

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 399**

51 Int. Cl.:

C09J 153/02 (2006.01)

C09J 7/00 (2008.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2015 PCT/JP2015/051734**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15111674**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2015 E 15740132 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3098279**

54 Título: **Composición adhesiva y cinta adhesiva**

30 Prioridad:

23.01.2014 JP 2014010804

23.01.2014 JP 2014010805

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

25.10.2018

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)

1-105 Kanda Jinbocho

Chiyoda-kuTokyo101-8101, JP

72 Inventor/es:

ARAKI, YOSHIFUMI;

NAKATANI, KOSUKE y

NAKAJIMA, SHIGEO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 687 399 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva y cinta adhesiva.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición adhesiva y a una cinta adhesiva sensible a la presión.

Técnica anterior

10

Recientemente, los adhesivos del tipo de fusión en caliente se han usado ampliamente con el fin de prevenir la contaminación ambiental y mejorar el ambiente de trabajo. Como polímero para uso en los adhesivos de tipo de fusión en caliente, se usa ampliamente un copolímero en bloque basado en estireno.

15 Las bibliografías 1 y 2 de patente proponen composiciones adhesivas que usan un copolímero de tres bloques y un copolímero de dos bloques, tal como un copolímero en bloque basado en estireno.

La bibliografía 3 de patente propone composiciones adhesivas que usan copolímeros en bloque basados en estireno diferentes en relación de hidrogenación, y describe composiciones adhesivas que contienen un copolímero en bloque basado en estireno hidrogenado que tiene un contenido de monómero vinilaromático de 0% en masa o 20% en masa o mayor, un agente de pegajosidad y un aceite en diferentes relaciones de mezcla, en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos de la misma.

20 Una composición adhesiva para ser usada en una cinta adhesiva debe presentar un equilibrio entre propiedades tales como elevada adherencia de bola, fuerza de adherencia elevada, capacidad de retención elevada, capacidad de recubrimiento elevada, solidez de color, resistencia elevada al escurrimiento desde el borde al laminarla.

Listado de referencias**30 Bibliografías de patente**

Bibliografía 1 de patente: Patente japonesa abierta al público No. S64-81877
 Bibliografía 2 de patente: Patente japonesa abierta al público No. S61-278578
 Bibliografía 3 de patente: WO 2001/85818

35

El documento EP 299 499 A2 describe una composición adhesiva termofusible que comprende un producto hidrogenado de un copolímero en bloque que tiene por lo menos un bloque polimérico compuesto principalmente de un compuesto de vinilo aromático y por lo menos un bloque polimérico compuesto principalmente de un compuesto de dieno conjugado, que tiene un contenido de enlaces vinílicos que se originan a partir del compuesto de dieno conjugado dentro de un intervalo específico antes de la hidrogenación.

40

El documento JP 2012-126822 A describe un adhesivo sensible a la presión que contiene un copolímero en bloque de butadieno hidrogenado, un aceite del proceso y una resina de pegajosidad.

45 El documento JP 4-153288 A describe una composición autoadhesiva que contiene un copolímero de tribloques de estireno-isopreno-estireno, en el que el isopreno está parcial o totalmente hidrogenado, un agente de pegajosidad y una parafina líquida.

50 El documento JP 4-246488 A describe un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado que consiste en (un bloque de unidad monomérica vinilaromática) - (un bloque de isopreno hidrogenado) - (un bloque de unidad monomérica vinilaromática).

El documento JP 61-278578 A describe un copolímero en bloque A_1-B_1 (a); y un copolímero en bloque $A_2-B_2-A_3$ y/o $(A_4-B_3)_n$ (b), en el que A_1 , A_2 , A_3 , y A_4 representan un bloque de monómero vinilaromático, y B_1 , B_2 , y B_3 representan un bloque de monómero de dieno conjugado. D5 también describe que el peso molecular medio numérico del copolímero en bloque (a) es 90000 a 500000, el peso molecular medio numérico del copolímero en bloque (b) es 180000 a 800000.

55

60 El documento JP 6-145626 A describe un polímero en bloque de estireno-butadieno parcialmente hidrogenado, tal como $(A-B)_n$, $A-(A-B)_n$, y $B-(A-B)_n$, en los que A representa un bloque de monómero vinilaromático, y B representa el bloque de monómero de dieno conjugado.

Sumario de la invenciónProblema técnico

5 Las composiciones adhesivas descritas en las bibliografías 1 a 3 de patente mencionadas anteriormente tienen las propiedades requeridas para una composición adhesiva, pero no propiedades suficientes, y son necesarias para mejorar aún más el equilibrio entre propiedades tales como adherencia elevada de bola, fuerza de adherencia elevada, capacidad de retención elevada, capacidad de recubrimiento elevada, solidez de color, y resistencia elevada al escurrimiento desde el borde al laminarla.

10 La presente invención se obtuvo teniendo en cuenta los problemas antes mencionados, y está dirigida a proporcionar una composición adhesiva excelente en adherencia de bola, fuerza de adherencia, capacidad de retención, capacidad de recubrimiento, solidez de color, resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado, y a proporcionar una cinta y etiqueta adhesiva sensible a la presión que tiene la composición adhesiva.

15 Solución del problema

En el contexto de la presente invención se han realizado exhaustivos estudios con el fin de resolver los problemas en la técnica anterior. Como resultado, se ha descubierto que los problemas de la técnica anterior pueden ser resueltos mediante una composición adhesiva que tiene un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado predeterminado, un aceite y un agente de pegajosidad en una relación predeterminada, y lograron la presente invención.

Más específicamente, la presente invención es como se expone a continuación.

25 [1] Una composición adhesiva que comprende un copolímero en bloque (a) que tiene un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, un agente de pegajosidad (b) y un aceite (c), en la que

30 el copolímero en bloque (a) comprende un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1);

el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) tiene una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero de dieno conjugado, y comprende un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1), que consiste en dos o más bloques que comprenden principalmente una unidad de monómero vinilaromático y uno o más bloques que comprenden principalmente la unidad de monómero de dieno conjugado, y

35 un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2), que consiste en un solo bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático y un solo bloque que comprende principalmente la unidad de monómero de dieno conjugado;

40 el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) es menor que el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1),

45 en la que la relación del contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) al contenido de la unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) (el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/el contenido de la unidad de monómero vinilaromático) es 1,8 a 6,0;

50 el contenido de la unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o mayor y 19% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1);

la relación de hidrogenación de los dobles enlaces contenidos en la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 15% en moles o mayor y menor que 80% en moles, basado en el total (cantidad) de dobles enlaces antes de la hidrogenación;

55 cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c), es 0,7 o mayor y menor que 1,8, la relación (T/O), que es la relación del contenido (T) del agente de pegajosidad (b) al contenido (O) del aceite (c), es 1,0 o mayor y 4,0 o menor;

60 cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c), es 1,8 o mayor y 6,0 o menor, la relación (T/O), que es la relación del contenido (T) del agente de pegajosidad (b) al contenido (O) del aceite (c), es 2,1 o mayor y 8,2 o menor;

65 el contenido del agente de pegajosidad (b) es 60 partes en masa o mayor y 240 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a); y

el contenido del aceite (c) es 10 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a).

- 5 [2] La composición adhesiva según [1], en la que
 el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) comprende un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, y
- 10 el contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o mayor y 19% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1).
- 15 [3] La composición adhesiva según [1] o [2], en la que la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c), es 1,8 o mayor y 6,0 o menor.
- [4] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [3], en la que el contenido del aceite (c) es 10 partes en masa o mayor y 55 partes en masa o menor.
- 20 [5] La composición adhesiva según [1] o [2], en la que la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c), es 0,7 o mayor y menor que 1,8.
- [6] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1], [2] y [5], en la que el contenido del aceite (c) es 62 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor.
- 25 [7] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [6], en la que
 la relación de hidrogenación de los dobles enlaces contenidos en la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 31% en moles o mayor y 70% en moles o menor, basado en el total (cantidad) de dobles enlaces antes de la hidrogenación.
- 30 [8] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [7], en la que la relación del contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) al contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático ((contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático)), en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), es 1,8 a 7,0.
- 35 [9] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [8], en la que el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 10 a 80% en masa.
- 40 [10] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [9], en la que el agente de pegajosidad (b) comprende un agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático.
- 45 [11] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [10], en la que el agente de pegajosidad (b) comprende un agente de pegajosidad que tiene un punto de reblandecimiento de 87°C o mayor.
- [12] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [11], que tiene una viscosidad de fundido a 180°C de 1000 mPa·s o mayor y 100000 mPa·s o menor.
- 50 [13] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [12], que tiene un módulo de rigidez en almacenamiento G' ($G'(0^\circ\text{C})$) a 0°C (condición de medida: 1 Hz) que es 2×10^6 Pa o menor.
- 55 [14] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [13], en la que la relación del módulo de rigidez en almacenamiento G' ($G'(0^\circ\text{C})$) a 0°C (condición de medida: 1 Hz) a un módulo de rigidez en almacenamiento G' a 30°C ($G'(30^\circ\text{C})$) (condición de medida: 1 Hz), $((G'(0^\circ\text{C})))/(G'(30^\circ\text{C}))$), es menor que 100.
- 60 [15] La composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [14], en la que el copolímero en bloque (a) tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano.
- 65 [16] Una cinta adhesiva sensible a la presión que tiene la composición adhesiva según uno cualquiera de [1] a [15].

Efectos ventajosos de la invención

5 Según la presente invención, es posible proporcionar una composición adhesiva excelente en adherencia de bola, fuerza de adherencia, capacidad de retención, capacidad de recubrimiento, solidez de color, resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado; y proporcionar una cinta adhesiva y etiqueta sensible a la presión que tiene la composición adhesiva.

Descripción de formas de realización

10 A continuación, se describirá más específicamente una forma de realización (en la presente memoria en adelante denominada "la presente forma de realización") para poner en práctica la invención, a continuación. La presente invención no se limita a la siguiente forma de realización, y se puede modificar de diversas maneras y ponerse en práctica.

15 <Composición adhesiva>

La composición adhesiva de la presente forma de realización comprende un copolímero en bloque (a) que tiene un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, un agente de pegajosidad (b) y un aceite (c), en la que

20 el copolímero en bloque (a) comprende un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1);

25 el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) tiene una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero de dieno conjugado, y comprende un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1), que consiste en dos o más bloques que comprenden principalmente una unidad de monómero vinilaromático y uno o más bloques que comprenden principalmente la unidad de monómero de dieno conjugado, y

30 un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2), que consiste en un solo bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático y un solo bloque que comprende principalmente la unidad de monómero de dieno conjugado;

35 el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) es menor que el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1),

40 en la que la relación del contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) al contenido de la unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) (el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/el contenido de la unidad de monómero vinilaromático) es 1,8 a 6,0;

el contenido de la unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o mayor y 19% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1);

45 la relación de hidrogenación de dobles enlaces contenidos en la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 15% en moles o mayor y menor que 80% en moles, basado en el total (cantidad) de dobles enlaces antes de la hidrogenación;

50 cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c), es 0,7 o mayor y menor que 1,8, la relación (T/O), que es la relación del contenido (T) del agente de pegajosidad (b) al contenido (O) del aceite (c), es 1,0 o mayor y 4,0 o menor;

55 cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c), es 1,8 o mayor y 6,0 o menor, la relación (T/O), que es la relación del contenido (T) del agente de pegajosidad (b) al contenido (O) del aceite (c), es 2,1 o mayor y 8,2 o menor;

el contenido del agente de pegajosidad (b) es 60 partes en masa o mayor y 240 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a); y

60 el contenido del aceite (c) es 10 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a).

<Copolímero en bloque (a)>

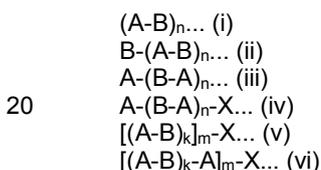
65 El copolímero en bloque (a) que se usará en la presente forma de realización contiene un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1). El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) tiene un bloque que tiene una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero de dieno conjugado, y contiene un bloque que

comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático. En la presente memoria, la unidad o unidades constituyentes que constituyen un polímero se denominan “unidad (o unidades) monomérica(s)”. Cuando la unidad constituyente se describe como un material de polímero, la unidad constituyente, de la que se omite “unidad”, se refiere simplemente como un “monómero”.

5 En la memoria descriptiva, “que comprende principalmente” significa que el contenido de una unidad monomérica predeterminada en el bloque es preferentemente 60% en masa o mayor, más preferentemente 80% en masa o mayor, aún preferentemente 90% en masa o mayor, y aún más preferentemente 95% en masa o mayor.

10 (Copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1))

El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) a usar en la presente forma de realización contiene un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático. Como estructura del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) antes de la hidrogenación, que no está particularmente limitada, por ejemplo, se mencionan las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (i) a (vi).



En las fórmulas (i) a (vi) anteriores, A representa un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático; B representa un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado; X representa un resto de un agente de acoplamiento o un resto de un iniciador de la polimerización, tal como un litio orgánico multifuncional; y m, n y k representan un número entero de 1 o mayor, y preferentemente un número entero de 1 a 5.

30 Cuando está presente una pluralidad de bloques A y B en el copolímero en bloque antes de la hidrogenación, la estructura de los pesos moleculares y las composiciones de los respectivos bloques pueden ser iguales o diferentes.

En las fórmulas (i) a (vi) anteriores, X representa un resto de un agente de acoplamiento o un resto de un iniciador de la polimerización, tal como un litio orgánico multifuncional. Ejemplos del agente de acoplamiento o del iniciador de la polimerización, tal como un litio orgánico multifuncional, incluyen, pero no se limitan particularmente a, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, aceite de soja epoxidado, un compuesto de hidrocarburo polihalogenado, un compuesto de éster de ácido carboxílico, un compuesto de polivinilo, un compuesto epoxi de tipo bisfenol, un compuesto de alcoxisilano, un compuesto de silano halogenado, y un compuesto basado en éster. El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) puede ser una mezcla de un compuesto de acoplamiento, en el que X es un resto de un agente de acoplamiento, y un compuesto no de acoplamiento, en el que X no está presente o X es un resto de un iniciador de la polimerización.

Nótese que no es necesario distinguir claramente el límite entre bloques y la porción más extrema de los bloques. Por ejemplo, puede estar presente un bloque copolimérico de una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero de dieno conjugado.

La distribución de la unidad de monómero vinilaromático en el bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, y en el bloque que comprende principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado, no está particularmente limitada; la unidad de monómero vinilaromático puede estar distribuida de manera uniforme o distribuida en forma de un cono, escalón, convexa o cóncava. Como alternativa, en el bloque polimérico puede estar presente una parte cristalina. En el bloque polimérico que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, puede estar presente en diferentes contenidos una pluralidad de segmentos que contengan la unidad de monómero vinilaromático.

55 El contenido de la unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 10% en masa o mayor y 19% en masa o menor, preferentemente 11% en masa o mayor y 18% en masa o menor, más preferentemente 11% en masa o mayor y 17% en masa o menor, aún preferentemente 12% en masa o mayor y 16% en masa o menor, y aún más preferentemente 13% en masa o mayor y 15% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1). Si el contenido de la unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o mayor, se mejoran aún más la fuerza de adherencia, la capacidad de retención o la resistencia elevada al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta. En contraste, si el contenido de la unidad de monómero vinilaromático es 19% en masa o menor, la adherencia, la capacidad de recubrimiento o la solidez de color mejoran aún más. Debe apreciarse que el contenido de la unidad de monómero vinilaromático se puede medir mediante el método descrito en los Ejemplos (descritos a continuación).

El contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es preferentemente 10% en masa o mayor y 19% en masa o menor, más preferentemente 11% en masa o mayor y 18% en masa o menor, aún preferentemente 11% en masa o mayor y 17% en masa o menor, aún más preferentemente 12% en masa o mayor y 16% en masa o menor, y todavía aún preferentemente 13% en masa o mayor y 15% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1). Si el contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o mayor, se mejoran aún más la fuerza de adherencia, la capacidad de retención o la resistencia elevada al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta. En contraste, si el contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático es 19% en masa o menor, la adherencia, la capacidad de recubrimiento o la solidez de color mejoran aún más. Nótese que el contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático se puede medir mediante el método descrito en los Ejemplos (descritos a continuación).

El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) contiene un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1), que consiste en dos o más bloques que comprenden principalmente una unidad de monómero vinilaromático y uno o más bloques que comprenden principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado, y un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) que consiste en un solo bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático y un solo bloque que comprende principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado. En la presente memoria, el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) es menor que el peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1). Si se usa tal copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), la adherencia, la capacidad de recubrimiento, la resistencia a la degradación térmica y la resistencia elevada al escurrimiento desde el borde de un laminado de un laminado de cinta tienden a mejorar aún más.

El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) tiene preferentemente una estructura que tiene dos A, tal como una estructura representada por A-B-A, (A-B)₂ o (A-B)₂-X. El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) tiene preferentemente una estructura que tiene un solo A, tal como una estructura representada por A-B o (A-B)-X. Si están presentes un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) y un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) como se mencionan anteriormente, la adherencia, la capacidad de recubrimiento y la resistencia al deterioro por calor tienden a mejorar aún más.

Si el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es una mezcla de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) y un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) como se mencionan anteriormente, el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es preferentemente 20% en masa o mayor y 90% en masa o menor, más preferentemente 30% en masa o mayor y 80% en masa o menor, y preferentemente aún 40% en masa o mayor y 70% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1). Mientras, el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) es preferentemente 10% en masa o mayor y 80% en masa o menor, más preferentemente 20% en masa o mayor y 70% en masa o menor, y aún preferentemente 30% en masa o mayor y 60% en masa o menor, basado en 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1). Si los contenidos del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) y del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) caen dentro de los intervalos mencionados anteriormente, la adherencia, la fuerza de adherencia, la capacidad de retención y la capacidad de recubrimiento tienden a mejorar aún más.

Nótese que los contenidos del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) y del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) se pueden medir mediante el método descrito en los Ejemplos (descritos a continuación).

La relación del contenido de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) al contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, es decir, ((contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático)), en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), es preferentemente 1,8 a 7,0, más preferentemente de 2,0 a 6,5, aún preferentemente de 2,5 a 6,0, y muy preferentemente aún 3,0 a 5,5. Si la relación ((contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático)) es 1,8 o mayor, la adherencia de bola, la fuerza de adherencia, la capacidad de retención y la capacidad de recubrimiento tienden a mejorar más. En contraste, si la relación ((contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático)) es 7,0 o menor, la capacidad de retención, la resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado tienden a mejorar aún más.

La relación del contenido de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) al contenido de una unidad de monómero vinilaromático, es decir, ((contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido de unidad de monómero vinilaromático)), en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), es preferentemente 1,8 a 6,0, más preferentemente 2,0 a 6,0, aún preferentemente de 2,5 a 5,0, y más

preferentemente aún 3,5 a 4,0. Si la relación ((contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido de unidad de monómero vinilaromático)) es 1,8 o mayor, la adherencia de bola, la fuerza de adherencia y la capacidad de retención tienden a mejorar aún más. En contraste, si la relación ((contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(contenido de unidad de monómero vinilaromático)) es 6,0 o menor, la capacidad de recubrimiento, la solidez de color y la resistencia al escurrimiento de cinta desde el borde de un laminado tienden a mejorar aún más.

Nótese que el contenido de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2), el contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático y el contenido de una unidad de monómero vinilaromático en un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) se pueden medir mediante el método descrito en los Ejemplos (descritos a continuación).

La relación de hidrogenación de dobles enlaces contenidos en la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) a usar en la presente forma de realización es 15% en moles o mayor y menor que 80% en moles, más preferentemente 20% en moles o mayor y 74% en moles o menor, más preferentemente 31% en moles o mayor y 70% en moles o menor, preferentemente aún 33% en moles o mayor y 63% en moles o menor, y más preferentemente aún 35% en moles o mayor y 59% en moles o menor, basado en el total (cantidad) de dobles enlaces antes de la hidrogenación. Si la relación de hidrogenación de dobles enlaces está dentro del intervalo mencionado anteriormente, mejoran aún más la adherencia, la fuerza de adherencia, la capacidad de retención, la capacidad de recubrimiento, la solidez de color y la resistencia elevada al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta. La relación de hidrogenación de dobles enlaces se puede controlar variando la cantidad de hidrogenación y el tiempo de reacción de hidrogenación en el proceso hidrogenado (descrito a continuación). La relación de hidrogenación se puede obtener mediante el método descrito en los Ejemplos (descritos a continuación).

El contenido de vinilo en una unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) a usar en la presente forma de realización es preferentemente 15% en moles o mayor y 75% en moles o menor, más preferentemente 25% en moles o mayor y 55% en moles o menor y preferentemente aún 35% en moles o mayor y 45% en moles o menor. Si el contenido de vinilo en una unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación es 15% en moles o mayor, la adherencia, la fuerza de adherencia y la capacidad de retención tienden a mejorar aún más. En contraste, si el contenido de vinilo en una unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación es 75% en moles o menor, la adherencia y la resistencia al deterioro por calor tienden a mejorar aún más. En la presente memoria, "el contenido de vinilo" se especifica como la relación de unidades de monómero de dieno conjugado integradas a través de un enlace 1,2 y un enlace 3,4 al total (cantidad molar) de las unidades de monómero de dieno conjugado integradas a través de un modo de unión de un enlace 1,2, enlace 3,4 y enlace 1,4 de un dieno conjugado antes de la hidrogenación. Nótese que el contenido de vinilo se puede medir mediante RMN, más específicamente, el método descrito en los Ejemplos (descritos a continuación). La distribución del contenido de vinilo en un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado no está limitada.

El índice de fluidez (MFR, 200°C, 5 kgf) de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es preferentemente 0,1 g/10 minutos o mayor y 30 g/10 minutos o menor, más preferentemente 0,2 g/10 minutos o mayor y 15 g/10 minutos o menor, preferentemente aún 0,3 g/10 minutos o mayor y 8 g/10 minutos o menor, y más preferentemente aún 0,4 g/10 minutos o mayor y 5 g/10 minutos o menor. Si el MFR de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 0,1 g/10 minutos o mayor, la adherencia, la fuerza de adherencia, la capacidad de retención y la resistencia elevada al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta tienden a mejorar aún más. En contraste, si el MFR de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 30 g/10 minutos o menor, la capacidad de recubrimiento y la solidez de color tienden a mejorar aún más.

El copolímero en bloque (a) puede contener otro copolímero en bloque que contenga un bloque que comprenda principalmente una unidad de monómero vinilaromático que no sea un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1). Ejemplos del otro copolímero en bloque incluyen, pero no se limitan particularmente a, un copolímero en bloque de estireno-butadieno, un copolímero en bloque de estireno-isopreno, un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado, y un copolímero en bloque de estireno-isopreno hidrogenado.

En el caso en el que un copolímero en bloque (a) contenga otro copolímero en bloque que contenga un bloque que comprenda principalmente una unidad de monómero vinilaromático que no sea un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) en el copolímero en bloque (a) es preferentemente 50% en masa o mayor, más preferentemente 70% en masa o mayor, preferentemente aún 80% en masa o mayor, y más preferentemente aún 90% en masa o mayor, basado en la cantidad total del copolímero en bloque (a). El límite superior del contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), que no está particularmente limitado, es 100% en masa. Si el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) está comprendido en el intervalo mencionado anteriormente, la adherencia, la fuerza de adherencia, la capacidad de retención y la capacidad de recubrimiento tienden a mejorar aún más.

El contenido del otro copolímero en bloque que contiene un bloque que comprende principalmente una unidad de

monómero vinilaromático en el copolímero en bloque (a) es preferentemente 50% en peso o menor, más preferentemente 30% en masa o menor, preferentemente aún 20% en masa o menor, y más preferentemente aún 10% en masa o menor, basado en la cantidad total del copolímero en bloque (a).

- 5 El copolímero en bloque (a), en particular, el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), preferentemente tiene por lo menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo silanol y un grupo alcoxilano. De ellos, un grupo amino y un grupo amida son más preferibles, y un grupo amino es más preferible. Si el copolímero en bloque (a) tiene tal grupo funcional, la adherencia, la fuerza de adherencia y la capacidad de retención de la composición adhesiva tienden a mejorar aún más. Además, el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) contiene preferentemente 2 moles o más de un grupo de N por molécula (1 mol).

<Método para producir el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1)>

- 15 El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) a usar en la presente forma de realización se puede producir llevando a cabo secuencialmente una etapa de polimerización para polimerizar por lo menos un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático en un disolvente de hidrocarburo usando un compuesto de litio como iniciador de la polimerización para obtener un polímero; una etapa de hidrogenación para hidrogenar un doble enlace de una unidad de monómero de dieno conjugado en el polímero obtenido; y una etapa de desolvatación para eliminar el disolvente de una disolución que contenga el polímero.

(Etapa de polimerización)

- 25 En la etapa de polimerización, un polímero se obtiene al polimerizar por lo menos un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático en un disolvente de hidrocarburo usando un compuesto de litio como iniciador de la polimerización.

(Disolvente de hidrocarburo)

- 30 Los ejemplos del disolvente de hidrocarburo a usar en la etapa de polimerización incluyen, pero no se limitan particularmente a, hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano, isopentano, heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. Estos se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más.

- 35 (Iniciador de la polimerización)

- Los ejemplos del compuesto de litio a usar como un iniciador de la polimerización en la etapa de polimerización incluyen, pero no se limitan particularmente a, compuestos que tienen por lo menos un átomo de litio unido en una molécula, tal como un compuesto de monolitio orgánico, un compuesto de dilitio orgánico y un compuesto de polilitio orgánico. Ejemplos de un compuesto de litio orgánico de este tipo incluyen, pero no se limitan particularmente a, etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, hexametilen-dilitio, butadienil-dilitio e isoprenil-dilitio. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- 45 (Monómero que se debe utilizar en la polimerización)

- Los ejemplos del monómero de dieno conjugado incluyen, pero no están particularmente limitados a, diolefinas que tienen un par de dobles enlaces conjugados, tales como 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. De ellos, se mencionan preferentemente 1,3-butadieno e isopreno. Debido a la resistencia mecánica, es más preferible 1,3-butadieno. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- Los ejemplos del monómero vinilaromático incluyen, pero no se limitan particularmente a, compuestos vinilaromáticos tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno. De éstos, desde un punto de vista económico, resulta preferido el estireno. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- 60 Aparte de un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático como los mencionados anteriormente, también se pueden usar otros monómeros copolimerizables con el monómero de dieno conjugado y el monómero vinilaromático.

- En la etapa de polimerización, con el fin de controlar una velocidad de polimerización, para controlar una microestructura (la relación de cis, trans y vinilo) de la unidad de monómero de dieno conjugado polimerizada, y para controlar la relación de reacción del monómero de dieno conjugado y el monómero vinilaromático, se pueden usar un compuesto polar predeterminado y un agente de aleatorización.

Los ejemplos del compuesto polar y del agente de aleatorización incluyen, pero no se limitan particularmente a, éteres tales como tetrahidrofurano, éter dimetilico de dietilenglicol, y éter dibutílico de dietilenglicol; aminas tales como trietilamina y tetrametiletildiamina; tioéteres; fosfinas; fosforamidas; alquilbencenosulfonatos; y alcóxidos de potasio y sodio.

5 En el método para producir un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), el procedimiento de polimerización efectuado en la etapa de polimerización no está particularmente limitado, y se pueden emplear procedimientos conocidos. Los ejemplos de los procedimientos conocidos incluyen los procedimientos descritos en, por ejemplo, la publicación de patente japonesa nº S36-19286, la publicación de patente japonesa nº S43-17979, la publicación de patente japonesa nº S46-32415, la publicación de patente japonesa nº S49-36957, la publicación de patente japonesa nº S48-2423, la publicación de patente japonesa nº S48-4106, la publicación de patente japonesa nº S56-28925, la patente japonesa abierta al público nº S59-166518 y la patente japonesa abierta al público nº S60-186577.

15 El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es una mezcla de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) y un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2), y los polímeros individuales se pueden mezclar o se pueden acoplar para producir el copolímero (a-1) a la vez.

20 Como el agente de acoplamiento, que no está particularmente limitado, se puede usar cualquier agente de acoplamiento bifuncional o mayor. Los ejemplos del agente de acoplamiento bifuncional incluyen, pero no se limitan particularmente a, silanos halogenados bifuncionales tales como diclorosilano, monometildiclorosilano y dimetildiclorosilano; alcoxisilanos bifuncionales tales como difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, dimetildimetoxisilano y dimetildietoxisilano; alcanos halogenados bifuncionales tales como dicloroetano, dibromoetano, cloruro de metileno y dibromometano; estaños halogenados bifuncionales tales como dicloruro de estaño, dicloruro de monometilestaño, dicloruro de dimetilestaño, dicloruro de monoetilestaño, dicloruro de dietilestaño, dicloruro de monobutylestaño y dicloruro de dibutylestaño; y dibromobenceno, ácido benzoico, CO y 2-cloropropeno.

30 Los ejemplos del agente de acoplamiento trifuncional incluyen, pero no se limitan particularmente a, alcanos halogenados trifuncionales tales como tricloroetano y tricloropropano; silanos halogenados trifuncionales tales como metiltriclorosilano y etiltriclorosilano; y alcoxisilanos trifuncionales tales como metiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano y feniltriethoxisilano.

35 Los ejemplos del agente de acoplamiento tetrafuncional incluyen, pero no se limitan particularmente a, 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 estaño halogenado tetrafuncional tal como tetracloruro de estaño y tetrabromuro de estaño.

40 Los ejemplos del agente de acoplamiento pentafuncional o más incluyen, pero no se limitan particularmente a, 1,1,1,2,2-pentacloroetano, percloroetano, pentaclorobenceno, perclorobenceno, éter de octabromodifenilo y éter de decabromodifenilo. Aparte de estos, se pueden usar aceite de soja epoxidado, un compuesto que contenga grupos epoxi bi- a hexa-funcionales, un éster de ácido carboxílico y un compuesto de polivinilo tal como divinilbenceno. Los agentes de acoplamiento se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

45 En la presente, el peso molecular medio en peso de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) es menor que el peso molecular medio en peso de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1). Si se usa un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) de este tipo, la adherencia, la capacidad de recubrimiento, la resistencia a la degradación térmica y la resistencia elevada al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta tienden a mejorar aún más.

<Proceso de inactivación>

55 El extremo activo de un polímero se inactiva preferentemente mediante un procedimiento de inactivación. El extremo activo de un polímero puede ser inactivado mediante un método haciendo reaccionar el extremo activo con un compuesto que tenga hidrógeno activo. Como el compuesto que tiene hidrógeno activo, que no está particularmente limitado, son preferibles el alcohol y el agua desde el punto de vista económico.

(Etapa de hidrogenación)

60 La etapa de hidrogenación es una etapa de hidrogenar una parte de los dobles enlaces de la unidad de monómero de dieno conjugado de un polímero obtenido en la etapa de polimerización. Ejemplos de un catalizador usado en la reacción de hidrogenación incluyen, pero no se limitan particularmente a, catalizadores heterogéneos en los que un metal tal como Ni, Pt, Pd, Ru es llevado por un soporte tal como carbono, sílice, alúmina y tierra de diatomeas; los llamados catalizadores de Ziegler que usan una sal orgánica o una sal de acetilacetona de Ni, Co, Fe y Cr, y un agente reductor tal como Al orgánico; los llamados catalizadores de complejos orgánicos tales como compuestos

organometálicos de, por ejemplo, Ru y Rh; y catalizadores homogéneos que usan un compuesto de titanoceno en combinación con un agente reductor tal como Li orgánico, Al orgánico y Mg orgánico. De estos, debido a la eficiencia económica, la coloración o la fuerza adhesiva de un polímero, es preferible un catalizador homogéneo que use un compuesto de titanoceno en combinación con un agente reductor tal como Li orgánico, Al orgánico y Mg orgánico.

Como el método de hidrogenación, que no está particularmente limitado, se mencionan los métodos descritos en la publicación de patente japonesa nº S42-8704 y la publicación de patente japonesa nº S43-6636, y preferentemente los métodos descritos en la publicación de patente japonesa nº S63-4841 y la publicación de patente japonesa nº S63-5401. Más específicamente, un copolímero en bloque se hidrogena en un disolvente inerte en presencia de un catalizador de hidrogenación, con el resultado de que se puede obtener una disolución de copolímero en bloque hidrogenado.

Aunque no está particularmente limitada, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo preferentemente después de la referida etapa de inactivar el extremo activo de un polímero, con el fin de obtener una elevada actividad de hidrogenación.

En la etapa de hidrogenación, se pueden hidrogenar los enlaces conjugados de la unidad de monómero vinilaromático. La relación de hidrogenación de enlaces conjugados en todas las unidades de monómero vinilaromático es preferentemente 30% en moles o menor, más preferentemente 10% en moles o menor, y preferentemente aún 3% en moles o menor. El límite inferior de la relación de hidrogenación de enlaces conjugados en todos los monómeros vinilaromáticos, que no está particularmente limitado, es 0% en moles. Si la relación de hidrogenación de enlaces conjugados en todos los monómeros vinilaromáticos se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente, la capacidad de retención y adhesividad tienden a mejorar aún más.

(Etapa de adición de un grupo funcional)

Resulta preferido que un grupo funcional se añada a un polímero mediante el uso de un compuesto que tenga un grupo funcional tal como un iniciador, un monómero, un agente de acoplamiento o un terminador.

Como iniciador que contiene un grupo funcional, es preferible un iniciador que contiene un grupo que contiene nitrógeno. Ejemplos del mismo incluyen dioctilaminolítio, di-2-etilhexilaminolítio, etilbencilaminolítio, (3-(dibutilamino)-propil)lítio y piperidinolítio.

Como el monómero que contiene un grupo funcional, se mencionan compuestos de monómeros que se usan en la polimerización mencionada anteriormente, que contienen un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano. De ellos, es preferible un monómero que contenga un grupo que contiene nitrógeno. Ejemplos de los mismos incluyen N,N-dimetil-vinilbencilamina, N,N-dietil-vinilbencilamina, N,N-dipropil-vinilbencilamina, N,N-dibutil-vinilbencilamina, N,N-difenil-vinilbencilamina, 2-dimetilaminoetilestireno, 2-dietilaminoetilestireno, 2-bis(trimetilsilil)aminoetilestireno, 1-(4-N,N-dimetilaminofenil)-1-feniletileno, N,N-dimetil-2-(4-vinilbenciloxi)etilamina, 4-(2-pirrolidinoetil)estireno, 4-(2-piperidinoetil)estireno, 4-(2-hexametileniminoetil)estireno, 4-(2-morfolinoetil)estireno, 4-(2-tiazinoetil)estireno, 4-(2-N-metilpiperazinoetil)estireno, 1-((4-vinilfenoxi)metil)pirrolidina y 1-(4-vinilbenciloximetil)pirrolidina.

Como el agente de acoplamiento y el terminador que contiene un grupo funcional, entre los agentes de acoplamiento mencionados anteriormente, se mencionan compuestos que contienen un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano.

De entre los mismos, resultan preferidos los agentes de acoplamiento que contienen un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene oxígeno. Los ejemplos de los mismos incluyen tetraglicidilmetaxilendiamina, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, tetraglicidil-p-fenilendiamina, tetraglicidildiaminodifenilmetano, diglicidilanilina, γ -caprolactona, γ -glicidoxietiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrifenoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropildietilettoxisilano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, N,N'-dimetilpropilurea y N-metil-pirrolidona.

(Etapa de desolvatación)

La etapa de desolvatación es una etapa de eliminación de un disolvente de una disolución que contiene un polímero. Como método para la eliminación de un disolvente, que no está particularmente limitado, se mencionan un método de eliminación con vapor y un método de desolvatación directa.

La cantidad restante del disolvente en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) obtenido en la etapa de desolvatación es preferentemente 2% en masa o menor, más preferentemente 0,5% en masa o menor, preferentemente aún 0,2% en masa o menor, más preferentemente aún 0,05% en masa o menor, y todavía preferentemente aún 0,01% en masa o menor. En contraste, el límite inferior de la cantidad restante del disolvente

en el polímero no está particularmente limitado; sin embargo, cuanto menor sea la cantidad restante de disolvente, más preferible será. La cantidad restante del disolvente es preferentemente aún 0% en masa; sin embargo, la cantidad restante del disolvente por lo general está dentro del intervalo de 0,01% en masa o mayor y 0,1% en masa desde un punto de vista económico en el momento de la desolvatación.

Debido a la resistencia al deterioro por calor y la supresión de la gelificación de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), se añade preferentemente un antioxidante. Ejemplos del antioxidante incluyen, pero no se limitan particularmente a, un antioxidante fenólico, tal como un depurador de radicales; un antioxidante basado en fósforo tal como un desintegrador de peróxido y un antioxidante basado en azufre. Se puede usar un antioxidante que tenga ambas funciones. Éstos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. De éstos, un antioxidante fenólico se añade preferentemente debido a la resistencia al deterioro por calor y la supresión de la gelificación de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1).

Además de los anteriores, debido a la protección del color y mejora de la resistencia mecánica de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), puede llevarse a cabo antes de la etapa de desolvatación una etapa de descalcificación para la eliminación de metales en el polímero y una etapa de neutralización para controlar el pH del polímero, por ejemplo añadiendo un ácido o gas de dióxido de carbono.

<Agente de pegajosidad (b)>

Ejemplos del agente de pegajosidad (b) a usar en la presente forma de realización incluyen, pero no se limitan particularmente a, un derivado de colofonia (que incluyen resina de aceite de tung), taloil, derivados de taloil, resinas de ésteres de colofonia, resinas de terpeno naturales y sintéticas, resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas mixtas de hidrocarburos alifáticos-aromáticos, resinas de cumarina-indeno, resinas de fenol, resinas p-terc-butilfenol-acetileno, resinas de fenol-formaldehído, resinas de xileno-formaldehído, oligómeros de monoolefinas, oligómeros de diolefinas, resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas de hidrocarburos cicloalifáticos, resinas de hidrocarburos hidrogenados, resinas de hidrocarburos, resinas de aceite de tung hidrogenado, resinas de aceite hidrogenado y ésteres de una resina de aceite hidrogenado y un alcohol monofuncional o multifuncional. Éstos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Debido a la elevada adherencia, elevada fuerza de adherencia, elevada capacidad de retención, elevada capacidad de recubrimiento y eficiencia económica, resulta más preferido que esté contenido un agente de adherencia basado en hidrocarburo alifático. El contenido de un componente aromático no hidrogenado que el agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático puede contener es preferentemente 20% en masa o menor, más preferentemente 12% en masa o menor, y preferentemente aún 8% en masa o menor.

El "agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático" se refiere a un agente de pegajosidad que tiene un contenido de grupos de hidrocarburo alifático de preferentemente 50% en masa o mayor, más preferentemente 70% en masa o mayor, preferentemente aún 80% en masa o mayor, más preferentemente aún 88% en masa o mayor, y todavía preferentemente aún 95% en masa o mayor. Si el contenido del grupo de hidrocarburo alifático está comprendido en el intervalo anterior, la adherencia, fuerza de adherencia, capacidad de retención, capacidad de recubrimiento y eficiencia económica tienden a mejorar aún más.

Ejemplos de productos disponibles comercialmente del agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático incluyen, pero no se limitan particularmente a, SCOREZ 1202, 1304, 1401 (fabricado por Tonex Co., Ltd.), Wing tack 95 (fabricado por Good Year), Quinton A100, B170, M100, R100 (fabricado por ZEON CORPORATION), Pico tack 95, Picopale 100 (fabricado por Rika Hercules Co.) y Hilets T100X, G100X (fabricado por Mitsui Petrochemical Co., Ltd).

Un agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático puede producirse a partir de un monómero que tenga un grupo alifático y un grupo insaturado polimerizable. Los ejemplos del monómero que se deben utilizar incluyen, pero no se limitan particularmente a, terpenos naturales y sintéticos que tienen un grupo ciclopentilo o ciclohexilo de C5 o C6.

Además, se puede usar un agente de pegajosidad aromático. El "agente de pegajosidad aromático" se refiere a un agente de pegajosidad que tiene un contenido de grupos de hidrocarburo aromático de preferentemente 50% en masa o mayor, más preferentemente 70% en masa o mayor, preferentemente aún 80% en masa o mayor, más preferentemente aún 88% en masa o mayor, y todavía preferentemente aún 95% en masa o mayor. El agente de pegajosidad aromático puede ser usado en combinación con un agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático con el fin de obtener elevada adherencia de bola, elevada fuerza de adherencia, elevada capacidad de retención, elevada capacidad de recubrimiento y elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta.

El agente de pegajosidad aromático puede ser producido a partir de monómeros que tengan un grupo aromático y un grupo insaturado polimerizable, respectivamente. Los ejemplos de los monómeros que se pueden usar incluyen, pero no se limitan particularmente a, monómero de estireno, α -metilestireno, viniltolueno, metoxiestireno,

terc-butilestireno, cloroestireno e indeno (incluyendo metilindeno).

Ejemplos de otros monómeros que pueden ser usados incluyen, pero no se limitan particularmente a, 1,3-butadieno, cis-1,3-pentadieno, trans-1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-metil-2-buteno, ciclopentadieno, dicitlopentadieno, terpeno, y una resina de terpeno fenólica.

El agente de pegajosidad (b) a usar en la presente forma de realización contiene preferentemente un agente de pegajosidad que tiene un punto de reblandecimiento de 87°C o mayor, debido a la fuerza de adherencia, capacidad de retención y elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta. El punto de reblandecimiento de un agente de pegajosidad es más preferentemente 91°C o mayor, preferentemente aún 95°C o mayor, y más preferentemente aún 100°C o mayor. El límite superior del punto de reblandecimiento del agente de pegajosidad, que no está particularmente limitado, es preferentemente 145°C o menor. El punto de reblandecimiento es un valor medido según JISK2207 (método de anillo y bola).

En el caso en el que, por ejemplo, se requiera particularmente adhesión elevada, cambio dependiente del tiempo de la fuerza de adhesión o rendimiento de fluencia, en la composición adhesiva están contenidos más preferentemente 20 a 75% en masa de un agente de pegajosidad (b) que tenga afinidad por un bloque de fase no cristalina (por lo general, un bloque intermedio) de un copolímero en bloque (a) que se puede usar en la composición adhesiva de la presente forma de realización y 3 a 30% en masa de un agente de pegajosidad (b) que tenga afinidad por un bloque de fase cristalina (por lo general, el bloque exterior) del polímero de bloques.

Como el agente de pegajosidad (b) que tiene afinidad por un bloque de fase cristalina de un copolímero en bloque, que no está particularmente limitado, es preferible un agente de pegajosidad que tiene un bloque de extremo. Ejemplos de tal agente de pegajosidad (b) incluyen, pero no se limitan particularmente a, resinas que tienen principalmente un grupo aromático, tal como un homopolímero o un copolímero que contiene por ejemplo, viniltolueno, estireno, α -metilestireno, cumarona o indeno. De éstos, son preferibles Kristalex y Plastolyn (nombres comerciales, fabricados por Eastman Chemical Company) que tiene α -metilestireno. El contenido del agente de pegajosidad (b) que tiene afinidad por un bloque de fase cristalina de un copolímero en bloque es preferentemente 3 a 30% en masa, más preferentemente 5 a 20% en masa y preferentemente aún 6 a 12% en masa, basado en la cantidad total de una composición adhesiva.

En el caso en el que se requiera por ejemplo elevada adhesión inicial, elevada humectabilidad, baja viscosidad de fundido o elevada capacidad de recubrimiento de una composición adhesiva, se usa preferentemente una resina de petróleo que tiene un contenido de aromáticos de 3 a 12% en masa, y se usa más preferentemente una resina de petróleo que tiene un contenido de aromáticos de 3 a 12% en masa e hidrogenada, como el agente de pegajosidad (b). En este caso, el contenido de aromáticos del agente de pegajosidad (b) es preferentemente 3 a 12% en masa, y más preferentemente 4 a 10% en masa.

El contenido del agente de pegajosidad (b) en la composición adhesiva de la presente forma de realización es 60 partes en masa o mayor y 240 partes en masa o menor, preferentemente 110 partes en masa o mayor y 230 partes en masa o menor, más preferentemente 135 partes en masa o mayor y 200 partes en masa o menor, preferentemente aún 140 partes en masa o mayor y 185 partes en masa o menor, y más preferentemente aún 155 partes en masa o mayor y 180 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a). Si el contenido del agente de pegajosidad (b) está dentro del intervalo anterior, la adherencia, fuerza de adherencia, capacidad de retención, capacidad de recubrimiento, solidez de color, y elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta tienden a mejorar aún más.

Debe apreciarse que, en el caso en el que se añada un polímero (descrito a continuación) que no sea el copolímero en bloque (a) en la presente forma de realización, el contenido de agente de pegajosidad (b) se especifica como de 60 partes en masa o mayor y 240 partes en masa o menor, basado en el contenido total (100 partes en masa) del polímero excepto el copolímero en bloque (a) a usar en la presente forma de realización y el copolímero en bloque (a).

<Aceite (c)>

Ejemplos del aceite (c) a usar en la presente forma de realización incluyen, pero no se limitan particularmente a, un aceite parafínico que contiene un hidrocarburo parafínico como componente principal, un aceite nafténico que contiene un hidrocarburo nafténico como componente principal, y un aceite aromático que contiene un hidrocarburo aromático como componente principal. De éstos, es preferible un aceite incoloro y sustancialmente inodoro.

El aceite (c) se puede usar solo o en combinación de dos o más.

Los ejemplos del aceite parafínico incluyen, pero no se limitan particularmente a, Diana Process Oil PW-32, PW-90, PW-150, PS-430 (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Syntack PA-95, PA-100, PA-140 (fabricado por KOBE OIL CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), JOMO PROCESS P200, P300, P500, 750 (fabricado por Japan Energy

Corporation), SUNPAR-110, 115, 120, 130, 150, 2100, 2280 (fabricado por JAPAN SUN OIL COMPANY.LTD.) y Fukkol process P-100, P-200, P-300, P-400, P-500 (fabricado por FUJI KOSAN CO., LTD.).

5 Los ejemplos del aceite nafténico incluyen, pero no se limitan particularmente a, Diana Process Oil NP-24, NR-26, NR-68, NS-90S, NS-100, NM-280 (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Syntack N-40, N-60, N-70, N-75, N-80 (fabricado por KOBE OIL CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), Shell Flex 371JY (fabricado por Shell Japan), JOMO Process R25, R50, R200, R1000 (fabricado por Japan Energy Corporation), SUNTHENE oil 310, 410, 415, 420, 430, 450, 380, 480, 3125, 4130, 4240 (fabricado por JAPAN SUN OIL COMPANY.LTD), Fukkol New FLEX 1060W, 1060E, 1150W, 1150E, 1400W, 1400E, 2040E, 2050N (fabricado por FUJI KOSAN CO., LTD.) y Petlex process oil
10 PN-3, PN-3M, PN-3N-H (fabricado por Yamabun-yuka Co., Ltd.).

15 Los ejemplos del aceite aromático incluyen, pero no se limitan particularmente a, Diana Process Oil AC-12, AC-640, AH-16, AH-24, AH-58 (fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Syntack HA-10, HA-15, HA-30, HA-35 (fabricado por KOBE OIL CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), COSMO Process 40, 40A, 40C, 200A, 100, 1000 (fabricado por COSMO OIL LUBRICANTS Co., Ltd.), JOMO PROCESS X50, X100E, X140 (fabricado por Japan Energy Corporation), JSO Aroma 790, Nitoplane 720L (fabricado por JAPAN SUN OIL COMPANY), Fukkol Aromax1, 3, 5, EXP1 (fabricado por FUJI KOSAN CO., LTD.), y Petlex process oil LPO-R, LPO-V, PF-2 (fabricado por Yamabun-yuka Co., Ltd.).

20 Debido al equilibrio entre la elevada capacidad de retención, fuerza de adherencia, resistencia al depósito de adhesivo y una elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta adhesiva, el contenido del aceite (c) a usar en la presente forma de realización es 10 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor, y preferentemente de 10 partes en masa o mayor y 55 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a).

25 Debido a la elevada adherencia de bola, capacidad de recubrimiento, tiempo de mezcla corto para preparar una composición, el contenido del aceite (c) a usar en la presente forma de realización es preferentemente 62 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor, más preferentemente 70 partes en masa o mayor y 130 partes en masa o menor, y preferentemente aún 80 partes en masa o mayor y 120 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a).

30 Debe apreciarse que, en el caso en el que se añada un polímero (descrito a continuación) que no sea el copolímero en bloque (a) que se usará en la presente forma de realización, el contenido de aceite (c) es 10 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor, basado en el contenido total (100 partes en masa) del polímero que no es el copolímero en bloque (a) que se usará en la presente forma de realización y el copolímero en bloque (a).

<Composición adhesiva>

40 Según un aspecto de la presente forma de realización, cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c) en la composición adhesiva, es 0,7 o mayor y menor que 1,8, la relación (T/O), que es la relación del contenido (T) de agente de pegajosidad (b) al contenido (O) del aceite (c), es 1,0 o mayor y 4,0 o menor, preferentemente 1,5 o mayor y 3,5 o menor, más preferentemente 1,7 o mayor y 3,0 o menor, y preferentemente aún 1,9 o mayor y 2,5 o menor. Además, en el aspecto, la relación (P/O) es preferentemente 0,8 o mayor y 1,7 o menor, más preferentemente 0,9 o mayor y 1,6 o menor, preferentemente aún 1,0 o mayor y 1,5 o menor, y más preferentemente aún 1,1 o mayor y 1,5 o menor. En el aspecto, si la relación (P/O) y la relación (T/O) satisfacen las relaciones antes mencionadas, el equilibrio entre la adherencia, fuerza de adherencia, capacidad de retención, resistencia a la coloración y elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta es excelente. En particular, si la relación (T/O) es 1,5 o mayor y 3,5 o menor, la adherencia tiende a mejorar aún más. En el aspecto, si la relación (P/O) es 0,8 o mayor y 1,7 o menor, la adherencia tiende a mejorar aún más.

55 Si la relación (P/O) es 0,7 o mayor y menor que 1,8, debido a la adherencia, fuerza de adherencia o capacidad de retención, el contenido de aceite (c) es preferentemente 62 partes en masa o mayor y 140 partes en masa o menor, más preferentemente 65 partes en masa o mayor y 125 partes en masa o menor, y preferentemente aún 80 partes en masa o mayor y 110 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a). En el aspecto, 50% en masa o mayor de aceite (c) está constituido preferentemente de aceite parafínico.

60 Según otro aspecto de la presente forma de realización, cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c) en la composición adhesiva, es 1,8 o mayor y 6,0 o menor, la relación (T/O), que es la relación del contenido (T) de agente de pegajosidad (b) al contenido (O) del aceite (c), es 2,1 o mayor y 8,2 o menor, preferentemente 2,5 o mayor y 7,5 o menor, más preferentemente 2,8 o mayor y 6,0 o menor, preferentemente aún 3,2 o mayor y 5,5 o menor, y más preferentemente aún 3,5 o mayor y 5,2 o menor. También, en el aspecto, la relación (P/O) es preferentemente 1,8 o mayor y 4,8 o menor, más preferentemente 1,8 o mayor y 3,5 o menor, preferentemente aún 1,8 o mayor y 3,2 o menor, y más preferentemente aún 1,9 o mayor y 3,0 o menor. En el aspecto, si la relación (P/O) y la relación (T/O) satisfacen la relación antes mencionada, el equilibrio entre la adherencia, fuerza de adherencia, capacidad de retención,

resistencia a la coloración y elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta es excelente. En particular, si la relación (T/O) es 2,5 o mayor y 7,5 o menor, la capacidad de retención y fuerza de adherencia tienden a mejorar aún más. En el aspecto, si la relación (P/O) es 1,8 o mayor y 4,8 o menor, la capacidad de retención y fuerza de adherencia tienden a mejorar aún más.

Cuando la relación (P/O) es 1,8 o mayor y 6,0 o menor, debido a la adherencia, fuerza de adherencia o capacidad de retención, el contenido del aceite (c) es preferentemente 10 partes en masa o mayor y 55 partes en masa o menor, más preferentemente 15 partes en masa o mayor y 50 partes en masa o menor, preferentemente aún 21 partes en masa o mayor y 45 partes en masa o menor, y más preferentemente aún 25 partes en masa o mayor y 40 partes en masa o menor, basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a). En el aspecto, 50% en masa o mayor del aceite (c) está constituido preferentemente de aceite nafténico.

La viscosidad de fundido de la composición adhesiva de la presente forma de realización a 180°C es preferentemente de 1000 mPa·s o mayor y 100000 mPa·s o menor.

En particular, según un aspecto de la presente forma de realización, la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c) en la composición adhesiva, es 0,7 o mayor y menor que 1,8, la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es preferentemente 1000 mPa·s o mayor, más preferentemente 1200 mPa·s o mayor, y preferentemente 1500 mPa·s o mayor. En el aspecto, si la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es 1000 mPa·s o mayor, la adherencia de bola, capacidad de retención y capacidad de recubrimiento a 160°C tienden a mejorar aún más. Según un aspecto de la presente forma de realización, cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c) en la composición adhesiva, es 0,7 o mayor y menor que 1,8, la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es preferentemente 100000 mPa·s o menor, más preferentemente 10000 mPa·s o menor, y preferentemente aún 8000 mPa·s o menor. En el aspecto, si la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es 100000 mPa·s o menor, la adherencia de bola y capacidad de recubrimiento a 150°C tienden a mejorar aún más.

Según otro aspecto de la presente forma de realización, cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c) en la composición adhesiva, es 1,8 o mayor y 6,0 o menor, la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es preferentemente 1000 mPa·s o mayor, más preferentemente 4000 mPa·s o mayor, preferentemente aún 8000 mPa·s o mayor, más preferentemente aún 10000 mPa·s o mayor, y todavía preferentemente aún 15000 mPa·s o mayor. En el aspecto, si la viscosidad de fundido a 180°C es 1000 mPa·s o mayor, la fuerza de adherencia y capacidad de retención tienden a mejorar aún más. Cuando la relación (P/O), que es la relación del contenido (P) del copolímero en bloque (a) al contenido (O) del aceite (c) en la composición adhesiva, es 1,8 o mayor y 6,0 o menor, la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es preferentemente 100000 mPa·s o menor, más preferentemente 90000 mPa·s o menor, preferentemente aún 50000 mPa·s o menor, y más preferentemente aún 40000 mPa·s o menor. En el aspecto, si la viscosidad de fundido de la composición adhesiva a 180°C es 100000 mPa·s o menor, tienden a mejorar aún más la adherencia de bola, fuerza de adherencia, capacidad de recubrimiento, solidez de color y resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta.

Debe apreciarse que la viscosidad de fundido a 180°C se puede medir mediante el método descrito en los ejemplos (descritos a continuación).

El módulo de rigidez en almacenamiento G' ($G'(0^\circ\text{C})$) (condición de medida: 1 Hz) a 0°C en la composición adhesiva de la presente forma de realización es preferentemente 2×10^6 Pa o menor, más preferentemente $1,0 \times 10^6$ Pa o menor, preferentemente aún $0,7 \times 10^6$ Pa o menor y lo más preferible $0,25 \times 10^6$ Pa o menor. Si el módulo de rigidez en almacenamiento G' es 2×10^6 Pa o menor, tienden a mejorar aún más la adherencia de bola, fuerza de adherencia y rendimiento a bajas temperaturas. Nótese que el límite inferior del módulo de rigidez en almacenamiento G' (condición de medida: 1 Hz) de la composición adhesiva, que no está particularmente limitado, es preferentemente 1×10^4 Pa o mayor.

El módulo de rigidez en almacenamiento G' tiende a aumentar con un incremento del valor P/O y a disminuir con un incremento del valor T/O dentro de los intervalos de las relaciones P/S y T/O especificadas en la presente solicitud. El módulo de rigidez en almacenamiento G' tiende a aumentar cuando el punto de reblandecimiento del agente de pegajosidad (b) es alto, tiende a aumentar con un aumento del contenido de un bloque que comprende principalmente vinilo aromático en el copolímero de bloque, y tiende a aumentar con un incremento de la relación de hidrogenación del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado.

La relación del módulo de rigidez en almacenamiento G' a 0°C ($G'(0^\circ\text{C})$) (condición de medida: 1 Hz) al módulo de rigidez en almacenamiento G' a 30°C ($G'(30^\circ\text{C})$) (condición de medida: 1 Hz) en la composición adhesiva de la presente forma de realización, es decir, la relación $((G'(0^\circ\text{C})))/(G'(30^\circ\text{C}))$, es preferentemente menor que 100, más preferentemente 20 o menor, preferentemente aún 10 o menor, y más preferentemente aún 5 o menor. Si la relación $((G'(0^\circ\text{C})))/(G'(30^\circ\text{C}))$ es menos que 100, tienden a mejorar aún más la adherencia de bola, capacidad de retención y capacidad de recubrimiento. Nótese que el límite inferior de la relación $((G'(0^\circ\text{C})))/(G'(30^\circ\text{C}))$, que no

está particularmente limitado, es preferentemente 1 o mayor.

La relación $((G'(0^\circ\text{C}))/G'(30^\circ\text{C}))$, que varía dependiendo de la estructura del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado y del tipo de agente de pegajosidad, tiende a disminuir con un incremento del valor de P/O dentro de los intervalos de las relaciones P/O y T/O especificadas por la presente solicitud; tiende a aumentar con un incremento del valor de T/O; tiende a aumentar con un aumento del contenido del agente de pegajosidad (b); tiende a disminuir con un aumento del contenido del aceite (c); y tiende a aumentar con un aumento del contenido de vinilo en una unidad de monómero de dieno conjugado antes de la hidrogenación del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado.

Debe apreciarse que el módulo de rigidez en almacenamiento G' se puede medir mediante el método descrito en los ejemplos (descritos a continuación).

<Otros aditivos>

La composición adhesiva de la presente forma de realización puede contener, si es necesario, diversos aditivos tales como un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un estabilizador de oxidación, una carga, una cera, un polímero, excepto el copolímero en bloque (a) que se usará en la presente forma de realización, distinto de un copolímero en bloque (a), un agente de pegajosidad (b) y un aceite (c).

Los ejemplos del antioxidante incluyen, pero no se limitan particularmente a, un antioxidante fenólico, un antioxidante basado en azufre y un antioxidante basado en fósforo.

Los ejemplos del absorbente de ultravioleta incluyen, pero no se limitan particularmente a, un absorbente de ultravioleta basado en benzotriazol y un absorbente de ultravioleta basado en benzofenona.

Los ejemplos de la carga incluyen, pero no se limitan particularmente a, mica, carbonato de calcio, caolín, talco, tierra de diatomeas, una resina de urea, perlas de estireno, arcilla calcinada, y almidón. La forma de estas cargas es preferentemente esférica.

Los ejemplos de la cera incluyen, pero no se limitan particularmente a, cera de parafina, cera microcristalina y una cera de polietileno de bajo peso molecular.

Los ejemplos del polímero, excepto el copolímero en bloque a usar en la presente forma de realización, incluyen, pero no se limitan particularmente a, elastómeros de olefina tales como un caucho natural, un caucho de poliisopreno, un caucho de polibutadieno, un caucho de estireno-butadieno, y un copolímero de etileno-propileno; un caucho de cloropreno, un caucho acrílico y un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Estos pueden ser un líquido y un sólido a temperatura ambiente.

Si se requiere por ejemplo elevada capacidad de recubrimiento a bajas temperaturas (baja viscosidad), rendimiento de fluencia (cuanto menor sea el valor, mejor), elevada resistencia o alto alargamiento, puede usarse un ionómero dentro del intervalo de 5% en masa o menor.

Con el fin de obtener, por ejemplo, estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas, alto alargamiento, o reducir la cantidad de agente de pegajosidad en una composición (preferentemente 55% en masa o menor, más preferentemente 45% en masa o menor de la composición adhesiva), preferentemente está contenido un copolímero que usa α -olefina o un homopolímero de propileno. Los puntos de fusión (condiciones: medida DSC, 5°C/minuto) de estos polímeros son preferentemente 110°C o menor, más preferentemente 100°C o menor, y preferentemente aún 60°C a 90°C. Estos polímeros pueden ser resinas o elastómeros.

Además, si, por ejemplo, se requiere alargamiento, se usa preferentemente en combinación un elastómero olefínico. Como el elastómero olefínico, que no está particularmente limitado, es preferible por lo menos un elastómero olefínico que tenga Tg de -10°C o menor. Es más preferible un elastómero olefínico que tiene un bloque debido al rendimiento de fluencia.

En el caso en el que por ejemplo, se requiera particularmente lisura de la superficie de una composición adhesiva, se puede usar un componente de cera dentro del intervalo de 20% en masa o menor, basado en la cantidad total de la composición adhesiva.

Cuando se requiere una baja viscosidad de fundido a 130°C o menor, es preferible que por lo menos un tipo de cera seleccionado de cera de parafina, cera microcristalina y cera de Fischer-Tropsch que tiene un punto de fusión de 50°C a 110°C esté contenido en una cantidad de 2 a 10% en masa. El contenido de cada una de estas ceras es preferentemente 5 a 10% en masa, basado en la cantidad total de la composición adhesiva. El punto de fusión de cada una de estas ceras es preferentemente 65°C o mayor, más preferentemente 70°C o mayor, y preferentemente aún 75°C o mayor. El punto de reblandecimiento del agente de pegajosidad (b) usado en combinación en este caso es preferentemente 70°C o mayor, y más preferentemente 80°C o mayor. En este

momento, el G' (condición de medida: 25°C, 10 rad/s) de la composición adhesiva que se obtendrá en la presente memoria es preferentemente 1 MPa o menor, y además una temperatura de cristalización de la misma es preferentemente 7°C o menor.

- 5 En el caso de reducir el depósito de adhesivo de la composición adhesiva, G' (condición de medida: 25°C, 10 rad/s) de la composición adhesiva es preferentemente 20000 o menor, y más preferentemente 15000 o menor.

<Método para producir una composición adhesiva>

- 10 Como un método para producir la composición adhesiva de la presente forma de realización, que no está particularmente limitado, se menciona un método de producción de añadir componentes individuales en una relación de mezcla predeterminada y mezclar homogéneamente mediante, por ejemplo, una máquina de mezcla conocida o un amasador mientras se calienta.

15 <Usos>

- La composición adhesiva de la presente forma de realización se puede usar preferentemente en diversos tipos de cintas adhesivas/etiquetas, placas delgadas sensibles a la presión, láminas sensibles a la presión, láminas/películas de protección de superficies, adhesivos (adheridos al lado posterior) para la fijación de diferentes molduras de plástico de peso ligero, adhesivos (adheridos al lado posterior) para la fijación de alfombras, adhesivos (adheridos al lado posterior) para la colocación de azulejos, adhesivos y selladores, y usados de forma particularmente preferible en cintas adhesivas sensibles a la presión.

- 20 Los ejemplos de un método de aplicación de la composición adhesiva de la presente forma de realización a un sustrato incluyen, pero no se limitan particularmente a, método de recubrimiento de boquilla en T, un método de recubrimiento con rodillo, un método de recubrimiento con múltiples perlas, y un método de recubrimiento por atomización.

Ejemplos

- 30 A continuación, la presente invención se describirá con mayor detalle mediante ejemplos y ejemplos comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a los mismos.

<Copolímero en bloque (a)>

- 35 <Método para la producción de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1)>

(Catalizador de hidrogenación)

- 40 Un recipiente de reacción purgado con nitrógeno se cargó con ciclohexano seco y purificado (1 l). Al recipiente se añadió dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (100 mmoles) y, a continuación, se añadió una disolución de n-hexano que contiene trimetilaluminio (200 mmoles) mientras se agitaba suficientemente. La mezcla de reacción se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante alrededor de 3 días para obtener un catalizador de hidrogenación.

- 45 (Copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1)

- Un reactor de tanque con una camisa se cargó con una cantidad predeterminada de ciclohexano, y la temperatura interior del reactor se ajustó a 60°C. Después, se suministró n-butil-litio desde el fondo del reactor con el fin de obtener 0,10 partes en masa, basado en la cantidad total (100 partes en masa) de monómeros (cantidad total de un monómero de butadieno y un monómero de estireno a cargar en el reactor). Además, se añadió una disolución ciclohexánica de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina en una cantidad de 0,4 moles, basada en n-butil-litio (1 mol). Después, se suministró durante alrededor de 10 minutos una disolución ciclohexánica (concentración de monómero: 15% en masa) que contiene estireno (15 partes en masa), que era un monómero para su uso en una reacción de polimerización de primera etapa, y la temperatura interior del reactor se ajustó a 60°C. Después de terminar el suministro, la reacción se dejó proceder durante 15 minutos mientras se controla la temperatura interior del reactor a 70°C.

- 60 Posteriormente, se suministró al reactor durante 50 minutos de forma continua a una velocidad constante una disolución ciclohexánica (concentración de monómero: 15% en masa) que contiene butadieno (85 partes en masa), para uso en una reacción de polimerización de segunda etapa, mientras se controla la temperatura interior del reactor para que sea 50°C. Tras terminar el suministro, la reacción se dejó proceder durante 10 minutos mientras se controla la temperatura interior del reactor a 50°C para obtener un copolímero en bloque de poliestireno-polibutadieno.

- 65 Al copolímero en bloque resultante se añadió un agente de acoplamiento, es decir, una mezcla que contiene un

producto modificado (eterificado con diglicidilo) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con epiclorohidrina, y un producto modificado (eterificado con diglicidilo) de un policondensado de fenol-formaldehído con epiclorohidrina en una relación en peso de 1/1, y los polímeros se acoplaron.

5 De esta manera, se obtuvo una disolución polimérica que contiene un poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno (estructura a-1-1) y un poliestireno-bloque-polibutadieno (estructura a-1-2) en una relación en masa = 70% en masa/30% en masa. El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno) y el contenido de un bloque (bloque de poliestireno) que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque obtenido, fueron
10 ambos de 15% en masa. La cantidad de un doble enlace (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado fue de 40% en moles. El peso molecular medio en peso (en adelante denominado "Mw") del copolímero que tiene una estructura a-1-2 fue de 110000, y el peso molecular (Mw) del copolímero acoplado y que tiene una estructura a-1-1 fue de 220000.

15 Después, el polímero de acoplamiento obtenido se hidrogenó por el uso del catalizador de hidrogenación anteriormente mencionado a 80°C para obtener un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado. Tras terminar la reacción, se añadió un estabilizador (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) en una cantidad de 0,25 partes en masa al copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (100 partes en masa) para obtener un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1. La relación de hidrogenación del copolímero en bloque
20 parcialmente hidrogenado P1 fue 58% en moles, y su MFR (200°C, 5 kgf) fue 2,5 g/10 minutos.

La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,0; mientras que la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que
25 comprende principalmente la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,0.

(Copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P2)

30 Una disolución polimérica que contiene el poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno (estructura a-1-1) y el poliestireno-bloque-polibutadieno (estructura a-1-2) en una relación de masa = 70% en masa/30% en masa fue obtenido de la misma manera que en el método para producir copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1, excepto que se cambió la relación de estireno y butadieno. El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno) y el contenido de un bloque (bloque de poliestireno) que comprende principalmente una
35 unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque obtenido fueron ambos de 20% en masa. La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado fue 40% en moles. El Mw del copolímero que tiene una estructura a-1-2 fue 110000, y el Mw del copolímero acoplado y que tiene una estructura a-1-1 fue 220000.

40 Posteriormente, la hidrogenación se realizó de la misma manera que en el método de producción del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1, y se añadió un estabilizador para producir copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P2. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P2 fue 58% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) fue 1,5 g/10 minutos.

45 La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 1,5; mientras que la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente
50 hidrogenado (a-1) fue 1,5.

(Copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P3)

Un polímero se obtuvo de la misma manera que en el método para producir copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1, excepto que se cambió la relación de un monómero de butadieno y un monómero de estireno; una
55 mezcla, que contiene un producto modificado (eterificado con diglicidilo) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con epiclorohidrina y un producto modificado (eterificado con diglicidilo) de un policondensado de fenol-formaldehído con epiclorohidrina en una relación en peso de 1/1, se añadió como agente de acoplamiento; y se cambió la velocidad de acoplamiento de P1.

60 De esta manera, se obtuvo una disolución polimérica que contiene un poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno (estructura a-1-1) y un poliestireno-bloque-polibutadieno (estructura a-1-2) en una relación en masa = 50% en masa/50% en masa. El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno) y el contenido de un bloque (bloque de poliestireno) que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque obtenido fueron
65 ambos 17% en masa. La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado fue 40% en moles. El Mw del copolímero que tiene una estructura a-1-2 fue 120000,

y el Mw del copolímero acoplado y que tiene una estructura a-1-1 fue 240000.

Posteriormente, el polímero de acoplamiento obtenido se hidrogenó mediante el uso del catalizador de hidrogenación anteriormente mencionado a 80°C para obtener un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado. Después de concluir la reacción, se añadió un estabilizador (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) en una cantidad de 0,25 partes en masa al copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (100 partes en masa) para obtener un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P3. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P3 fue 58% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 3,0 g/10 minutos.

La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 3,9; mientras que la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,9.

(Copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P4)

Una disolución polimérica que contiene el poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno (estructura a-1-1) y el poliestireno-bloque-polibutadieno (estructura a-1-2) en una relación en masa = 50% en masa/50% en masa fue obtenida de la misma manera que en el método para producir copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P3, excepto que se cambió la relación de estireno y butadieno. El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno) y el contenido de un bloque (bloque de poliestireno) que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque obtenido, fueron ambos 20% en masa. La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado fue 40% en moles. El Mw del copolímero que tiene una estructura a-1-2 fue 120000, y Mw del copolímero acoplado y que tiene una estructura a-1-1 fue 240000.

Posteriormente, la hidrogenación se realizó de la misma manera que en el método de producción de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1, y se añadió un estabilizador para producir copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P4. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P4 fue 58% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) fue 2,0 g/10 minutos.

La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,5; mientras que la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,5.

(Composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5)

Un reactor de tanque con una camisa se cargó con una cantidad predeterminada de ciclohexano, y la temperatura interior del reactor se ajustó a 60°C. Después, se suministró n-butil-litio desde el fondo del reactor con el fin de obtener 0,11 partes en masa, basado en la cantidad total (100 partes en masa) de monómeros (cantidad total de monómero de butadieno y monómero de estireno a cargar en el reactor). Además, se añadió una disolución ciclohexánica de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina en una cantidad de 0,35 moles, basada en n-butil-litio (1 mol). Después, se suministró durante alrededor de 10 minutos una disolución ciclohexánica (concentración de monómero: 15% en masa) que contiene estireno (15 partes en masa), que era un monómero para uso en una reacción de polimerización de primera etapa, y la temperatura interior del reactor se ajustó a 60°C. Después de concluir el suministro, la reacción se dejó proceder durante 15 minutos mientras se controlaba la temperatura interior del reactor a 70°C.

Posteriormente, se suministró durante 50 minutos de forma continua a una velocidad constante al reactor una disolución ciclohexánica (concentración de monómero: 15% en masa) que contiene butadieno (85 partes en masa), para uso en una reacción de polimerización de segunda etapa, mientras se controlaba la temperatura interior del reactor para que fuese 70°C. Después de concluir el suministro, la reacción se dejó proceder durante 10 minutos mientras se controlaba la temperatura interior del reactor a 70°C para obtener un copolímero en bloque de poliestireno-polibutadieno. En el copolímero en bloque de poliestireno-polibutadieno obtenido, el contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno) y el contenido de un bloque (bloque de poliestireno) que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático fueron ambos 15% en masa, y la cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado fue 35% en moles, y el Mw fue 95000.

El copolímero en bloque de poliestireno-polibutadieno se muestreó parcialmente. Para esto, se añadió un agente de acoplamiento, tetraetoxisilano, en una relación molar de 0,5 basado en el número molar total de n-butil-litio. La mezcla de reacción se sometió a una reacción de acoplamiento durante 20 minutos, y después se terminó la

reacción de acoplamiento. La disolución resultante y una disolución que no fue sometida a una reacción de acoplamiento se mezclaron para obtener una composición. La composición tiene la siguiente composición.

(Composición)

5 Copolímero con una estructura a-1-2

(S-B): 60% en masa, Mw 95000

10 Copolímero con una estructura a-1-1

(S-B)₂-X: 32% en masa, Mw 190000

(S-B)₃-X: 4% en masa, Mw 285000

(S-B)₄-X: 4% en masa, Mw 380000

15 En las fórmulas, S representa un bloque de estireno; B representa un bloque de butadieno; y X representa un resto de un agente de acoplamiento. Lo mismo se aplica a los siguientes.

20 Después, el polímero de acoplamiento obtenido se hidrogenó por el uso del catalizador de hidrogenación anteriormente mencionado a 80°C para obtener un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado. Después de terminar la reacción, se añadió un estabilizador (3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) en una cantidad de 0,25 partes en masa al copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (100 partes en masa) para obtener un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5 fue 45% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 4,5 g/10 minutos.

25 La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 4,0; mientras que la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 4,0.

(Composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P6)

35 Una composición que tiene la siguiente composición se obtuvo efectuando una reacción de polimerización y una reacción de acoplamiento de la misma manera que en el caso de la obtención de una composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5, excepto que se añadió un agente de acoplamiento, es decir, tetracloruro de silicio, en una relación molar de 0,25 basado en el número molar total de n-butil-litio.

(Composición)

40 Copolímero con una estructura a-1-2

(S-B): 60% en masa, Mw 95000

45 Copolímero con una estructura a-1-1

(S-B)₂-X: 3% en masa, Mw 190000

(S-B)₃-X: 0% en masa, Mw 285000

(S-B)₄-X: 37% en masa, Mw 380000

50 El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno): 15% en masa, y el contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático (bloque de poliestireno): 15% en masa.

55 La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado: 35% en moles.

60 El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P6 se obtuvo efectuando una reacción de hidrogenación de la misma manera que en la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P6 fue 45% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 2,5 g/10 minutos.

65 La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 4,0; y la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1)

fue 4,0.

(Composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P7)

5 Una composición que tiene la siguiente composición se obtuvo efectuando una reacción de polimerización y una reacción de acoplamiento de la misma manera que en el caso de la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5, excepto que se cambió la cantidad de copolímero en bloque de poliestireno-polibutadieno muestreado.

10 (Composición)

Copolímero con una estructura a-1-2

(S-B): 40% en masa, Mw 95000

15

Copolímero con una estructura a-1-1

(S-B)₂-X: 48% en masa, Mw 190000

(S-B)₃-X: 6% en masa, Mw 285000

20

(S-B)₄-X: 6% en masa, Mw 380000

El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno): 15% en masa, y el contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático (bloque de poliestireno): 15% en masa.

25

La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado: 35% en moles.

30

El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P7 se obtuvo efectuando una reacción de hidrogenación de la misma manera que en la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5. La relación de hidrogenación del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P7 fue 43% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 3,5 g/10 minutos.

35

La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,7; y la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,7.

40

(Composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P8)

Una composición que tiene la siguiente composición se obtuvo efectuando una reacción de polimerización y una reacción de acoplamiento de la misma manera que en el caso de la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P6, excepto que se cambió la cantidad de copolímero en bloque de poliestireno-polibutadieno muestreado.

45

(Composición)

Copolímero con una estructura a-1-2

(S-B): 40% en masa, Mw 95000

50

Copolímero con una estructura a-1-1

(S-B)₂-X: 5% en masa, Mw 190000

(S-B)₃-X: 0% en masa, Mw 285000

55

(S-B)₄-X: 65% en masa, Mw 380000

60

El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno): 15% en masa, y el contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático (bloque de poliestireno): 15% en masa.

La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado: 35% en moles.

65

El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P8 se obtuvo efectuando una reacción de hidrogenación de la

misma manera que en la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P6. La relación de hidrogenación del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P8 fue 40% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 1,5 g/10 minutos.

5 La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,7; y la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,7.

10

(Composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P9)

Una composición que tiene la siguiente composición se obtuvo efectuando una reacción de polimerización y una reacción de acoplamiento de la misma manera que en el caso de la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5, excepto que se añadió metiltriclorosilano como un agente de acoplamiento, en una relación molar de 0,33 basado en el número molar total de n-butil-litio.

15

(Composición)

20

Copolímero con una estructura a-1-2

(S-B): 40% en masa, Mw 95000

25

Copolímero con una estructura a-1-1

(S-B)₂-X: 3% en masa, Mw 190000

(S-B)₃-X: 57% en masa, Mw 285000

(S-B)₄-X: 0% en masa, Mw 380000

30

El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno): 15% en masa, y el contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático (bloque de poliestireno): 15% en masa.

35

La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado: 35% en moles.

40

El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P9 se obtuvo efectuando una reacción de hidrogenación de la misma manera que en la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P9 fue 45% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 3,5 g/10 minutos.

45

La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,7; y la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 2,7.

(Composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P10)

50

Una composición que tiene la siguiente composición se obtuvo efectuando una reacción de polimerización y una reacción de acoplamiento de la misma manera que en el caso de la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5, excepto que se usó tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano como el agente de acoplamiento.

55

(Composición)

Copolímero con una estructura a-1-2

(S-B): 60% en masa, Mw 95000

60

Copolímero con una estructura a-1-1

(S-B)₂-X: 32% en masa, Mw 190000

(S-B)₃-X: 4% en masa, Mw 285000

65

(S-B)₄-X: 4% en masa, Mw 380000

El contenido de una unidad de monómero vinilaromático (unidad de poliestireno): 15% en masa, y el contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático (bloque de poliestireno): 15% en masa.

- 5 La cantidad de dobles enlaces (contenido de vinilo en butadieno) en una unidad de monómero de dieno conjugado: 35% en moles.

10 El copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P10 se obtuvo efectuando una reacción de hidrogenación de la misma manera que en la composición de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P5. La relación de hidrogenación de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P10 fue 47% en moles, y MFR (200°C, 5 kgf) del mismo fue 4,5 g/10 minutos.

15 La relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de la unidad de monómero vinilaromático) en un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 4,0; y la relación (contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/contenido de bloque que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) fue 4,0.

20 En los siguientes ejemplos, a diferencia de las anteriores composiciones de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado P1 a 10, se usaron los siguientes polímeros.

(SIS)D1161 (nombre comercial, fabricado por Kraton, contenido de bloques de poliestireno: 15% en masa, contenido de dibloques: 19% en masa)

25 (SBS)D1102 (nombre comercial, fabricado por Kraton, contenido de bloques de poliestireno: 29% en masa, contenido de dibloques: 17% en masa)

30 (SEBS)D1161 (nombre comercial, fabricado por Asahi Kasei Corporation, contenido de bloques de poliestireno: 18% en masa, contenido de dibloques: 0% en masa)

(Composición adhesiva)

35 Un copolímero en bloque (a), un agente de pegajosidad (b) y un aceite (c) según la composición mostrada en la Tabla 1 y un antioxidante (1 parte en masa) basado en 100 partes en masa del copolímero en bloque (a) se mezclaron mediante un amasador mientras se calentaba a 150°C para obtener composiciones adhesivas, respectivamente.

<Agente de pegajosidad (b)>

40 (b-1) (agente de pegajosidad basado en hidrocarburo alifático): Quintone R100 (nombre comercial, fabricado por ZEON CORPORATION, un polímero que tiene fracciones de hidrocarburos de C4 a C5: 99% o mayor, punto de reblandecimiento: 96°C)

45 (b-2) (agente de pegajosidad basado en oligómeros de estireno): Piccolastic A75 (nombre comercial, fabricado por Eastman Chemical Company, punto de reblandecimiento: 75°C)

(b-3) (agente de pegajosidad basado en copolímero de α -metilestireno-estireno): Plastolyn 290 (nombre comercial, fabricado por Eastman Chemical Company, punto de reblandecimiento 140°C)

50 <Aceite (c)>

Aceite (c-1) (aceite nafténico): Diana Process Oil NS-90S (nombre comercial, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

55 Aceite (c-2) (aceite parafínico): Diana Process Oil PW-90 (nombre comercial, fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

<Antioxidante>

60 Antioxidante: Irganox 1010 (nombre comercial, fabricado por Ciba Specialty Chemicals)

(Método para fabricar cinta adhesiva sensible a la presión)

65 Una composición adhesiva fundida se enfrió a la temperatura ambiente, se disolvió en tolueno y se aplicó a una película de poliéster de 50 μ m de grosor por un aplicador. Posteriormente, el tolueno se eliminó completamente por evaporación a temperatura ambiente durante 30 minutos, y en un horno de 70°C durante 7 minutos, para preparar

una cinta adhesiva de 50 µm de grosor.

<Método de evaluación>

5 A continuación se describirá un método para especificar las estructuras de los polímeros obtenidos en los Ejemplos 1 a 34 y Ejemplos comparativos 1 a 10 (descritos a continuación), y el método de evaluación de las mismas.

(Contenido de vinilo y relación de hidrogenación)

10 El contenido de vinilo de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado y la relación de hidrogenación de los grupos insaturados de un dieno conjugado se midieron por análisis de espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) en las siguientes condiciones.

15 A la disolución de reacción antes de una reacción de hidrogenación, se le añadió una gran cantidad de metanol para precipitar un copolímero en bloque. Después, el copolímero en bloque se recuperó, se extrajo con acetona, se secó a vacío y se suministró para la medida de RMN 1H como una muestra para medir el contenido de vinilo.

20 A la disolución de reacción después de la reacción de hidrogenación, se le añadió una gran cantidad de metanol para precipitar un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado. Después, el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado se recuperó, se extrajo con acetona, se secó a vacío y se suministró para la medida de RMN 1H como una muestra para medir la relación de hidrogenación del mismo.

Las condiciones de medida de RMN 1H se describen a continuación.

25 (Condiciones de medida)

Instrumento de medida: JNM-LA400 (fabricado por JEOL)

Disolvente: cloroformo deuterado

Muestra de medida: muestra de polímero tomada antes y después de la hidrogenación

30 Concentración de la muestra: 50 mg/ml

Frecuencia de observación: 400 MHz

Referencia del desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)

Retardo del pulso: 2,904 segundos

35 Número de barridos: 64 veces

Anchura del pulso: 45°

Temperatura medida: 26°C

(Contenido de unidad de monómero vinilaromático (estireno))

40 Una cantidad predeterminada de una composición de copolímero en bloque se disolvió en cloroformo. La intensidad del pico de una longitud de onda de absorción (262 nm) debido al componente de compuesto vinilaromático (estireno) de una disolución se midió por espectrofotómetro ultravioleta (UV-2450, fabricado por Shimadzu Corporation). El contenido de la unidad de monómero vinilaromático (estireno) se calculó a partir de la intensidad del pico obtenida en base a una curva de calibración.

45 (Contenido del bloque polimérico que comprende principalmente unidad de monómero vinilaromático)

50 El contenido del bloque polimérico que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático se midió por el método de oxidación de tetróxido de osmio que se describe en I. M. Kolthoff, *et al.*, J. Polym. Sci., 1946, vol. 1, p. 429, usando la siguiente disolución de descomposición del polímero.

(Condición de medida)

55 Muestra de medida: muestra de polímero tomada antes de la hidrogenación

Disolución de descomposición de polímero: disolución que tiene ácido de osmio (0,1 g) disuelto en butanol terciario (125 ml)

<Peso molecular medio en peso (Mw) de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado>

60 El peso molecular medio en peso de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado se obtuvo basado en el peso molecular de un pico en un cromatograma usando una curva de calibración obtenida en base a la medida de poliestireno estándar disponible comercialmente (preparado mediante el uso del peso molecular pico de poliestireno estándar). Como el software de medida, se usó la colección HLC-8320EcoSEC. Como el software de análisis, se usó el análisis HLC-8320.

(Condiciones de medida)

GPC: HLC-8320GPC (fabricado por TOSOH CORPORATION)

Detector: RI

5 Sensibilidad de detección: 3 mV/minuto

Intervalo de muestreo: 600 ms

Columna: 4 columnas de TSKgel super HZM-N (6 mm I.D. × 15 cm) (fabricadas por TOSOH CORPORATION)

Disolvente: THF

Caudal de flujo: 0,6 mm/minuto

10 Concentración: 0,5 mg/ml

Temperatura de la columna: 40°C

Volumen de inyección: 20 µl

15 <Contenido (en masa) de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1) y copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)>

20 Se obtuvo la relación de área de un pico al peso molecular más bajo en base al área del pico total de la curva de elución obtenida mediante la medida mencionada anteriormente, y se especificó como el contenido de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2). Se obtuvo la relación del área de un pico a un peso molecular, que fue mayor que la de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) en base al área pico total de la curva de elución obtenida por la medida mencionada anteriormente, y se especificó como el contenido de un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1). Nótese que la relación de área se obtuvo mediante la separación vertical en un punto de inflexión en la curva entre los picos usando el análisis de HLC-8320 como software de análisis.

25

(Propiedades adhesivas: adherencia de bola, fuerza de adherencia capacidad de retención)

(Adherencia de bola)

30 Una cinta adhesiva de 10 cm de longitud se unió a una superficie inclinada en una placa de vidrio que tiene un ángulo de inclinación de 30 grados con la superficie pegajosa volteada hacia arriba, según J. Dow [Proc. Inst. Rub. Ind., 1105 (1954)]. Desde una posición en la superficie inclinada a una distancia de 10 cm hacia arriba desde el extremo superior de la cinta, se permitió que 32 tipos de bolas de acero inoxidable con un diámetro de 1/32 pulgadas a 1 pulgada rodaran a una velocidad inicial de 0. Se midió el diámetro más grande de la bola que se detuvo en la cinta adhesiva. La adherencia de bola se evaluó basándose en el tamaño (diámetro) de la bola según los siguientes criterios de evaluación. Se dieron puntuaciones de 5, 4, 3, 2, 1 en un orden de elevada evaluación a baja evaluación. Si la puntuación fue 3 o más, la composición adhesiva se puede usar sin un problema práctico.

40

23/32 pulgadas < tamaño de la bola: 5

19/32 pulgadas < tamaño de la bola ≤ 23/32 pulgadas: 4

7/32 pulgadas < tamaño de la bola ≤ 19/32 pulgadas: 3

4/32 pulgadas < tamaño de la bola ≤ 7/32 pulgadas: 2

tamaño de la bola ≤ 4/32 pulgadas: 1

45 (Fuerza de adherencia)

50 Según el método 1 de medida de fuerza de adherencia por peladura de JIS Z0237: un método de medida para determinar la fuerza de adherencia por peladura a 180° contra una placa de ensayo, se unió una muestra de 15 mm de ancho a una placa de acero, y se midió la fuerza de peladura a 180° a una velocidad de peladura de 300 mm/min. La fuerza de adherencia de las composiciones adhesivas se evaluó en base a la fuerza de peladura obtenida según los siguientes criterios. Se dieron puntuaciones de 6, 5, 4, 3, 2, 1 en un orden de elevada evaluación a baja evaluación. Si la puntuación fue 3 o más, la composición adhesiva se puede usar sin un problema práctico.

55

10,0 < fuerza de peladura (N/10 mm): 6

8,0 < fuerza de peladura (N/10 mm) ≤ 10,0: 5

6,5 < fuerza de peladura (N/10 mm) ≤ 8,0: 4

4,0 < fuerza de peladura (N/10 mm) ≤ 6,5: 3

2,5 < fuerza de peladura (N/10 mm) ≤ 4,0: 2

60

fuerza de peladura (N/10 mm) ≤ 2,5: 1

(Capacidad de retención)

65 La capacidad de retención se evaluó uniendo muestras de cinta adhesiva a una placa de acero inoxidable de tal manera que un área de 25 mm x 25 mm estuviera en contacto entre sí, aplicando una carga de 1 kg a 60°C y

mediendo el tiempo hasta que la cinta adhesiva se deslizara hacia abajo. La capacidad de retención de composiciones adhesivas se evaluó en base al tiempo obtenido según los siguientes criterios. Se dieron puntuaciones de 6, 5, 4, 3, 2, 1 en un orden de elevada evaluación a baja evaluación. Si la puntuación fue 3 o más, la composición adhesiva se puede usar sin un problema práctico.

- 5
- 400 < capacidad de retención (minutos): 6
 - 200 < capacidad de retención (minutos) ≤ 400: 5
 - 100 < capacidad de retención (minutos) ≤ 200: 4
 - 75 < capacidad de retención (minutos) ≤ 100: 3
- 10
- 50 < capacidad de retención (minutos) ≤ 75: 2
 - Capacidad de retención (minutos) ≤ 50: 1

Si la composición adhesiva tiene una puntuación de adherencia de bola de 3 o más, una puntuación de fuerza de adherencia de 5 o más, y una puntuación de capacidad de retención de 6 o más, la composición se puede usar preferentemente para una cinta. Si la composición adhesiva tiene una puntuación de adherencia de bola de 5 o más, una puntuación de fuerza de adherencia de 3 o más, y una puntuación de capacidad de retención de 3 o más, la composición se puede usar preferentemente para una etiqueta.

(Capacidad de recubrimiento (160°C))

- 20
- La composición adhesiva fundida se dejó gotear sobre una película de PET que tiene un grosor de 50 µm y se unió sobre una placa caliente calentada a 160°C, y el grosor de la composición adhesiva se controló para que fuese 50 µm mediante el uso de un aplicador calentado a 160°C controlando el espacio entre la placa caliente y el aplicador. La composición adhesiva se aplicó a una velocidad de aproximadamente 100 mm/s, y después de ello, se observó
- 25
- visualmente la falta de uniformidad de la superficie recubierta con la composición adhesiva. La capacidad de recubrimiento de las composiciones adhesivas se evaluó en base al área de la falta de uniformidad sobre el área de recubrimiento y según los siguientes criterios. Se dan puntuaciones de 4, 3, 2, 1 en un orden de puntuación elevada a puntuación baja.
- 30
- 4: Había falta de uniformidad en menos de 3% del área
 - 3: Había falta de uniformidad en 3% del área o más y menos de 10% del área
 - 2: Había falta de uniformidad en 10% del área o más y menos de 40% del área
 - 1: Había falta de uniformidad en 40% del área o más

(Capacidad de recubrimiento (150°C))

- 35
- La composición adhesiva fundida se dejó gotear sobre una película de PET que tiene un grosor de 50 µm y se unió sobre una placa caliente calentada a 150°C, y el grosor de la composición adhesiva se controló para que fuese 50 µm mediante el uso de un aplicador calentado a 150°C controlando el espacio entre la placa caliente y un aplicador. La composición adhesiva se aplicó a una velocidad de aproximadamente 100 mm/s. Después, se observó
- 40
- visualmente la falta de uniformidad de la superficie recubierta de la composición adhesiva. La capacidad de recubrimiento de las composiciones adhesivas se evaluó en base al área de falta de uniformidad sobre el área de recubrimiento y según los siguientes criterios. Se dan puntuaciones de 3, 2, 1 en un orden de puntuación elevada a puntuación baja.
- 45

Criterios de evaluación

- 50
- 3: Había falta de uniformidad en menos de 10% del área
 - 2: Había falta de uniformidad en 10% del área o más y menos de 40% del área
 - 1: Había falta de uniformidad en 40% del área o más

(Resistencia a la coloración durante el procesamiento)

- 55
- Las composiciones adhesivas resultantes se moldearon cada una en forma de lámina y se calentaron en un horno Geer a 150°C durante 300 minutos. Después, el valor b de la lámina obtenida se midió usando un medidor de diferencia de color (ZE-2000, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd.), y se evaluó en base a los siguientes criterios. Se dan puntuaciones de 3, 2, 1 en un orden de puntuación elevada a puntuación baja.

- 60
- valor b ≤ 3: 3
 - 3 < valor b ≤ 6: 2
 - 6 < valor b: 1

(Alta resistencia al escurrimiento desde el borde)

- 65
- Unas cintas adhesivas sensibles a la presión se apilaron para obtener un laminado de 10 capas. A esto, se aplicó

una carga de 30 g/cm² a 25°C, y 3 días más tarde se observó visualmente el escurrimiento desde los bordes. Se dan puntuaciones de 3, 2, 1 en un orden de puntuación elevada a puntuación baja.

- 5 3: Sin escurrimiento
 2: Se observó escurrimiento en menos de 30% del borde
 1: Se observó escurrimiento en 30% o más del borde

(Viscosidad de fusión a 180°C de la composición adhesiva)

- 10 La viscosidad de fundido de las composiciones adhesivas se midió a una temperatura de 180°C mediante un viscosímetro Brookfield (DV-III, fabricado por Brookfield).

(Módulo de rigidez en almacenamiento (G') de la composición adhesiva)

- 15 El espectro viscoelástico dinámico se midió por el siguiente método para obtener un módulo de rigidez en almacenamiento. La medida se realizó usando de un aparato ARES (nombre comercial, fabricado por TA Instrument Japan) en las condiciones de: geometría de tipo de giro (placa paralela de 8 mm), una separación de 2 mm a 1,5 mm, una tensión automática a partir de tensión (tensión inicial) de 0,05% hasta 10%, una frecuencia de 1 Hz, un intervalo de medida de -100°C a 100°C, y una velocidad de aumento de temperatura de 3°C/minuto.

- 20 **<Ejemplos 1 a 34> <Ejemplos 1 a 10 comparativos>**

- 25 Los resultados de la evaluación de las composiciones adhesivas de los ejemplos 1 a 34 y ejemplos 1 a 11 comparativos se muestran en las tablas 1 a 4, respectivamente. A partir de las tablas 1 a 4 siguientes, se ha descubierto que las composiciones adhesivas de la presente invención mantienen un equilibrio entre elevada adherencia de bola, elevada fuerza de adherencia, elevada capacidad de retención, elevada capacidad de recubrimiento, solidez de color, elevada resistencia al escurrimiento desde el borde de un laminado de cinta.

[Tabla 1]

Etiqueta		Ejemplo									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Composición	Contenido (P) de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Tipo de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	P1	P1	P1	P1	P1	P3	P3	P3	P3	P3
	Contenido de agente de pegajosidad (Y)	140	180	165	175	155	200	167	140	225	180
	Tipo de agente de pegajosidad	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1
	Contenido de aceite c-1 (O)	30	35,3	52	40	19	100	67	130	58	58
	Relación (P)/(O)	3,3	2,8	1,9	2,5	5,3	1,00	1,49	0,77	1,72	1,72
	Relación (T)/(O)	4,7	5,1	3,2	4,4	8,2	2,00	2,49	1,08	3,88	3,10
	Viscosidad de fundido	45000	25000	30000	28000	55000	7500	8500	6500	5500	7000
	G' a 0°C	0,5	0,7	0,6	0,7	0,5	0,15	0,16	0,12	0,18	0,17
	G'(0°C)/ G'(30°C)	3	5	4	4	4	2	3	2	20	3
Resultados de la evaluación	Adherencia de bola	3	3	4	3	3	5	5	5	5	5
	Fuerza de adherencia	5	6	5	6	6	4	4	3	4	4
	Capacidad de retención	6	6	6	6	6	4	5	3	4	3
	Capacidad de recubrimiento (160°C)	3	4	4	4	3	3	3	3	4	4
	Capacidad de recubrimiento (150°C)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Solidez de color durante el procesamiento	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3
	Escurecimiento desde el borde	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[Tabla 2]

Etiqueta		Ejemplo Comparativo												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Composición	Contenido (P) de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Tipo de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	P1	P1	P1	P1	P2	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P4
	Contenido de agente de pegajosidad (Y)	145	100	100	250	140	250	200	100	50	200			
	Tipo de agente de pegajosidad	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1
	Contenido de aceite c-1 (O)	15	15	50	100	30	60	160	53	60	160	100	60	100
	Relación (P)/(O)	6,7	6,7	2,0	1,0	3,3	1,67	0,63	1,89	1,67	0,63	1,89	1,67	1,00
Viscosidad y viscoelasticidad	Relación (T)/(O)	9,7	6,7	2,0	2,5	4,7	1,25	1,89	4,17	1,25	1,89	0,83	2,00	
	Viscosidad de fundido	95000	150000	110000	3000	105000	5000	800	120000	180000	180000	180000	950	
	G' a 0°C	2,20	1,20	1,10	1,20	2,30	3,10	0,10	0,20	0,40	0,20	0,40	2,05	
	G'(0°C)/ G'(30°C)	6	5	4	101	5	120	1	1	5	1	5	4	
	Adherencia de bola	2	1	4	5	1	2	2	5	2	2	2	2	
	Fuerza de adherencia	6	4	3	6	5	3	3	3	1	3	1	3	
Resultados de la evaluación	Capacidad de retención	6	6	6	4	6	3	4	3	1	4	4	4	
	Capacidad de recubrimiento (160°C)	1	1	1	4	2	2	2	2	1	2	1	2	
	Capacidad de recubrimiento (150°C)	1	1	1	3	2	3	3	1	1	1	1	2	
	Solidez de color durante el procesamiento	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	
	Escurecimiento desde el borde	3	3	3	1	3	2	1	3	3	2	3	3	

[Tabla 3]

Etiqueta		Ejemplo											
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Composición	Contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (partes en masa)	100	70	70	70	100	100	100	100	100	70	100	100
	Tipo de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P5	P6	P7	P8	P9	P10
	Contenido de SIS (partes en masa)		30								30		
	Contenido de SBS (partes en masa)			30									
	Contenido de SEBS (partes en masa)				30								
	Contenido de agente de pegajosidad b-1 (partes en masa)	140	140	140	140	100	100	100	100	100	100	100	100
	Contenido de agente de pegajosidad b-2 (partes en masa)					40	20	20	20	20	20	20	20
	Contenido de agente de pegajosidad b-3 (partes en masa)						20	20	20	20	20	20	20
	Contenido de agente de reblandecimiento c-1 (partes en masa)	20	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	Contenido de agente de reblandecimiento c-2 (partes en masa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Viscosidad y viscoelasticidad	Relación (P)/(O)	3,3	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Relación (T)/(O)	4,7	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	Viscosidad de fundido (mPa·s)	35000	32000	35000	35000	30000	29000	28000	30000	35000	35000	28000	50000
	G' 0°C	0,52	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	G'(0°C)/G'(30°C)	4	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3	3
	Adherencia de bola	3	3	3	3	3	3	4	4	3	3	3	4
	Fuerza de adherencia	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
	Capacidad de retención	6	5	6	6	6	6	5	6	6	6	6	6
	Capacidad de recubrimiento (160°C)	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3	4	3
	Capacidad de recubrimiento (150°C)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Resultados de la evaluación	Solidez de color durante el procesamiento	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2
	Escurecimiento desde el borde	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[Tabla 4]

Etiqueta		Ejemplo												
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
Composición	Contenido de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	100	70	70	70	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Tipo de copolímero en bloque parcialmente hidrogenado	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P3	P5	P6	P7	P8	P9	
	Contenido de SIS		30									30		
	Contenido de SBS			30										
	Contenido de SEBS				30									
	Contenido de agente de pegajosidad b-1	100	100	100	100	80	80	80	80	80	80	80	80	
	Contenido de agente de pegajosidad b-2					20	10	10	10	10	10	10	10	
	Contenido de agente de pegajosidad b-3						10	10	10	10	10	10	10	
	Contenido de agente de reblandecimiento c-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	Contenido de agente de reblandecimiento c-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	Relación (P)/(O)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	Relación (T)/(O)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	Viscosidad y viscoelasticidad	20000	19000	21000	21000	19000	18000	16000	18000	20000	20000	18000	25000	
	G' a 0°C	0,2	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
	G'(0°C)/G'(30°C)	1,5	1,5	1,7	2	2	1,5	1,6	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4	
Adherencia de bola	5	5	5	5	5	5	6	6	5	5	5	6		
Fuerza de adherencia	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
Capacidad de retención	4	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4	5		
Capacidad de recubrimiento (160°C)	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3	4	3		
Capacidad de recubrimiento (150°C)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
Solidez de color durante el procesamiento	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
Escurreamiento desde el borde	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		

Aplicabilidad industrial

5 La composición adhesiva de la presente invención presenta una aplicabilidad industrial como diversos tipos de cintas/etiquetas adhesivas, placas delgadas sensibles a la presión, láminas adhesivas sensibles a la presión, láminas/películas de protección de superficies, adhesivos (adheridos al lado posterior) para la fijación de diferentes molduras de plástico de peso ligero, adhesivos (adheridos al lado posterior) para la fijación de alfombras, adhesivos (adheridos al lado posterior) para la colocación de azulejos, adhesivos y selladores.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que comprende un copolímero en bloque (a) que presenta un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, un agente de pegajosidad (b) y un aceite (c), en la que
- 5 el copolímero en bloque (a) comprende un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1);
- el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) presenta una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero de dieno conjugado y comprende
- 10 un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1), que consiste en dos o más bloques que comprenden principalmente la unidad de monómero vinilaromático y uno o más bloques que comprenden principalmente la unidad de monómero de dieno conjugado, y
- 15 un copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2), que consiste en un solo bloque que comprende principalmente la unidad de monómero vinilaromático y un solo bloque que comprende principalmente la unidad de monómero de dieno conjugado;
- 20 en la que un peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) es inferior a un peso molecular medio en peso del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-1);
- en la que una relación de un contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) respecto al contenido de la unidad de monómero vinilaromático en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), (un contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2)/un contenido de la unidad de monómero vinilaromático), es 1,8 a 6,0;
- 25 un contenido de la unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o más y 19% en masa o menos sobre la base de 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1);
- 30 una relación de hidrogenación de los dobles enlaces contenidos en la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 15% en moles o más y menos de 80% en moles, sobre la base de un total (cantidad) de dobles enlaces antes de la hidrogenación;
- 35 cuando una relación (P/O), que es una relación de un contenido (P) del copolímero en bloque (a) respecto a un contenido (O) del aceite (c), es 0,7 o más y menos de 1,8, una relación (T/O), que es una relación de un contenido (T) del agente de pegajosidad (b) respecto a un contenido (O) del aceite (c), es 1,0 o más y 4,0 o menos;
- 40 cuando la relación (P/O), que es una relación de un contenido (P) del copolímero en bloque (a) respecto a un contenido (O) del aceite (c), es 1,8 o más y 6,0 o menos, la relación (T/O), que es una relación de un contenido (T) del agente de pegajosidad (b) respecto a un contenido (O) del aceite (c), es 2,1 o más y 8,2 o menos;
- 45 un contenido del agente de pegajosidad (b) es 60 partes en masa o más y 240 partes en masa o menos sobre la base de 100 partes en masa del copolímero en bloque (a); y
- un contenido del aceite (c) es 10 partes en masa o más y 140 partes en masa o menos sobre la base de 100 partes en masa del copolímero en bloque (a).
2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que
- 50 el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) comprende un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, y
- 55 un contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático es 10% en masa o más y 19% en masa o menos sobre la base de 100% en masa del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1).
3. Composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, en la que la relación (P/O), que es una relación de un contenido (P) del copolímero en bloque (a) respecto a un contenido (O) del aceite (c), es 1,8 o más y 6,0 o menos.
- 60 4. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido del aceite (c) es 10 partes en masa o más y 55 partes en masa o menos.
- 65 5. Composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, en la que la relación (P/O), que es una relación de un contenido (P) del copolímero en bloque (a) respecto a un contenido (O) del aceite (c), es 0,7 o más y menos de 1,8.

6. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5, en la que el contenido del aceite (c) es 62 partes en masa o más y 140 partes en masa o menos.
- 5 7. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que
- la relación de hidrogenación de los dobles enlaces contenidos en la unidad de monómero de dieno conjugado en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 31% en moles o más y 70% en moles o menos sobre la base del total (cantidad) de dobles enlaces antes de la hidrogenación.
- 10 8. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que una relación de un contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) respecto a un contenido de un bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático, ((un contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2))/(un contenido del bloque que comprende principalmente una unidad de monómero vinilaromático)), en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1), es 1,8 a 7,0.
- 15 9. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el contenido del copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1-2) en el copolímero en bloque parcialmente hidrogenado (a-1) es 10 a 80% en masa.
- 20 10. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el agente de pegajosidad (b) comprende un agente de pegajosidad a base de alifático.
11. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el agente de pegajosidad (b) comprende un agente de pegajosidad que presenta un punto de reblandecimiento de 87°C o más.
- 25 12. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que presenta una viscosidad de fundido a 180°C de 1.000 mPa·s o más y 100.000 mPa·s o menos.
- 30 13. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que presenta un módulo de rigidez de almacenamiento G' ($G'(0^\circ\text{C})$) a 0°C (condición de medida: 1 Hz) que es 2×10^6 Pa o menos.
14. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que una relación de un módulo de rigidez de almacenamiento G' a 0°C ($G'(0^\circ\text{C})$) (condición de medida: 1 Hz) respecto a un módulo de rigidez de almacenamiento G' a 30°C ($G'(30^\circ\text{C})$) (condición de medida: 1 Hz), (($G'(0^\circ\text{C})$)/($G'(30^\circ\text{C})$)), es menos de 100.
- 35 15. Composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el copolímero en bloque (a) presenta por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo amida, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano.
- 40 16. Cinta adhesiva sensible a la presión que presenta la composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.