pueden usar incluyen compuestos fenólicos con impedimento estérico tales como tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 2,6-di-t-butil-p-cresol, y di-t-butil-4-metilfenol; ésteres tiodicarboxilato tales como tiopropionato de dilaurilo; y fosfitos tales como fosfito de tris(nonilfenilo). No hay limitaciones particulares respecto a la cantidad de uso del antioxidante, aunque la cantidad de uso es normalmente de 10 partes en peso o inferior, y preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso de los componentes poliméricos que incluyen el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C. Los antioxidantes se pueden usar por separado, o dos o más tipos se pueden usar combinados

La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención puede contener adicionalmente otros aditivos tales como un estabilizante térmico, un absorbente de ultravioleta, y una carga. Asimismo, la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es preferentemente una composición sin disolvente que no contiene un disolvente.

Tras la preparación de la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, el procedimiento de mezclar los componentes poliméricos con una resina fijadora o diversos aditivos no está particularmente limitado, y ejemplos del procedimiento incluyen un procedimiento de disolución de los diversos componentes en un disolvente, mezcla uniforme de los mismos, y eliminación posterior del disolvente mediante calentamiento o similar; un procedimiento de calentamiento, fusión y mezcla de los diversos componentes con una amasadora o similar. Asimismo, tras la preparación de la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención, por ejemplo, un tipo del polímero C (copolímero de bloques C1) se puede sintetizar junto con el copolímero de bloques A en un reactor, y después se puede incorporar al mismo otro polímero C por separado.

40 La composición adhesiva para etiquetas de la presente invención se puede aplicar a la fabricación de etiquetas de acuerdo con un procedimiento convencional. Por ejemplo, la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención se funde mediante calentamiento, se corta posteriormente a un determinado tamaño por medio de un troquel, y después se aplica sobre un sustrato de papel tal como un papel de alta calidad, un papel para arte, un papel de molde, un papel térmico, o un papel de aluminio, o sobre un sustrato de película tal como una película de 45 resina sintética o tereftalato de polietileno o similares, o una película de celofán, o se aplica sobre un papel antiadhesivo. Posteriormente, la composición adhesiva para etiquetas se transfiere al sustrato tal como se ha descrito anteriormente, y se produce de este modo la etiqueta. Puesto que la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención se puede aplicar fácilmente a una temperatura relativamente baja y tiene propiedades de corte con troquel satisfactorias, la composición adhesiva contribuye a una disminución de la tasa de desechos y a 50 una potenciación de la productividad en la fabricación de tales etiquetas. Asimismo, las etiquetas que se obtienen tienen una capacidad de retención y una adherencia excelentes. Por lo que se refiere a las aplicaciones, la composición adhesiva para etiquetas se usa ampliamente en etiquetas de producto sobre embalajes de recipientes para productos alimentarios, bebidas y bebidas alcohólicas, o en diversas etiquetas informativas. La composición adhesiva para etiquetas también se usa ampliamente en los campos de la logística, instrumentos eléctricos/de 55 precisión, farmacia/medicina, cosmética/productos de tocador, material de papelería/aparatos para oficina, automóviles y similares.

Ejemplos

60

10

15

20

25

30

35

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá más específicamente por medio de ejemplos y ejemplos comparativos. Además, las unidades "partes" y "porcentaje (%)" en los respectivos ejemplos son sobre una base en peso a menos que se indique particularmente lo contrario.

Se han llevado a cabo diversos análisis de acuerdo con los procedimientos siguientes.

[Peso molecular promedio en peso de cada polímero entre los componentes poliméricos]

El peso molecular promedio en peso se determinó como un peso molecular relativo a patrones de poliestireno, mediante cromatografía líquida de alta resolución usando tetrahidrofurano como portador a un caudal de 0,35 ml/min. Como aparatos, se usaron un dispositivo HLC8220® fabricado por Tosoh Corporation, y tres columnas conectadas de Shodex KF- 404HQ® fabricadas por Showa Denko K.K. (temperatura de las columnas: 40 °C). Se usaron como detectores un refractómetro diferencial y un detector de ultravioleta, y la calibración del peso molecular se llevó a cabo usando 12 muestras de poliestirenos patrón (de 500 a 30000000) fabricados por Polymer Laboratories, Ltd.

10 [Proporciones en peso de diversos polímeros entre los componentes poliméricos]

Las proporciones en peso se determinaron a partir de las relaciones de las áreas de los picos correspondientes a los respectivos copolímeros de bloques en las gráficas obtenidas mediante cromatografía líquida de alta resolución tal como se ha descrito anteriormente.

[Peso molecular promedio en peso del bloque de polímero de estireno del copolímero de bloques]

15 Un copolímero de bloques se dejó reaccionar con ozono y después se redujo con hidruro de litio y aluminio de acuerdo con el procedimiento descrito en Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972), y de este modo se descompuso el bloque de polímero de isopreno del copolímero de bloques. Específicamente, la operación se llevó a cabo mediante el procedimiento siguiente. A saber, se disolvieron 300 mg de una muestra en un vaso de reacción cargado con 100 ml de diclorometano que había sido tratado con un tamiz molecular. Este vaso de reacción se colocó en un baño de refrigeración y se mantuvo a -25 °C. Mientras se hacía pasar oxígeno al vaso de reacción a un 20 caudal de 170 ml/min, se introdujo el ozono generado mediante un generador de ozono en el vaso de reacción. Tras un periodo de 30 minutos desde el inicio de la reacción, el gas que salía del vaso de reacción se introdujo en una solución acuosa de yoduro de potasio, y de este modo se confirmó la finalización de la reacción. Posteriormente, se introdujeron 50 ml de dietil éter y 470 mg de hidruro de litio y aluminio en otro vaso de reacción que se había 25 purgado con nitrógeno, y mientras se enfriaba el vaso de reacción con agua y hielo, se añadió lentamente gota a gota la solución tratada con ozono a este vaso de reacción. A continuación, el vaso de reacción se colocó en un baño de agua y se calentó gradualmente, y el contenido del vaso de reacción se calentó a reflujo durante 30 minutos a 40 °C. Seguidamente, se añadió ácido clorhídrico diluido gota a gota en pequeñas cantidades al vaso de reacción mientras se agitaba la solución, y se continuó la adición gota a gota hasta que la generación de hidrógeno fue casi 30 indetectable. Tras esta reacción, el producto sólido formado en esta solución se separó mediante filtración, y el producto sólido se extrajo con 100 ml de dietil éter durante 10 minutos. Este extracto se combinó con el filtrado obtenido en el momento de la separación mediante filtración, y el disolvente se eliminó mediante destilación para obtener una muestra sólida. La muestra así obtenida se analizó para determinar el peso molecular promedio en peso de acuerdo con el procedimiento para medir el peso molecular promedio en peso, y el valor del mismo se designó como el peso molecular promedio en peso de un bloque de polímero de estireno. 35

[Peso molecular promedio en peso del bloque de polímero de isopreno del copolímero de bloques]

De los respectivos pesos moleculares promedio en peso de los copolímeros de bloques, determinados tal como se ha descrito anteriormente, se restó el peso molecular promedio en peso de un bloque de polímero de estireno correspondiente, y se determinó el peso molecular promedio en peso de un bloque de polímero de isopreno en base a los valores calculados.

[Contenido de unidades de estireno del copolímero de bloques]

40

45

Se determinó el contenido de unidades de estireno del copolímero de bloques en base a la intensidad de las detecciones efectuadas por medio del refractómetro diferencial y el detector de ultravioleta en los análisis anteriormente mencionados, llevados a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución. Se prepararon por adelantado copolímeros que tenían diferentes contenidos de unidades de estireno, y se trazó una curva de calibración usando los copolímeros.

[Contenido de unidades de estireno de los componentes poliméricos (totales)]

Se determinó el contenido de unidades de estireno en base a un análisis de RMN de protón.

[Contenido de enlaces vinilo del bloque de polímero de isopreno]

50 Se determinó el contenido de enlaces vinilo en base a un análisis de RMN de protón.

[Adherencia de la composición adhesiva para etiquetas]

Se midió la pegajosidad de un bucle de acuerdo con la norma FINAT-1991 FTM-9 (medición de la pegajosidad inicial) y se evaluó después la adherencia. Un valor más alto significa una adherencia excelente.

[Fuerza adhesiva de la composición adhesiva para etiquetas]

La fuerza adhesiva se evaluó midiendo la resistencia adhesiva de pelado a temperatura normal (N/m) a 23 °C usando una placa de polietileno duro como adherente, de acuerdo con la norma PSTC-1 (ensayo de la resistencia adhesiva de pelado a 180° según el *Pressure Sensitive Tape Council*, EE.UU.). Un valor más alto significa una excelente fuerza adhesiva.

[Capacidad de retención de la composición adhesiva para etiquetas]

Se usó una cinta adhesiva que tenía una anchura de 10 mm como muestra, y se usó polietileno duro como adherente, para evaluar la capacidad de retención en base al tiempo (minutos) necesario para que la muestra se desprendiera en las condiciones de uso de una pieza adhesiva que tenía un área de 10 x 25 mm, una carga de 3,92 x 10⁴ Pa, y una temperatura de 40 °C, de acuerdo con la norma PSTC-6 (procedimiento de ensayo de la capacidad de retención según el *Pressure Sensitive Tape Council*, EE.UU.). Un valor más alto significa una excelente capacidad de retención.

[Temperatura de transición vítrea y valor de tan δ a 20 °C de la composición adhesiva para etiquetas]

Los valores se calcularon mediante un análisis de la viscoelasticidad dinámica. Como instrumento de medida se usó, un dispositivo ARES® fabricado por TA Instruments Japan Inc. Se formó una muestra para la medición en placas paralelas que tenían cada una un espesor de 2 mm y un diámetro de 8 mm, y se llevó a cabo la medición. Las condiciones de medición incluían una velocidad de incremento de la temperatura de 4 °C/min, una tensión del 0,1 %, y una frecuencia de 10 rad/s. El intervalo de temperaturas de medición se estableció de -120 °C a 200 °C. El máximo del pico de la curva de tan δ se definió como la temperatura de transición vítrea. A medida que la temperatura de transición vítrea es menor, el rendimiento adhesivo o adherencia a baja temperatura es excelente, y a medida que el valor de tan δ a 20 °C es mayor, las propiedades de corte con troquel son excelentes.

[Ejemplo de referencia 1]

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

En un reactor resistente a la presión, se añadieron 23,3 kg de ciclohexano, 3,10 milimoles de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (denominada "TMEDA" en lo sucesivo en el presente documento) y 0.83 kg de estireno, y mientras la mezcla se agitaba a 40 °C, se añadieron a la misma 104,2 milimoles de n-butil-litio. Mientras se elevaba la temperatura hasta 50 °C, la polimerización se efectuó durante una hora. La tasa de conversión de polimerización para el estireno fue del 100 % en peso. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 7,50 kg de isopreno durante una hora. Tras finalizar la adición de isopreno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora. La tasa de conversión de polimerización del isopreno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al reactor 23,4 milimoles de dimetildiclorosilano como agente de acoplamiento, y se llevó a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Así, se formó un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, que serviría como copolímero de bloques B. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 1,67 kg de estireno durante una hora. Tras finalizar la adición de estireno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora, y de este modo se formó un copolímero de bloques de estirenoisopreno-estireno, que serviría como copolímero de bloques A. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al reactor 208,4 milimoles de metanol como terminador de polimerización, la mezcla resultante se mezcló exhaustivamente, y se terminó la reacción. Las cantidades de los diversos agentes usados en la reacción se resumen en la tabla 1. Á 100 partes del líquido de reacción así obtenido (que contenía 30 partes de los componentes poliméricos), se añadieron 0,3 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol como antioxidante y se mezclaron con el líquido de reacción. La solución mezclada se añadió gota a gota en pequeñas cantidades a aqua caliente que se calentó hasta una temperatura de 85 °C a 95 °C, para volatilizar así el disolvente, v de este modo se obtuvo un precipitado. Este precipitado se pulverizó y se secó con aire caliente a 85 °C. Así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 1. Se tomó una porción del líquido de reacción así obtenido y se determinaron los pesos moleculares promedio en peso de los respectivos polímeros contenidos, la proporción en peso de los diversos polímeros entre los componentes poliméricos, los pesos moleculares promedio en peso de los bloques de polímero de estireno de los respectivos copolímeros de bloques, los pesos moleculares promedio en peso de los bloques de polímero de isopreno de los respectivos copolímeros de bloques, los contenidos de unidades de estireno de los respectivos copolímeros de bloques, el contenido de unidades de estireno de los componentes poliméricos (totales), y el contenido de enlaces vinilo de los bloques de polímero de isopreno de los respectivos copolímeros de bloques. Estos valores se presentan en la tabla 2.

Tabla '

					Eje	Ejemplo de referencia	reference	ä				
	-	2	8	4	2	9	7	_∞	თ	10	7	12
Ciclohexano (kg)	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
TMEDA (milimoles)	3,10	4,30	4,00	4,38	5,02	3,21	4,42	2,51	3,75	2,57	2,52	2,80
n-butil-litio (milimoles)	104,2	142,3	134,4	145,8	167,2	213,7	147,2	83,5	250,0	85,7	84,0	93,0
Estireno (kg) [1ª etapa de la polimerización]	0,83	1,54	1,33	1,75	1,69		2,20	06,0	1,80	1,10	1,10	1,1
Isopreno (kg) [2ª etapa de la polimerización]	7,50	7,00	7,00	7,00	6,00	10,0	5,60	8,20	8,20	7,00	7,50	7,00
Dimetildiclorosilano (milimoles) [tras la 2ª etapa de la polimerización]	23,4	53,4		31,4								
Tetraclorosilano (milimoles) [tras la 2ª etapa de la polimerización]			13,4		14,6							
Metanol (milimoles) [tras la 2ª etapa de la polimerización]			64,5	67,1	86,9					0,09	55,5	26,7
Estireno (kg) [3ª etapa de la polimerización]	1,67	1,46	1 67	1,25	2,31		2,20	06,0		1,90	1,40	1,90
Metanol (milimoles) [tras la 3ª etapa de la polimerización]	208,4	284,6	268,8	291,6	334,4	427,4	314,4	167,0	200,0	171,4	168,1	186,0

Tabla 2

					Ejem	Ejemplo de referencia	ferencia					
	-	2	က	4	5	9	_	∞	o	10	11	12
Copolimero de bloques A												
Peso molecular promedio en peso del bloque de estireno relativamente pequeño (Ar1ª) [Mw (Ar1ª)]	8000	11 000	0066	16 000	10 100					13 400	12 700	11 500
Peso molecular promedio en peso del bloque de estireno relativamente grande (Ar 2^a) [Mw (Ar 2^a)]	40 000	000 69	103 000 123 000 106 000	123 000	106 000					87 000	47 100	61 400
Mw (Ar2ª) Mw (Ar1ª)	5,0	6,3	10,4	7,7	10,5					6,5	3,7	5,4
Peso molecular promedio en peso del bloque de isopreno (D³) [Mw(D³)]	100 000 74 000	74 000	74 100	89 000	51 900				,	124 100	124 100 123 200 117 300	117 300
Contenido de enlaces vinilo del bloque de isopreno (Dª) (%)	7	7	7	7	7				,	7	7	7
Peso molecular promedio en peso del copolímero de bloques A	148 000	154 000	148 000 154 000 187 000 228 000 168 000	228 000	168 000			,	,	224 500	224 500 183 000 190 200	190 200
Contenido de unidades de estireno del copolímero de bloques A (%)	36,5	58,0	68,5	65,0	76,4					54,6	39,8	49,0
Polimero C												
Peso molecular promedio en peso del bloque de estireno (Ar°) [Mw(Ar°)]			0066	16 000	10 100		,	,	10 800	13 400	12 700	11 500
Peso molecular promedio en peso del bloque de isopreno (poliisopreno) [Mw(PI)]		-	74 100	89 000	51 900	80 000		4	9 200	124 100	49 200 124 100 123 200 117 300	117 300
Contenido de enlaces vinilo del bloque de isopreno (poliisopreno) (%)	-	-	7	7	7	7			7	7	7	7

(continuación)

					Ĕ	ep oldme	Ejemplo de referencia	a				
	-	2	ю	4	5	9	7	80	თ	10		12
Temperatura de transición vítrea del bloque de isopreno (poliisopreno) (°C)			-58	-58	-58	-58			-58	-58	-58	-58
Peso molecular promedio en peso del polímero C			84 000	105 000	62 000	80 000	,	,	000 09	137 600	137 600 136 000	128 900
Contenido de unidades de estireno del polímero C (%)			16	20	22	0			18	41	12	13
Copolímero de bloques B												
							2 X =	2 (X =				
Número de ramificaciones (n)	2	2	4	2	4		enlace	enlace				
							sencillo) sencillo)	sencillo)				
Peso molecular promedio en peso del bloque de estireno (Ar ^b) [Mw(Ar ^b)]	8000	11 000	0066	16 000	10 100		15 000	11 000		ı		
Peso molecular promedio en peso del bloque de isopreno (D^b) [MM(D^b)]	100 000	74 000	74 100	89 000	51 900		29 000	76 000		1		
Contenido de enlaces vinilo del bloque de isopreno (D^b) $(\%)$	7	7	7	7	7		7	7				
Peso molecular promedio en peso del copolímero de bloques B	216 000	160 000	318 000	216 000 160 000 318 000 210 000 233 000	233 000		88 000	174 000				
Contenido de unidades de estireno del copolímero de bloques B (%)	10	8	16	20	22		44	81		1		1
Componentes poliméricos totales												
Peso molecular promedio en peso	167 000	151 000	188 000	167 000 151 000 188 000 168 000 143 000	143 000	80 000	88 000	174 000	000 09	170 000	170 000 157 000 159 500	159 500
Contenido de unidades de estireno (%)	25	30	30	30	40	0	44	18	18	30	25	30

(continuación)

					Ш	Ejemplo de referencia	referencia	ď				
	-	2	8	4	5	9	7	œ	თ	10	11	12
Copolímero de bloques A / polímero C / copolímero de bloques B 60/0) (proporción en peso)	8 60/0/40	34/0/66	30/40/30	1/40 34/0/66 30/40/30 23/60/17 37/40/23 0/100/0 0/0/100 0/0/100 0/100/0 44/56/0 49/51/0	37/40/23	0/100/0	0/0/100	0/0/100	0/100/0	41/59/0	44/56/0	49/51/0

[Ejemplo de referencia 2]

Se preparó una composición del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1, excepto por que las cantidades de estireno, n-butil-litio, TMEDA, isopreno, dimetildiclorosilano y metanol se cambiaron respectivamente tal como se indica en la tabla 1 y, así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 2. La composición del ejemplo de referencia 2 se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Los resultados se presentan en la tabla 2.

[Ejemplo de referencia 3]

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

En un reactor resistente a la presión, se añadieron 23,3 kg de ciclohexano, 4,00 milimoles de TMEDA, y 1,33 kg de estireno, y mientras la mezcla se agitaba a 40 °C, se añadieron a la misma 134 milimoles de n-butil-litio. Mientras se elevaba la temperatura hasta 50 °C, la polimerización se efectuó durante una hora. La tasa de conversión de polimerización para el estireno fue del 100 % en peso. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 7,00 kg de isopreno durante una hora. Tras finalizar la adición de isopreno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora. La tasa de conversión de polimerización del isopreno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al reactor 13,4 milimoles de tetraclorosilano como agente de acoplamiento, y se llevó a cabo una reacción de acoplamiento durante 2 horas. Así, se formó un copolímero de bloques ramificado de estireno-isopreno-estireno, que serviría como copolímero de bloques B. Tras esta reacción de acoplamiento, se añadieron al reactor 64,5 milimoles de metanol como terminador de polimerización, y se llevó a cabo una reacción de terminación de la polimerización durante una hora. El terminal activo de una porción del copolímero de bloques de estireno-isopreno que tiene un terminal activo se desactivó, y de este modo se formó un copolímero dibloque de estireno-isopreno que serviría como polímero C (copolímero de bloques C1). Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 1,67 kg de estireno durante una hora. Tras finalizar la adición de estireno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora, y de este modo se formó un copolímero de bloques de estirenoisopreno-estireno, que serviría como copolímero de bloques A. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al sistema 268,8 milimoles de metanol como terminador de polimerización, la mezcla resultante se mezcló exhaustivamente, y se terminó la reacción. Las cantidades de los diversos reactantes usados en la reacción se resumen en la tabla 1. Se tomó una porción del líquido de reacción así obtenido y se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Estos valores se presentan en la tabla 2. A 100 partes del líquido de reacción obtenido tal como se describe anteriormente (que contenía 30 partes de los componentes poliméricos), se añadieron 0,3 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol como antioxidante y se mezclaron con el líquido de reacción. La solución mezclada se añadió gota a gota en pequeñas cantidades a agua caliente que se calentó hasta una temperatura de 85 °C a 95 °C, para volatilizar así el disolvente, y de este modo se obtuvo un precipitado. El precipitado se pulverizó y se secó con aire caliente a 85 °C. Así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 3.

35 [Ejemplo de referencia 4]

Se preparó una composición del mismo modo que en el ejemplo de referencia 3, excepto por que se usaron 31,4 milimoles de dimetildiclorosilano en lugar de tetraclorosilano, y las cantidades de estireno, n-butil-litio, TMEDA, isopreno y metanol se cambiaron respectivamente tal como se indica en la tabla 1 y, así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 4. La composición del ejemplo de referencia 4 se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Los resultados se presentan en la tabla 2.

[Ejemplo de referencia 5]

Se preparó una composición del mismo modo que en el ejemplo de referencia 3, excepto por que las cantidades de estireno, n-butil-litio, TMEDA, isopreno, tetraclorosilano y metanol se cambiaron respectivamente tal como se indica en la tabla 1 y, así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 5. La composición del ejemplo de referencia 5 se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Los resultados se presentan en la tabla 2.

[Ejemplo de referencia 6]

En un reactor resistente a la presión se añadieron 23,3 kg de ciclohexano y 3,21 milimoles de TMEDA, y mientras la mezcla se agitaba a 40 °C, se añadieron a la misma 213,7 milimoles de n-butil-litio. Mientras se mantenía la temperatura en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al mismo de forma continua 10,0 kg de isopreno durante una hora. Tras finalizar la adición de isopreno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora, y de este modo se formó poliisopreno que serviría como polímero C. La tasa de conversión de polimerización del isopreno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al líquido de reacción 427,4 milimoles de metanol como terminador de polimerización. La mezcla resultante se mezcló exhaustivamente, y de este modo se terminó la reacción. Las cantidades de los diversos reactantes usados en la reacción se resumen en la tabla 1. Se tomó una porción del líquido de reacción así obtenido y se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Estos valores se presentan en la tabla 2. A 100 partes del líquido de reacción obtenido tal como se describe anteriormente (que contenía 30 partes de los componentes poliméricos), se añadieron 0,3 partes de 2,6-di-terc-butil-p-cresol como

antioxidante y se mezclaron con el líquido de reacción. La solución mezclada se añadió gota a gota en pequeñas cantidades a agua caliente que se calentó hasta una temperatura de 85 °C a 95 °C, para volatilizar así el disolvente, y de este modo se obtuvo un precipitado. El precipitado se pulverizó y se secó con aire caliente a 85 °C. Así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 6 (poliisopreno).

5 [Ejemplo de referencia 7]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

En un reactor resistente a la presión, se añadieron 23,3 kg de ciclohexano, 4,42 milimoles de TMEDA, y 2,20 kg de estireno, y mientras la mezcla se agitaba a 40 °C, se añadieron a la misma 147,2 milimoles de n-butil-litio. Mientras se elevaba la temperatura hasta 50 °C, la polimerización se efectuó durante una hora. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 5,60 kg de isopreno durante una hora. Tras finalizar la adición de isopreno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora. La tasa de conversión de polimerización del isopreno fue del 100 %. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron de forma continua 2,20 kg de estireno durante una hora. Tras finalizar la adición de estireno, la polimerización se llevó a cabo adicionalmente durante otra hora, y de este modo se formó un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al líquido de reacción 314,0 milimoles de metanol como terminador de polimerización. La mezcla resultante se mezcló exhaustivamente, y de este modo se terminó la reacción. Se tomó una porción del líquido de reacción así obtenido y se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Estos valores se presentan en la tabla 2. La operación posterior se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1, y se recogió una composición del ejemplo de referencia 7 (copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno).

[Ejemplo de referencia 8]

Se preparó una composición del mismo modo que en el ejemplo de referencia 7, excepto por que las cantidades de estireno, n-butil-litio, TMEDA, isopreno y metanol se cambiaron respectivamente tal como se indica en la tabla 1 y, así, se recogió una composición del ejemplo de referencia 8 (copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno). La composición del ejemplo de referencia 8 se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Los resultados se presentan en la tabla 2.

[Ejemplo de referencia 9]

En un reactor resistente a la presión, se añadieron 23,3 kg de ciclohexano, 3,75 milimoles de TMEDA, y 1,80 kg de estireno, y mientras la mezcla se agitaba a 40 °C, se añadieron a la misma 250 milimoles de n-butil-litio. Mientras se elevaba la temperatura hasta 50 °C, la polimerización se efectuó durante una hora. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 8,20 kg de isopreno durante una hora. Tras finalizar la adición de isopreno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora, y de este modo se formó un copolímero dibloque de estireno-isopreno, que serviría como polímero C (copolímero de bloques C1). A continuación, se añadieron al líquido de reacción 500,0 milimoles de metanol como terminador de polimerización. La mezcla resultante se mezcló exhaustivamente, y de este modo se terminó la reacción. Se tomó una porción del líquido de reacción así obtenido y se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Estos valores se presentan en la tabla 2. La operación posterior se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1, y se recogió una composición del ejemplo de referencia 9 (copolímero dibloque de estireno-isopreno).

[Ejemplo de referencia 10]

En un reactor resistente a la presión, se añadieron 23,3 kg de ciclohexano, 2,57 milimoles de TMEDA, y 1,10 kg de estireno, y mientras la mezcla se agitaba a 40 °C, se añadieron a la misma 85,7 milimoles de n-butil-litio. Mientras se elevaba la temperatura hasta 50 °C, la polimerización se efectuó durante una hora. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 7,00 kg de isopreno durante una hora. Tras finalizar la adición de isopreno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora. A continuación, se añadieron al reactor 60,0 milimoles de metanol como terminador de polimerización, y se llevó a cabo una reacción de terminación de la polimerización durante una hora. El terminal activo de una porción del copolímero de bloques de estirenoisopreno que tiene un terminal activo se desactivó, y de este modo se formó un copolímero dibloque de estirenoisopreno que serviría como polímero C (copolímero de bloques C1). Posteriormente, mientras se controlaba la temperatura para mantenerla en un valor de 50 °C a 60 °C, se añadieron al reactor de forma continua 1,90 kg de estireno durante una hora. Tras finalizar la adición de estireno, la polimerización se llevó a cabo durante otra hora, y de este modo se formó un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno. La tasa de conversión de polimerización del estireno fue del 100 %. A continuación, se añadieron al sistema 171.4 milimoles de metanol como terminador de polimerización, la mezcla resultante se mezcló exhaustivamente, y se terminó la reacción. Se tomó una porción del líquido de reacción así obtenido y se sometió a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Estos valores se presentan en la tabla 2. La operación posterior se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1, y se recogió una composición del ejemplo de referencia 10.

[Ejemplo de referencia 11 y Ejemplo de referencia 12]

Se prepararon composiciones del mismo modo que en el ejemplo de referencia 10, excepto por que las cantidades de estireno, n-butil-litio, TMEDA, isopreno y metanol se cambiaron respectivamente tal como se indica en la tabla 1 y, así, se recogieron las composiciones del ejemplo de referencia 11 y del ejemplo de referencia 12, respectivamente. Las composiciones del ejemplo de referencia 11 y del ejemplo de referencia 12 se sometieron a los mismos análisis que los del ejemplo de referencia 1. Los resultados se presentan en la tabla 2.

[Ejemplo 1]

5

10

15

20

Se introdujeron en una amasadora del tipo de palas agitadoras 50 partes de la composición obtenida en el ejemplo de referencia 1, y 50 partes de un copolímero dibloque de (bloque de polímero de estireno)-[bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno)] [nombre comercial: "Solprene 1205", fabricado por Dynasol Elastomers LLC. temperatura de transición vítrea del bloque de copolímero aleatorio de (estireno-butadieno): -83 °C, contenido de unidades de estireno: 25 % (entre las unidades de estireno, el 70 % de las unidades están presentes en el bloque de polímero de estireno, y el 30 % de las unidades están presentes en el bloque de copolímero aleatorio de (estirenobutadieno)]. A esta mezcla se añadieron 150 partes de una resina fijadora (nombre comercial: "Quintone D100", resina de hidrocarburos basada en copolímeros alifáticos-aromáticos, fabricada por Zeon Corporation), 50 partes de un agente de reblandecimiento (nombre comercial: "Diana Process Oil NS-90S", aceite de proceso basado en nafteno, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.), y 3 partes de un antioxidante (nombre comercial: Irganox 1010", fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp.). El sistema se purgó con gas nitrógeno, y la mezcla se amasó durante una hora a una temperatura de 160 °C a 180 °C. De este modo se preparó una composición adhesiva para etiquetas del ejemplo 1. Una porción de la composición adhesiva para etiquetas así obtenida se usó para medir la viscosidad de fusión, la temperatura de transición vítrea, y el valor de tan δ (20 °C). Asimismo, la composición adhesiva para etiquetas así obtenida se aplicó sobre una película de poliéster que tenía un espesor de 25 µm, y una muestra obtenida de este modo se sometió a evaluaciones de adherencia, fuerza adhesiva, y capacidad de retención. Estos resultados se presentan en la tabla 3.

25

Ejemplo Comp. 3				1	1		10	09			
Ejemplo Comp. 2		,		1	1	1	ı	1	70	ı	
Ejemplo Comp. 1		,		1	ı	1	,	09	,	40	
Ot olqməj∃				,	1	1					50
e olqmə[∃				1	1	1	1		1	1	
8 olqməj∃				1	1	1	1			1	1
√ olqməj∃				1	1	1	1			1	100
∂ olqmə[∃						09	10				
∂ olqmə[∃						40					
≯ olqmə[∃					100						
€ olqməj∃				100							
∑ olqmə[∃			85				15				
f olqməj3		50									
	Proporción de mezcla (partes)	Ejemplo de referencia 1 (Copolímeros de bloques A + B)	Ejemplo de referencia 2 (Copolímeros de bloques A + B)	Ejemplo de referencia 3 (Copolímeros de bloques A + B + C1)	Ejemplo de referencia 4 (Copolímeros de bloques A + B + C1)	Ejemplo de referencia 5 (Copolímeros de bloques A + B + C1)	Ejemplo de referencia 6 [Polímero C (poliisopreno)]	Ejemplo de referencia 7 (Copolímero de bloques B)	Ejemplo de referencia 8 (Copolímero de bloques B)	Ejemplo de referencia 9 (Copolímero de bloques C1)	Ejemplo de referencia 10 (Copolímeros de bloques A + C1)
	Proporción de					Composición					

0,82 2,2 Comp. 3 ო Ejemblo -3,0 0,71 Comp. 2 ဗ္က ejemplo Comp. 1 က olqmə[∃ -5,0 0,95 က 0f olqməj∃ -2,0 0,81 က 9 olqməj∃ رب 0, 0,71 ო 8 olqmə[∃ 0,75 . 1,0 က √ oldməj

∃ -1,5 0,88 ო Ejemplo 6 တ ကု က ∂ olqmə[∃ 0,84 က 4 olqmə[∃ က Ejemplo 3 0,80 ņ ო Z olqmə[∃ ន Fjemplo 1 Solprene 1205® [Polímero C (polímero que contiene unidades de butadieno)] de referencia 11 (Copolímeros de bloques A + C1) Ej. de referencia 12 (Copolímeros de bloques A + C1) Polímero que contiene unidades de butadieno Contenido total de unidades de monómero vinil aromático Rendimiento de la composición adhesiva para etiquetas Proporción de copolímero de bloques A (%) Proporción de copolímero de bloques B (%) Temperatura de transición vítrea Tg (°C) Proporción de polímero Copolímero de bloques C1 C (%) Pegajosidad de un bucle (x 0,278 N) Capacidad de retención (minutos) Proporción de mezcla (partes) Proporción de mezcla (partes) Poliisopreno Fuerza adhesiva (N/m) Agente plastificante Resina fijadora Antioxidante [an δ a 20 峃

(continuación)

		∫ olqməj∃	∑ olqmə[∃	€ olqməj∃	ֆ oldmə[∃	č olqməj∃	ð olqməj∃	√ olqmə[∃	8 olqməj∃	e olqməį∃	01 olqməį∃	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3
	130 °C	82 000 (52 000 6	61 000 3	38 000	72 000	29 000	000 23 900	82 300	28 500	61 200	173 000	200 173 000 182 300 152	52 000
Viscosidad de fusión (mPa.s)	150 °C	26 000	15 000 1	000 16 000 12 000	2 000	19 100	15 800	29 000	36 200 23	8	23 000	42 000	34 000	31 000
	170 °C	9700	0089	0069	2600	8900	7800	11 000	11 000 13 200 10 100	10 100	8400	11 500	8200	10 500

(continuación)

[Ejemplos 2 a 10, Ejemplos comparativos 1 a 3]

5

10

15

Se prepararon las composiciones adhesivas para etiquetas de los ejemplos 2 a 10 y los ejemplos comparativos 1 a 3 del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto por que la composición y el polímero usados se cambiaron tal como se indica en la tabla 3. Las composiciones adhesivas para etiquetas así obtenidas se sometieron a las mimas evaluaciones que en el ejemplo 1. Los resultados se presentan en la tabla 3.

A partir de la tabla 3 se obtuvo lo siguiente. A saber, la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención se puede aplicar fácilmente a una temperatura relativamente baja ya que la composición tiene una baja viscosidad de fusión en un amplio intervalo de temperaturas, y la composición adhesiva tiene unas propiedades de corte con troquel excelentes puesto que la composición tiene un elevado valor de tan δ a 20 °C. Asimismo, la composición adhesiva para etiquetas de la presente invención es también excelente en cuanto a adherencia, fuerza adhesiva, y capacidad de retención (ejemplos 1 a 10). Por el contrario, una composición adhesiva para etiquetas que no contiene el copolímero de bloques A que se usa en la presente invención, tiene una elevada viscosidad de fusión a 130 °C en particular y, por tanto, la composición adhesiva no se aplica fácilmente a una temperatura relativamente baja y presenta un balance deficiente en términos de rendimiento tales como las propiedades de corte con troquel o la adhesividad (ejemplos comparativos 1 a 3).

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva para etiquetas que comprende:

5

10

15

20

30

35

40

un copolímero de bloques A representado por la siguiente fórmula general (A); un polímero C, que es un polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, o un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior en un extremo de una cadena polimérica; y una resina fijadora D:

en la fórmula general (A), Ar1ª representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; Ar2ª representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 22 000 a 400 000; la relación (Mw(Ar2ª)/Mw(Ar1ª)) del peso molecular promedio en peso (Mw(Ar2ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar2ª) y el peso molecular promedio en peso (Mw(Ar1ª)) del bloque de polímero vinil aromático (Ar1ª) es de 1,5 a 67; y Dª representa un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.

- 2. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero C es un polímero de dieno conjugado con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior, o un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado con una temperatura de transición vítrea de -30 °C o inferior en un extremo de una cadena polimérica.
- 3. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende, como polímero C, al menos un tipo de polímero que contiene unidades de isopreno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, en un extremo de una cadena polimérica.
- 4. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende un copolímero de bloques C1 representado por la siguiente fórmula general (C1) como polímero que contiene unidades de isopreno:

- en la fórmula general (C1), Arc representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; y PI representa un bloque de polímero de isopreno que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.
 - 5. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende, como polímero C, al menos un tipo de polímero que contiene unidades de butadieno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, en un extremo de una cadena polimérica.
 - 6. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende, como polímero C, ambos de los siguientes:
 - (1) al menos un tipo de polímero que contiene unidades de isopreno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de isopreno, en un extremo de una cadena polimérica; y
 - (2) al menos un tipo de polímero que contiene unidades de butadieno seleccionado entre un polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, y un copolímero de bloques que tiene un bloque de polímero de dieno conjugado que contiene una unidad de 1,3-butadieno, en un extremo de una cadena polimérica.
 - 7. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende un copolímero de bloques C1 representado por la siguiente fórmula general (C1) como polímero que contiene unidades de isopreno:

Arc-PI (C1),

- en la fórmula general (C1), Ar^c representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; y PI representa un bloque de polímero de isopreno que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar.
 - 8. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizada porque** una proporción en peso entre el polímero que contiene unidades de isopreno y el polímero que contiene unidades de butadieno es de 10/90 a 90/10.
- 50 9. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** una proporción en peso (A/C) entre el copolímero de bloques A y el polímero C es de 5/95 a 95/5.

ES 2 656 142 T3

10. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un copolímero de bloques B representado por la siguiente fórmula general (B):

$$(Ar^b-D^b)_n-X(B),$$

- en la fórmula general (B), Ar^b representa un bloque de polímero vinil aromático con un peso molecular promedio en peso de 6000 a 20 000; D^b representa un bloque de polímero de dieno conjugado que tiene un contenido de enlaces vinilo de un 1 % molar a un 20 % molar; X representa un enlace sencillo o un residuo de un agente de acoplamiento; y n representa un número entero igual a 2 o superior.
 - 11. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1 o 10, **caracterizada porque** una proporción ocupada por una unidad de monómero vinil aromático con respecto a la cantidad total de componentes poliméricos que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C, es de un 13 % a un 80 % en peso.

10

15

- 12. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1 o 10, **caracterizada porque** un contenido de la resina fijadora D con respecto a 100 partes en peso de componentes poliméricos que consisten en el copolímero de bloques A, el copolímero de bloques B, que es un componente que está contenido opcionalmente, y el polímero C, es de 10 a 500 partes en peso.
- 13. La composición adhesiva para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1 o 10, que comprende además un agente de reblandecimiento.