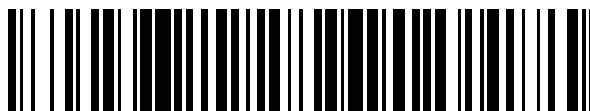


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 441**

51 Int. Cl.:

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 297/02 (2006.01)

C09J 7/22 (2008.01)

C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2014 PCT/JP2014/077777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15060224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2014 E 14856492 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3061798**

54 Título: **Composición adhesiva termofusible**

30 Prioridad:

25.10.2013 JP 2013222489

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

31.07.2019

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**NAKADA, KANAYO;
KAWAHARA, MOE y
MORISHITA, YOSHIHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 721 441 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 termofusible

La presente invención se refiere a una composición adhesiva adecuada para un adhesivo termofusible.

5 Los productos adhesivos, tales como láminas adhesivas, películas adhesivas y cintas adhesivas, se usan en una amplia variedad de aplicaciones. Como adhesivos de una capa adhesiva de los productos adhesivos, se han usado frecuentemente de forma convencional adhesivos de tipo solución en que se disuelve un caucho o un polímero acrílico en un disolvente. Recientemente, desde puntos de vista tales como la reducción de la cantidad de emisión de COV y la necesidad de mejorar la practicidad en el sitio de producción de adhesivo, se ha estudiado reemplazar estos adhesivos de tipo solución por adhesivos termofusibles. La bibliografía de patente 1, por ejemplo, estudia adhesivos termofusibles en que se usa un copolímero de bloque acrílico como material básico. La bibliografía de patente 2 estudia artículos que tienen una capa adhesiva termofusible que contiene un copolímero de bloque acrílico. La bibliografía de patente 3 estudia adhesivos que contienen un copolímero de bloque acrílico ramificado y son utilizables también como adhesivos termofusibles. La bibliografía de patente 4 estudia adhesivos termofusibles reactivos que contienen un copolímero de bloque acrílico que están centrados, por ejemplo, en tener propiedades mejoradas.

15 Cuando un producto adhesivo (p. ej., lámina adhesiva, película adhesiva) que tiene una capa adhesiva termofusible se adhiere a un adherente, el producto adhesivo en algunos casos necesita ser fácilmente readherente, por ejemplo para colocar exactamente. Para hacer el producto adhesivo fácilmente readherente, sería necesario que la capa adhesiva tuviera una baja adherencia. Y, sin embargo, en un adhesivo termofusible que contiene un polímero acrílico, la capa adhesiva que tiene una baja adherencia tendría una fuerza adhesiva insuficiente a un adherente. Por tanto, ha sido difícil conseguir tanto una baja adherencia como una alta fuerza adhesiva. En cambio, cuando se transportan láminas adhesivas (película) al lugar en que se usarán, ha sido común enrollar la lámina (película) alrededor de un rodillo y transportar la lámina enrollada (película) con vistas a facilitar el transporte. En ese momento, se proporciona una capa de película protectora sobre la capa adhesiva dispuesta sobre el material básico, pero será un desecho una vez se use el producto adhesivo. Si fuera posible transportar la lámina adhesiva enrollada (película) sin capas de película protectora, esto sería deseable. Y, sin embargo, puesto que los adhesivos termofusibles que contienen polímero acrílico convencionales tienen una adherencia relativamente alta, no proporcionar capas de película protectora puede causar que la capa adhesiva se adhiera al lado posterior del material básico durante el transporte, haciendo imposible el uso del producto adhesivo.

Bibliografía de patentes

30 Bibliografía de patentes 1 JP-A-2004-204231
 Bibliografía de patentes 2 JP-A-2002-513164
 Bibliografía de patentes 3 JP-A-2006-511640
 Bibliografía de patentes 4 JP-A-2006-117932
 Bibliografía de patentes 5 JP-A-H06 -93060
 35 Bibliografía de patentes 6 JP-A-H05-507737
 Bibliografía de patentes 7 JP-A-H11 -335432

Bibliografía no de patentes

Bibliografía no de patentes 1 "Macromolecular Chemistry and Physics", 2000, vol. 201, pág. 1108-1114

40 Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar una composición adhesiva adecuada para un adhesivo termofusible que tenga una adherencia inicial baja y que, después de adherirse a un adherente y mediante tratamiento térmico, llegue a tener suficiente fuerza adhesiva; y un producto adhesivo que use la composición adhesiva.

Según la presente invención, se consigue el objeto anterior proporcionando lo siguiente.

[1] Una composición adhesiva termofusible que comprende un copolímero de bloque acrílico (I) que tiene al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de éster de ácido acrílico, en la que las unidades de éster de ácido acrílico del bloque polimérico (B) se preparan a partir de un éster de ácido acrílico (1) que es acrilato de metilo y un éster de ácido acrílico (2) representado por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (2) (en la que R^2 es un grupo orgánico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono) y la relación másica (1)/(2) de éster de ácido acrílico (1) a éster de ácido acrílico (2) es de 90/10 a 25/75, y en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene la estructura de un copolímero de bloque lineal y tiene una relación (Mw/Mn) de peso molecular medio ponderado (Mw) a peso molecular medio numérico (Mn) de 1,0 a 1,5, en la que el peso molecular medio ponderado se determina por cromatografía de permeación en gel en términos de poliestireno patrón.

[2] La composición adhesiva termofusible descrita en [1], en la que el bloque polimérico (B) en el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una temperatura de transición vítrea de -30 a 30 °C, como se determina por DSC, y el bloque polimérico (A) en el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una temperatura de transición vítrea de 80 a 140 °C, determinada por DSC.

5 [3] La composición termofusible descrita en [1] o [2], en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene al menos una temperatura máxima de $\tan\delta$ (módulo de cizalla de pérdida/módulo de cizalla de almacenamiento) presente en el intervalo de -20 a 40 °C, estando determinada la $\tan\delta$ por viscoelasticidad dinámica en vibración torsional.

10 [4] La composición adhesiva termofusible descrita en uno cualquiera de [1] a [3], en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una viscosidad compleja a 130 °C de no más de 15.000 Pa.s medida con un instrumento de medida de la viscoelasticidad dinámica (de tipo torsión).

[5] La composición adhesiva termofusible descrita en uno cualquiera de [1] a [4], en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) de 30.000 a 300.000.

[6] La composición adhesiva termofusible descrita en uno cualquiera de [1] a [5], en la que el éster de ácido acrílico (2) es acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo.

15 [7] Uso de una composición adhesiva termofusible según uno cualquiera de [1] a [6] en procesamiento de adhesión termosensible o procesamiento de recubrimiento termofusible a una temperatura no mayor de 140 °C.

[8] La composición adhesiva termofusible descrita en uno cualquiera de [1] a [6], en la que el contenido de copolímero de bloque acrílico (I) no es menor de un 40 % en masa respecto a la cantidad total de contenidos sólidos de la composición adhesiva termofusible.

20 [9] Un laminado obtenido laminando una capa que comprende la composición adhesiva termofusible descrita en uno cualquiera de [1] a [6] y [8] con al menos una capa básica.

[10] Una etiqueta que tiene el laminado descrito en [9].

[11] Una lámina adhesiva termosensible que tiene una capa que comprende la composición adhesiva termofusible descrita en uno cualquiera de [1] a [6] y [8].

25 La composición adhesiva termofusible de la presente invención es una composición adhesiva adecuada para un adhesivo termofusible. El adhesivo que comprende esa composición adhesiva termofusible, que tiene una baja adherencia inicial, es fácilmente readherente, y mediante tratamiento térmico llega a tener una fuerza adhesiva aumentada, siendo por tanto capaz de adherirse sólidamente a un adherente. La composición adhesiva termofusible de la presente invención, que tiene una baja viscosidad en estado fundido, es adherible termofundida por recubrimiento
30 de fusión térmica a baja temperatura y por tratamiento térmico a baja temperatura. Además, puede proporcionarse un producto adhesivo en que se proporciona una capa adhesiva compuesta por esa composición adhesiva termofusible sobre un material básico en forma de un rodillo sin necesidad de proteger la superficie externa de la capa adhesiva con una película protectora o similar, y por lo tanto tiene una excelente manejabilidad.

35 La presente invención se describe a continuación con detalle. En la presente invención, "éster de ácido (met)acrílico" es un término general para "éster de ácido metacrílico" y "éster de ácido acrílico" y "(met)acrílico" es un término general para "metacrílico" y "acrílico".

40 El copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención tiene al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de éster de ácido acrílico, en el que las unidades de éster de ácido acrílico del bloque polimérico (B) se preparan a partir de un éster de ácido acrílico (1) que es acrilato de metilo y un éster de ácido acrílico (2) representado por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (2) (en la que R^2 es un grupo orgánico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono) (al que se hace referencia simplemente como "éster de ácido acrílico (2)" de aquí en adelante) y la relación másica de (1)/(2) de éster de ácido acrílico (1) a éster de ácido acrílico (2) es de 90/10 a 25/75.

45 Los ejemplos de ésteres de ácido metacrílico que son unidades constitutivas del bloque polimérico (A) incluyen ésteres de ácido metacrílico que no tienen grupos funcionales, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de bencilo; y ésteres de ácido metacrílico que tienen un grupo funcional tales como
50 metacrilato de metoxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

De estos, desde el punto de vista de mejorar la resistencia térmica y durabilidad de la composición adhesiva termofusible resultante, son preferibles ésteres de ácido metacrílico que no tienen grupos funcionales; y son más preferibles metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato

de isobornilo y metacrilato de fenilo. Desde el punto de vista de hacer más definida la separación de fases entre el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B), aumentando así la fuerza cohesiva de la composición adhesiva termofusible, es más preferible el metacrilato de metilo. El bloque polimérico (A) puede estar compuesto por uno de estos ésteres de ácido metacrílico, o puede estar compuesto por dos o más de ellos. El copolímero de bloque acrílico (I) contiene preferiblemente dos o más bloques poliméricos (A) desde el punto de vista del aumento de durabilidad; en este caso, esos bloques poliméricos (A) pueden ser iguales o diferentes.

El peso molecular medio ponderado (M_w) del bloque polimérico (A) no está específicamente limitado, pero está preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 50.000, y más preferiblemente 4.000 a 20.000. Si el peso molecular medio ponderado (M_w) del bloque polimérico (A) es menor que el límite inferior del intervalo anterior, la fuerza cohesiva del copolímero de bloque acrílico (I) resultante es insuficiente en algunos casos. Si el peso molecular medio ponderado (M_w) del bloque polimérico (A) es mayor que el límite superior del intervalo anterior, aumenta la viscosidad en estado fundido del copolímero de bloque acrílico resultante (I), y se deteriora la productividad del copolímero de bloque acrílico (I) o la moldeabilidad en la producción de la composición adhesiva, en algunos casos. El peso molecular medio ponderado (M_w) como se usa en la presente memoria es un peso molecular medio ponderado en términos de poliestireno patrón como se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC). La proporción de unidades de éster de ácido metacrílico contenidas en el bloque polimérico (A) es preferiblemente no menor de un 60 % en masa, más preferiblemente no menor de un 80 % en masa, aún más preferiblemente no menor de un 90 % en masa, en el bloque polimérico (A).

El bloque polimérico (A) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) que es preferiblemente de 80 a 140 °C, más preferiblemente de 100 a 140 °C y todavía más preferiblemente de 120 a 140 °C. Al estar la temperatura de transición vítrea en el intervalo anterior, cuando se usa el adhesivo a su temperatura de uso ordinaria, el bloque polimérico (A) actúa como un sitio deseudorreticulación física que permite al adhesivo termofusible exhibir fuerza cohesiva y tener excelentes propiedades de adhesión, durabilidad y resistencia térmica. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la que se inicia la extrapolación de la curva obtenida por DSC.

Las unidades de éster de ácido acrílico del bloque polimérico (B) se preparan a partir del éster de ácido acrílico (1) y el éster de ácido acrílico (2).

El éster de ácido acrílico (1) es acrilato de metilo.

El acrilato de metilo es preferible desde el punto de vista de reducir la adherencia inicial de un adhesivo que comprende la composición adhesiva termofusible resultante.

Los ejemplos de éster de ácido acrílico (2) incluyen ésteres de ácido acrílico que no tienen grupos funcionales tales como acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de *sec*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de fenilo y acrilato de bencilo; y ésteres de ácido acrílico que tienen un grupo funcional tales como acrilato de etoxietilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo y acrilato de fenoxietilo.

De estos, desde el punto de vista de permitir que la composición adhesiva termofusible resultante tenga una fuerza adhesiva aumentada después del tratamiento térmico y hacer más definida la separación de fases entre el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B), permitiendo así que la composición adhesiva termofusible exhiba una alta fuerza cohesiva, son preferibles ésteres de ácido acrílico que no tengan grupos funcionales, tales como acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Desde el punto de vista de que la composición adhesiva termofusible resultante tenga excelentes propiedades de adhesión (p. ej., adherencia, fuerza adhesiva) a una baja temperatura (10 a -40 °C) y exhiba fuerza adhesiva bajo un amplio intervalo de condiciones de tasa de desprendimiento, es más preferible acrilato de n-butilo. Estos pueden usarse individualmente o pueden usarse en combinación de dos o más clases.

En el bloque polimérico (B), la relación másica de (1)/(2) del éster de ácido acrílico (1) al éster de ácido acrílico (2) es de 90/10 a 25/75. Cuando la relación másica está en el intervalo anterior, se consigue un excelente equilibrio entre los efectos de reducir la adherencia inicial, reducir la viscosidad y el efecto de anclaje que se atribuyen al éster de ácido acrílico (1) y la humectabilidad, que se atribuye al éster de ácido acrílico (2). Por lo tanto, puede conseguirse tanto reducir la adherencia inicial como aumentar la fuerza adhesiva después del tratamiento térmico. Cuando la relación másica de (1)/(2) del éster de ácido acrílico (1) al éster de ácido acrílico (2) está en el intervalo anterior, el bloque polimérico (B) tiene un módulo de almacenamiento a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) medido con un instrumento de medida de la viscoelasticidad dinámica (de tipo torsión) de no menos de 1.000.000 Pa, y un módulo de almacenamiento a 130 °C medido con el mismo de no más de 15.000 Pa: sin adherencia a temperatura ambiente y alta fuerza adhesiva después de tratamiento térmico. En vista de lo anterior, la relación másica de (1)/(2) de éster de ácido acrílico es preferiblemente de 80/20 a 37/63, y más preferiblemente de 70/30 a 42/58. La relación másica del éster de ácido acrílico (1) al éster de ácido acrílico (2) puede medirse por RMN-¹H.

El límite superior de la proporción de éster de ácido acrílico (1) en el bloque polimérico (B) es preferiblemente de 90 %, más preferiblemente de 80 % y aún más preferiblemente de 70 %. El límite inferior de la proporción de éster de ácido acrílico (1) en el bloque polimérico (B) es preferiblemente de 25 %, más preferiblemente de 37 % y aún más

preferiblemente de 42 %.

Los ejemplos de combinaciones de ésteres de ácido acrílico usados para el bloque polimérico (B) incluyen acrilato de metilo/acrilato de n-butilo, acrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo/acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo. El éster de ácido acrílico (1) y el éster de ácido acrílico (2) usados en la presente memoria son más preferiblemente un éster de ácido acrílico (1) y un éster de ácido acrílico (2) que tienen una diferencia en el parámetro de solubilidad entre ellos en el intervalo de 1,0 a 2,5 (MPa)^{1/2}. El parámetro de solubilidad puede calcularse mediante el método descrito en "POLYMER HANDBOOK 4ª edición", VII, pág. 675-714 (Wiley Interscience, ed. publicado en 1999) y "Polymer Engineering and Science", 1974, vol. 14, pág. 147-154. Cuando están contenidos dos o más bloques poliméricos (B) en el copolímero de bloque acrílico (I), las combinaciones de unidades de éster de ácido acrílico constituyentes de los bloques poliméricos (B) pueden ser iguales o diferentes.

El bloque polimérico (B) puede estar compuesto por un copolímero aleatorio de éster de ácido acrílico (1) y éster de ácido acrílico (2) que constituye el bloque polimérico (B), o puede estar compuesto por un copolímero de bloque de ésteres de ácido acrílico, o puede estar compuesto por un copolímero de bloque gradual (copolímero de gradiente) de ésteres de ácido acrílico. Cuando están contenidos dos o más bloques poliméricos (B) en el copolímero de ácido acrílico (I), las estructuras de esos bloques poliméricos (B) pueden ser iguales o diferentes. La proporción del total de unidades de éster de ácido acrílico (1) y (2) contenidas en el bloque polimérico (B) es preferiblemente no menor de 60 % en masa, más preferiblemente no menor de 80 % en masa, y aún más preferiblemente no menor de 90 % en masa en el bloque polimérico (B).

El bloque polimérico (B) tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) que es preferiblemente de -30 a 30 °C, más preferiblemente de -10 a 30 °C, aún más preferiblemente de 0 a 30 °C y lo más preferiblemente de 10 a 30 °C. Cuando la temperatura de transición vítrea está en el intervalo anterior, el adhesivo termofusible resultante puede tener una adherencia y fuerza adhesiva apropiadas. Además, el adhesivo termofusible resultante tiene baja fuerza adhesiva y adherencia a temperatura ambiente, y mediante tratamiento térmico exhibe fuerza adhesiva. Al contener el éster de ácido acrílico (1), que tiene una T_g relativamente alta (aproximadamente -40 a +20 °C) y el éster de ácido acrílico (2), que tiene una T_g relativamente baja (aproximadamente -80 a -40 °C), a una relación específica, el copolímero de bloque acrílico (I) tiene un módulo aumentado a temperatura ambiente, que se supone que es la razón de la adherencia inhibida a temperatura ambiente.

El copolímero de bloque acrílico (I) de la presente invención tiene preferiblemente al menos una temperatura máxima de tanδ (módulo de cizalla de pérdida/módulo de cizalla de almacenamiento) presente en el intervalo de -20 °C a 40 °C, estando determinada la tanδ por viscoelasticidad dinámica en vibración torsional. La temperatura máxima de tanδ en el intervalo de temperatura anterior se atribuye al bloque polimérico (B) contenido en el copolímero de bloque acrílico (I). Cuando la temperatura máxima de la tanδ está en el intervalo anterior, el adhesivo termofusible resultante puede tener una adherencia y fuerza adhesiva apropiadas. Desde el punto de vista de dar una adherencia y fuerza adhesiva más apropiadas, la temperatura máxima de tanδ cae más preferiblemente en el intervalo de 0 a 40 °C, aún más preferiblemente en el intervalo de 10 a 40 °C y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40 °C.

En el bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B), los componentes de un bloque pueden estar contenidos en el otro bloque dentro de límites no perjudiciales para el efecto de la presente invención. Además, pueden estar contenidos otros monómeros, si es necesario. Los ejemplos de tales otros monómeros incluyen monómeros basados en vinilo que tienen un grupo carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y (met)acrilamida; monómeros basados en vinilo que tienen un grupo funcional tales como (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; monómeros basados en vinilo aromático tales como estireno, α-metilestireno, p-metilestireno y m-metilestireno; monómeros basados en dieno conjugado tales como butadieno e isopreno; monómeros basados en olefina tales como etileno, propileno, isobuteno y octeno y monómeros basados en lactona tales como ε-caprolactona y valerolactona. Cuando se usan estos monómeros, se usan preferiblemente en una cantidad de no más de un 40 % en masa, y más preferiblemente no más de un 20 % en masa, basada en la masa total de los monómeros usados para los bloques poliméricos individuales.

El copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención puede tener otros bloques poliméricos además del bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B), si es necesario. Los ejemplos de otros bloques poliméricos incluyen bloques poliméricos o bloques copoliméricos preparados a partir de cualquiera de estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, m-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, propileno, isobuteno, butadieno, isopreno, octeno, acetato de vinilo, anhídrido maleico, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; y bloques poliméricos compuestos por cualquiera de poli(tereftalato de etileno), poli(ácido láctico), poliuretano y polidimetilsiloxano. En los bloques poliméricos, se incluyen también los productos de hidrogenación de bloques poliméricos que contienen compuestos de dieno conjugados tales como butadieno e isopreno.

El copolímero de bloque acrílico (I) tiene la estructura de un copolímero de bloque lineal. Cuando el bloque polimérico (A) se designa "A" y el bloque polimérico (B) se designa "B", el copolímero de bloque acrílico (I) se representa preferiblemente por cualquiera de las fórmulas generales:

(A-B)_n(A-B)_n-AB-(A-B)_n

5 en las que n representa un entero de 1 a 30. El valor de n es preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 8, aún más preferiblemente de 1 a 4.

10 El peso molecular medio ponderado (M_w) del conjunto de copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención es preferiblemente de 30.000 a 300.000. En particular, cuando la composición adhesiva termofusible de la presente invención se usa fundiéndose térmicamente mediante un método de recubrimiento de fusión térmica, método de troquel en T, método de inflación, método de calandrado, método de laminación o similares, la M_w es más preferiblemente de 30.000 a 200.000 desde el punto de vista de la productividad en el recubrimiento o en procesamiento de película. Desde el punto de vista de que el comportamiento de viscosidad en extrusión o similar sea estable y desde el punto de vista de que la composición adhesiva termofusible tenga una baja viscosidad y excelentes propiedades de recubrimiento en el proceso de recubrimiento de fusión térmica, el peso molecular medio ponderado (M_w) es más preferiblemente de 35.000 a 180.000, y con particular preferencia de 40.000 a 150.000.

15 La relación (M_w/M_n) de peso molecular medio ponderado (M_w) del total del copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención al peso molecular medio numérico (M_n) del mismo es de 1,0 a 1,5. Desde el punto de vista de que la fuerza cohesiva de la composición adhesiva termofusible resultante a alta temperatura sea alta, la relación es preferiblemente de 1,0 a 1,4, y más preferiblemente de 1,0 a 1,3.

20 El copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención tiene preferiblemente una viscosidad compleja a 130 °C de no más de 15.000 Pa.s, medida con un instrumento de medida de la viscoelasticidad dinámica (de tipo torsión). Cuando la viscosidad compleja es de no más de 15.000 Pa.s, la composición adhesiva puede fundirse térmicamente a una temperatura relativamente baja no mayor de 140 °C, preferiblemente no mayor de 130 °C, para, p. ej., recubrimiento de fusión térmica y adherencia térmica (laminación térmica). Desde el punto de vista de asegurar una buena recubribilidad de fusión térmica, el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una viscosidad compleja a 130 °C que es más preferiblemente de no más de 10.000 Pa.s.

25 El copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención tiene preferiblemente un módulo de almacenamiento G' (Pa) a 130 °C, medido con un instrumento de medida de viscoelasticidad dinámica (de tipo torsión), cuyo logaritmo común en base 10 (log G') es preferiblemente de no más de 4,3. Cuando este valor es de no más de 4,3, la composición adhesiva puede fundirse térmicamente a una temperatura relativamente baja no mayor de 130 °C para, p. ej., recubrimiento de fusión térmica y adhesión térmica (laminación térmica). Desde el punto de vista de asegurar una buena recubribilidad de fusión térmica, el copolímero de bloque acrílico (I) tiene un log G' a 130 °C que es más preferiblemente de no más de 4,1.

30 El contenido del bloque polimérico (A) en el copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención es preferiblemente de 5 a 95 % en masa, y el contenido del bloque polimérico (B) en el mismo es preferiblemente de 95 a 5 % en masa. Desde el punto de vista de proporcionar a la composición adhesiva termofusible un rendimiento superior, es preferible que el contenido del bloque polimérico (A) sea de 15 a 60 % en masa y que el contenido del bloque polimérico (B) sea de 85 a 40 % en masa; es más preferible que el contenido del bloque polimérico (A) sea de 18 a 60 % en masa y que el contenido del bloque polimérico (B) sea de 82 a 40 % en masa; es aún más preferible que el contenido del bloque polimérico (A) sea de 22 a 50 % en masa y que el contenido del bloque polimérico (B) sea de 78 a 50 % en masa; y es particularmente preferible que el contenido del bloque polimérico (A) sea de 25 a 40 % en masa y que el contenido del bloque polimérico (B) sea de 75 a 60 % en masa. Cuando el contenido del bloque polimérico (B) es de 85 a 40 % en masa, existe la ventaja de que raramente aparece blanqueamiento después de almacenamiento en condiciones de calor húmedo.

35 El proceso para producir el copolímero de bloque acrílico (I) usado en la presente invención no está específicamente limitado a condición de que se obtengan polímeros que satisfagan los requisitos de la presente invención, y son adoptables procesos basados en técnicas públicamente conocidas. Es un proceso para obtener un copolímero de bloque que tiene una distribución de peso molecular estrecha que se adopta generalmente un proceso que comprende la polimerización viva de monómeros que son unidades constitutivas. Los ejemplos de tal proceso que comprende polimerización viva incluyen un proceso en el que la polimerización viva se realiza usando un complejo orgánico de metal tierra rara como iniciador de polimerización (véase la bibliografía de patente 5); un proceso en el que se realiza la polimerización aniónica viva usando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización en presencia de una sal de ácido mineral tal como una sal de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (véase la bibliografía de patente 6); un proceso en el que se realiza la polimerización aniónica viva usando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización en presencia de un compuesto organoaluminico (véase la bibliografía de patente 7) y un proceso de polimerización radicalica de transferencia atómica (ATRP) (véase la bibliografía de patente 1).

45 Entre los procesos de producción anteriores, se prefiere adoptar un proceso en el que se realice la polimerización aniónica viva usando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización en presencia de un

compuesto organoaluminico, en que el copolímero de bloque resultante tiene una alta transparencia, con monómeros residuales en pequeña cantidad y de olor inhibido, y en uso como composición adhesiva termofusible, puede inhibirse la aparición de burbujas después de laminación. Tal proceso es preferible también desde los puntos de vista de que la estructura molecular del bloque polimérico de éster de ácido metacrílico se vuelva altamente sindiotáctica, y esto contribuye a la potenciación de la resistencia térmica de la composición adhesiva termofusible.

El compuesto organoaluminico es, por ejemplo, un compuesto organoaluminico representado por la siguiente fórmula general (3):



en la que R³, R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente un grupo alquilo que puede tener un sustituyente, un grupo cicloalquilo que puede tener un sustituyente, un grupo arilo que puede tener un sustituyente, un grupo aralquilo que puede tener un sustituyente, un grupo alcoxilo que puede tener un sustituyente, un grupo ariloxi que puede tener un sustituyente o un grupo amino N,N-disustituido; o R³ es uno cualquiera del grupo de los grupos anteriores y R⁴ y R⁵ forman conjuntamente un grupo arilendioxi que puede tener un sustituyente.

Se prefieren como compuestos organoaluminicos representados por la fórmula general (3) desde los puntos de vista de buenas propiedades en la polimerización viva, fácil manejabilidad y similares, isobutilbis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio, isobutilbis(2,6-di-*terc*-butilfenoxi)aluminio, isobutil-[2,2'-metilenebis(4-metil-6-*terc*-butilfenoxi)]aluminio, etc.

Los ejemplos de compuestos orgánicos de metal alcalino incluyen alquil-litios y alquildilitios tales como n-butillitio, *sec*-butillitio, isobutil-litio, *terc*-butillitio, n-pentillitio y tetrametilendilitio; aril-litios y arildilitios tales como fenillitio, p-tolillitio y naftalenolitio; aralquil-litios y aralquildilitios tales como bencil-litio, difenilmetil-litio y dilitio formados por la reacción de diisopropenilbenceno con butillitio; amiduros de litio tales como dimetilamiduro de litio y alcóxidos de litio tales como metoxilitio y etoxilitio. Estos pueden usarse individualmente o pueden usarse en combinación de dos o más clases. Desde el punto de vista de una alta eficacia de iniciación de la polimerización, los alquil-litios son preferibles entre ellos, y de estos, son más preferibles *terc*-butillitio y *sec*-butillitio, y *sec*-butillitio es aún más preferible.

La polimerización aniónica viva se lleva a cabo habitualmente en presencia de un disolvente inerte a la reacción de polimerización. Los ejemplos de disolvente incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono y éteres tales como tetrahidrofurano y dietiléter.

El copolímero de bloque acrílico (I) puede producirse, por ejemplo, repitiendo la etapa de formación de un bloque polimérico deseado (bloque polimérico (A), bloque polimérico (B) o similares) en un extremo del polímero vivo deseado obtenido por polimerización de un monómero un número deseado de veces, y terminando entonces la reacción de polimerización. Específicamente, el copolímero de bloque acrílico (I) puede producirse, por ejemplo, llevando a cabo múltiples etapas de polimerización incluyendo una primera etapa de polimerización de un monómero para formar un primer bloque polimérico, una segunda etapa de polimerización de un monómero para formar un segundo bloque polimérico y, si es necesario, una tercera etapa de polimerización de un monómero para formar un tercer bloque polimérico, llevándose a cabo cada una de tales etapas con un iniciador de polimerización que comprende un compuesto orgánico de metal alcalino en presencia de un compuesto organoaluminico, y permitiendo entonces que el extremo activo del polímero resultante reaccione con un alcohol o similar terminando la reacción de polimerización. Según un proceso tal como el anterior, puede producirse un bipolímero de bloque (copolímero dibloque) consistente en un bloque polimérico (A)-bloque polimérico (B), un terpolímero de bloque (copolímero tribloque) consistente en bloque polimérico (A)-bloque polimérico (B)-bloque polimérico (A), un cuaterpolímero de bloque consistente en un bloque polimérico (A)-bloque polimérico (B)-bloque polimérico (A)-bloque polimérico (B), etc.

En la formación del bloque polimérico (A), la temperatura de polimerización es preferiblemente de 0 a 100 °C y, en la formación del bloque polimérico (B), la temperatura de polimerización es preferiblemente de -50 a 50 °C. Si la temperatura de polimerización es menor que el límite inferior del intervalo anterior, la reacción avanza lentamente, y se requiere un largo tiempo para la terminación de la reacción. Por otro lado, si la temperatura de polimerización es mayor que el límite superior del intervalo anterior, aumenta la desactivación del extremo polimérico vivo y, como resultado, se amplía la distribución de peso molecular o no se obtiene el copolímero de bloque deseado. El bloque polimérico (A) y el bloque polimérico (B) pueden formarse cada uno por polimerización en 1 segundo a 20 horas.

La composición adhesiva termofusible de la presente invención comprende el copolímero de bloque acrílico (I). Siempre que se consiga el efecto de la presente invención, el contenido del copolímero de bloque acrílico contenido en la composición termofusible no está particularmente limitado, pero el contenido de copolímero de bloque acrílico (I) con respecto a la cantidad total de contenidos sólidos de la composición adhesiva termofusible es preferiblemente de no menos de 40 % en masa, más preferiblemente no menos de 50 % en masa, aún más preferiblemente no menos de 60 % en masa y lo más preferiblemente no menos de 80 % en masa. Al estar contenido no menos de 40 % en masa del copolímero de bloque acrílico en la composición adhesiva termofusible, las propiedades del adhesivo termofusible de la presente invención se exhiben más fácilmente.

En la composición adhesiva termofusible de la presente invención, pueden estar contenidos otros polímeros y aditivos

tales como resina que confiere pegajosidad, reblandecedor, plastificante, termoestabilizante, fotoestabilizante, agente antiestático, retardante de llama, agente de soplado, colorante, tinte, agente de ajuste del índice refractivo, carga y agente curante. Estos otros polímeros y aditivos pueden estar contenidos individualmente o pueden estar contenidos en combinación de dos o más clases.

5 Los ejemplos de dichos otros polímeros incluyen resinas acrílicas tales como poli(metacrilato de metilo) y copolímeros de éster de ácido (met)acrílico; resinas basadas en olefina tales como polietileno, copolímero de etileno/acetato de vinilo, polipropileno, poli(1-buteno), poli-(4-metil-1-penteno) y polinorborneno; ionómeros basados en etileno; resinas basadas en estireno tales como poliestireno, copolímero de estireno/anhídrido maleico, poliestireno de alto impacto, resinas de AS, resinas de ABS, resina de AES, resina de AAS, resina de ACS y resina de MBS; copolímero de
10 estireno/metacrilato de metilo; resinas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) y poli(ácido láctico); poliamidas tales como nailon 6, nailon 66 y elastómero de poliamida; policarbonato; poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); polivinilalcohol; copolímero de etileno/vinilalcohol; poliacetato; poli(fluoruro de vinilideno); poliuretano; polifeniléneter modificado; poli(sulfuro de fenileno); resinas modificadas de caucho de silicona; cauchos acrílicos; cauchos basados en silicona; elastómeros termoplásticos basados en estireno tales como SEPS,
15 SEBS y SIS y cauchos basados en olefina tales como IR, EPR y EPDM. De estas, son preferibles las resinas acrílicas, copolímero de etileno/acetato de vinilo, resina de AS, poli(ácido láctico) y poli(fluoruro de vinilideno), y son más preferibles copolímeros de éster (met)acrílico, desde el punto de vista de la compatibilidad con el copolímero de bloque acrílico (I) contenido en la composición adhesiva termofusible.

20 Los copolímeros de éster (met)acrílico anteriores son preferiblemente un copolímero dibloque y un copolímero tribloque, cada uno de los cuales está compuesto por al menos un bloque polimérico que comprende unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque polimérico que comprende unidades de éster de ácido acrílico (estos copolímeros dibloque y copolímeros tribloque no incluyen el copolímero de bloque acrílico (I) de la presente invención).

25 Se preferiría si la composición adhesiva termofusible de la presente invención contiene una resina que confiere pegajosidad, porque esto hace sencillo controlar la adherencia, fuerza adhesiva y capacidad de retención. Los ejemplos resina que confiere pegajosidad incluyen resinas naturales tales como resinas basadas en colofonia y resinas basadas en terpeno; y resinas sintéticas tales como resinas de petróleo, resinas de petróleo con hidrógeno añadido (a las que se hace referencia a veces como "hidrogenadas" de aquí en adelante), resinas basadas en estireno, resinas basadas en cumarona-indeno, resinas fenólicas y resinas basadas en xileno. Cuando se incorpora la resina que confiere pegajosidad, el contenido de la misma es preferiblemente de 1 a 100 partes en masa, más preferiblemente
30 de 3 a 70 partes en masa, aún más preferiblemente de 5 a 50 partes en masa, con particular preferencia de 5 a 40 partes en masa y lo más preferiblemente de 5 a 35 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloque acrílico (I), desde los puntos de vista de la fuerza adhesiva y la durabilidad.

35 Los ejemplos de resinas basadas en colofonia incluyen colofonias tales como colofonia de goma, colofonia de aceite de resina y colofonia de madera; colofonias modificadas tales como colofonia hidrogenada, colofonia desproporcionada y colofonia polimerizada y ésteres de colofonia, tales como ésteres de glicerol y ésteres de pentaeritritol de estas colofonias y colofonias modificadas. Los ejemplos específicos de colofonias incluyen Pinecrystal KE-100, Pinecrystal KE-311, Pinecrystal KE-359, Pinecrystal KE-604 y Pinecrystal D-6250 (fabricada cada una por Arakawa Chemical Industries, Ltd.)

40 Los ejemplos de resinas basadas en terpeno incluyen resinas de terpeno que tienen un α -pineno, β -pineno, dipenteno o similares como cuerpo principal, resinas de terpeno modificadas aromáticas, resinas de terpeno hidrogenadas y resinas de terpenofenol. Los ejemplos específicos de resinas basadas en terpeno incluyen Tamanol 901 (fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd.). Los ejemplos de resinas de petróleo (hidrogenadas) incluyen resinas de petróleo alifáticas (de tipo C_5) (hidrogenadas), resinas de petróleo aromáticas (de tipo C_9) (hidrogenadas), resinas de petróleo basadas en copolímero (de tipo C_5/C_9) (hidrogenadas), resinas de petróleo basadas en dicitlopentadieno
45 (hidrogenadas) y resinas de hidrocarburo saturado alifático. Los ejemplos de resinas basadas en estireno incluyen poli- α -metilestireno, copolímero de α -metilestireno/estireno, copolímero de monómero basado en estireno/monómero alifático, copolímero de monómero basado en estireno/ α -metilestireno/monómero alifático, copolímero de monómero basado en estireno y copolímero de monómero basado en estireno/monómero aromático. Los ejemplos específicos de resinas basadas en estireno incluyen la serie FTR6000 y la serie FTR7000 (fabricados por Mitsui Chemicals, Inc.).

50 De las resinas que confieren pegajosidad anteriores, son preferibles las resinas basadas en colofonia, resinas basadas en terpeno, resinas de petróleo (hidrogenadas) y resinas basadas en estireno desde el punto de vista de la aparición de una alta fuerza adhesiva, y de estas, las colofonias son preferibles desde el punto de vista de la potenciación de las propiedades de adhesión. Desde los puntos de vista de la resistencia al fotodeterioro y la inhibición de la coloración y emergencia de burbujas causadas por impurezas, son más preferibles las colofonias desproporcionadas o
55 hidrogenadas que se han purificado por operaciones tales como destilación, recristalización y extracción. Estas pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más clases. El punto de reblandecimiento de la resina que confiere pegajosidad es preferiblemente de 50 a 150 °C desde el punto de vista de la presencia de una alta fuerza adhesiva.

60 Los ejemplos de plastificantes incluyen ésteres de ácido graso, p. ej. ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis-2-etilhexilo, ftalato de di-n-decilo y ftalato de diisodécilo, ésteres de ácido

sebácico tales como sebacato de bis-2-etilhexilo y sebacato de di-n-butilo, ésteres de ácido azelaico tales como azelato de bis-2-etilhexilo y ésteres de ácido adípico tales como adipato de bis-2-etilhexilo y adipato de di-n-octilo; parafinas tales como parafina clorada; glicoles tales como polipropilenglicol; plastificantes de alto peso molecular basados en epoxi tales como aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado; ésteres de ácido fosfórico tales como fosfato de trioctilo y fosfato de trifenilo; ésteres de ácido fosforoso tales como fosfito de trifenilo; oligómeros acrílicos tales como poli((met)acrilato de n-butilo) y poli((met)acrilato de 2-etilhexilo); polibuteno; poliisobutileno; poliisopreno; aceite de proceso y aceite nafténico. Estos pueden usarse individualmente o pueden usarse en combinación de dos o más clases.

Los ejemplos de cargas incluyen fibras inorgánicas y fibras orgánicas tales como fibra de vidrio y fibra de carbono; y cargas inorgánicas tales como carbonato de calcio, talco, negro de carbono, óxido de titanio, sílice, arcilla, sulfato de bario y carbonato de magnesio. Cuando están contenidas fibras inorgánicas o fibras orgánicas, se confiere durabilidad a la composición adhesiva termofusible resultante. Cuando están contenidas cargas inorgánicas, se confiere resistencia térmica y resistencia a la intemperie a la composición adhesiva termofusible resultante.

Cuando la composición adhesiva termofusible se usa junto con un agente de curado, la composición puede usarse preferiblemente como un adhesivo de tipo curado por UV. Como agente de curado, pueden mencionarse agentes de fotocurado tales como agentes de curado por UV y agentes de curado térmico y, por ejemplo, pueden mencionarse benzoínas, benzoinéteres, benzofenonas, antraquinonas, bencilos, acetofenonas y diacetilos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen benzoína, α -metilolbenzoína, α -*terc*-butilbenzoína, benzoínmetiléter, benzoínetiléter, benzoínisobutiléter, α -metilolbenzoínmetiléter, α -metoxibenzoínmetiléter, benzoínfeniléter, benzofenona, 9,10-antraquinona, 2-etil-9,10-antraquinona, bencilo, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona) y diacetilo. Los agentes de curado pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más clases. Desde el punto de vista de aumentar los efectos del agente de curado, pueden añadirse además, por ejemplo, monómeros tales como ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, (met)acrilamidas, derivados de (met)acrilamida, ésteres de vinilo, viniléteres y derivados de estireno; y oligómeros que contienen cualquiera de los monómeros anteriores como constituyentes. Además de estos monómeros, pueden añadirse adicionalmente agentes reticulantes que comprenden monómeros u oligómeros bifuncionales o funcionales superiores.

El proceso para producir la composición adhesiva termofusible de la presente invención no está específicamente limitado. La composición puede producirse, por ejemplo, mezclando los componentes usando un dispositivo de mezclado o amasado conocido, tal como una amasadora Ruder, una extrusora, un rodillo de mezclado o un mezclador Banbury, habitualmente a una temperatura de 100 a 250 °C. También es posible producir la composición adhesiva termofusible disolviendo cada componente en un disolvente orgánico, seguido de mezclado y destilación del disolvente orgánico. La composición resultante, al fundirse por calor, es utilizable como adhesivo termofusible. En el caso de que cada componente del adhesivo termofusible se disuelva en un disolvente orgánico seguido de mezclado y destilación del disolvente orgánico produciendo un adhesivo, es posible aplicar la composición sobre al adherente antes de destilar el disolvente orgánico, y entonces sigue a la destilación un procesamiento de adhesión termosensible. En uso fundida por calor, la composición termofusible de la presente invención tiene una viscosidad en estado fundido que es preferiblemente baja desde los puntos de vista de procesabilidad y manejabilidad: por ejemplo, cuando la composición se somete a procesamiento de fusión térmica, tiene una viscosidad en estado fundido a aproximadamente 200 °C que es preferiblemente de no más de 50.000 mPa.s, y más preferiblemente de no más de 30.000 mPa.s.

La composición adhesiva termofusible de la presente invención obtenida puede someterse por tanto a procesamiento de adhesión termosensible o procesamiento de recubrimiento por fusión térmica a una temperatura suficientemente baja, y preferiblemente a una temperatura no mayor de 140 °C, y más preferiblemente a una temperatura de 130 a 140 °C.

La composición adhesiva termofusible de la presente invención se usa favorablemente para una capa adhesiva compuesta por la composición adhesiva termofusible o un producto adhesivo en forma de un laminado que contiene la capa adhesiva.

Cuando la composición adhesiva termofusible de la presente invención se funde térmicamente para formar la capa adhesiva, es adoptable un método tal como el método de recubrimiento de fusión térmica, el método de troquel en T, el método de inflación, el método de calandrado y el método de laminación, con los que la composición puede formar una lámina, una película o similares.

El laminado es obtenible por laminación de una capa (capa adhesiva) compuesta por la composición adhesiva termofusible de la presente invención sobre cualquiera de diversas bases, tales como papel, celofán, materiales plásticos, tela, madera y metales. Puesto que la composición adhesiva termofusible de la presente invención es excelente en transparencia y resistencia a la intemperie, se prefiere usar una capa básica compuesta por un material transparente, en cuyo caso se obtiene un laminado transparente. La capa básica compuesta por un material transparente está compuesta, por ejemplo pero sin limitación, por un polímero tal como poli(tereftalato de etileno), triacetilcelulosa, polivinilalcohol, resina basada en cicloolefina, copolímero de estireno/metacrilato de metilo, polipropileno, polietileno, copolímero de etileno/acetato de vinilo, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), polietileno o polipropileno; una mezcla de dos o más de estos polímeros, vidrio o similares. El citado polímero puede ser un copolímero copolimerizado con diversos monómeros.

Las estructuras ejemplares del laminado incluyen una estructura bicapa consistente en una capa adhesiva compuesta por la composición adhesiva termofusible de la presente invención y una capa básica; una estructura tricapa consistente en dos capas básicas y una capa adhesiva compuesta por la composición adhesiva termofusible de la presente invención (capa básica/capa adhesiva/capa básica); una estructura tetracapa consistente en una capa básica, dos capas adhesivas diferentes (a) y (b) compuestas por las composiciones adhesivas termofusibles de la presente invención y una capa básica (capa básica/capa adhesiva (a)/capa adhesiva (b)/capa básica); una estructura tetracapa consistente en una capa básica, una capa adhesiva (a) compuesta por la composición adhesiva termofusible de la presente invención, una capa adhesiva (c) compuesta por otro material y una capa básica (capa básica/capa adhesiva (a)/capa adhesiva (c)/capa básica); y una estructura pentacapa consistente en tres capas básicas y dos capas adhesivas compuestas por la composición adhesiva termofusible de la presente invención (capa básica/capa adhesiva/capa básica/capa adhesiva/capa básica) sin limitación de las mismas.

Aunque la relación de grosor en el laminado no está específicamente limitada, la relación de grosor (capa básica/capa adhesiva) está preferiblemente en el intervalo de 1/1000 a 1000/1, y más preferiblemente 1/200 a 200/1, desde los puntos de vista de propiedades de adhesión, durabilidad y manejabilidad de los productos adhesivos resultantes.

En la producción del laminado, pueden laminarse conjuntamente una capa adhesiva y una capa básica formada separadamente mediante un método de laminación o similares; o puede formarse directamente una capa adhesiva sobre una capa básica; o pueden coextruirse una capa adhesiva y una capa básica formando una estructura de capa a la vez.

Para aumentar la fuerza adhesiva entre la capa básica y la capa adhesiva en el laminado de la presente invención, la superficie de la capa básica puede someterse a tratamiento de superficie tal como tratamiento de descarga de corona o tratamiento de descarga de plasma previamente. Además, una superficie de al menos una de la capa adhesiva y la capa básica puede proporcionarse con una capa de anclaje usando, p. ej., una resina con propiedades de adhesión.

Los ejemplos de resinas usadas para la capa de anclaje incluyen un copolímero de etileno/acetato de vinilo, un ionómero, un copolímero de bloque (p. ej., copolímero tribloque basado en estireno tal como SIS o SBS, y copolímero dibloque), un copolímero de etileno/ácido acrílico y un copolímero de etileno/ácido metacrílico. Puede formarse una capa de anclaje, o pueden formarse dos o más capas de anclaje.

En la formación de la capa de anclaje, el método para formar la capa de anclaje no está específicamente limitado: los ejemplos del mismo incluyen un método en el que se aplica una solución que contiene la resina sobre la capa básica formando la capa de anclaje; y un método en el que se funde térmicamente una composición que contiene la resina o similar, dando la capa de anclaje, y usando la mezcla fundida, se forma la capa de anclaje sobre la superficie de la capa básica mediante un troquel en T o similar.

En la formación de la capa de anclaje, es posible coextruir la resina que da la capa de anclaje y la composición adhesiva termofusible de la presente invención para laminar integralmente la capa de anclaje y la capa adhesiva sobre la superficie de la capa básica; que puedan laminarse la resina que da la capa de anclaje y la composición adhesiva termofusible en orden sobre la superficie de la capa básica; y que si la capa básica es una capa de material plástico, se puedan coextruir el material plástico que da la capa básica, la resina que da la capa de anclaje y la composición adhesiva termofusible a la vez.

El laminado que tiene la capa adhesiva y la capa básica puede usarse como lámina adhesiva termosensible en que la capa adhesiva es una capa adhesiva termosensible.

El adhesivo que comprende la composición adhesiva termofusible de la presente invención es utilizable en diversas aplicaciones. Aunque la capa adhesiva compuesta por la composición adhesiva termofusible puede usarse sola como lámina adhesiva, el laminado que contiene la capa adhesiva es aplicable a diversos usos. Esas aplicaciones incluyen adhesivos y cintas o películas adhesivas para la protección de superficies, enmascaramiento, calzado, unión, envasado, usos de oficina, etiquetas, decoración/visualización, encuadernación de libros, ligamiento, cintas de corte en dados, sellado, prevención de la corrosión/resistencia al agua, usos médicos/sanitarios, prevención de la dispersión de vidrio, aislamiento eléctrico, mantenimiento y fijación de equipos electrónicos, producción de semiconductores, películas de visualización óptica, películas ópticas de tipo adhesión, apantallamiento de ondas electromagnéticas y materiales de sellado de piezas eléctricas y electrónicas. Se dan ejemplos específicos a continuación.

Los adhesivos, cintas o películas adhesivas, etc. para la protección de superficies pueden usarse para diversos materiales, tales como metales, plásticos, cauchos y madera, y específicamente pueden usarse para la protección de superficie de superficies de material de recubrimiento, metales durante procesamiento de deformación o embutición profunda y piezas de automóvil o piezas ópticas. Los ejemplos de piezas de automóvil incluyen placas exteriores recubiertas, ruedas, espejos, ventanas, luces y cubiertas de luces. Los ejemplos de piezas ópticas incluyen diversos dispositivos de visualización de imágenes tales como pantalla de cristal líquido, pantalla de EL orgánica, pantalla de plasma y pantalla de emisión de campo; películas constitutivas de discos ópticos, tales como película polarizante, placa polarizante, placa retardante, panel de guía de luces, placa de difusión y DVD; y placas frontales de cubierta fina para usos electrónicos/ópticos.

Los usos ejemplares de adhesivos, cintas, películas, etc. para enmascaramiento incluyen enmascaramiento en la

fabricación de placas de circuitos impresos o placas de circuitos impresos flexibles; enmascaramiento en el tratamiento de chapado o soldado para equipos electrónicos y enmascaramiento en la fabricación de vehículos tales como automóviles, en el recubrimiento de vehículos y edificios, en la impresión textil y en separación en obras públicas.

5 Los usos ejemplares de los adhesivos para calzado incluyen adhesión entre el cuerpo del zapato (superior) y la suela del zapato, un tacón, una plantilla, piezas decorativas o similares, y adhesión entre una suela exterior y una suela intermedia.

10 Los usos ejemplares para unión incluyen la unión de arnés de cables, cables eléctricos, cables, fibras, tuberías, bobinas, enrollamientos, materiales de acero, conductos, bolsas de plástico, alimentos, verduras y plantas con flores. Los usos ejemplares para envasado incluyen envasado de material pesado, envasado para exportación, sellado de cartones de fibras corrugadas y sellado de latas. Los ejemplos de usos de oficina incluyen el uso general para oficina y usos para el sellado y reparación de libros, dibujos y memorandos. Los usos ejemplares para etiquetas incluyen visualización del precio, visualización de la mercancía, distintivos, POP, pegatinas, barras, placas indicadoras, decoración y anuncios.

15 Los ejemplos de etiquetas incluyen etiquetas que tienen, como bases, p. ej., papeles tales como papel, papel convertido (papel que se ha sometido a deposición de aluminio, laminado de aluminio, barnizado, tratamiento con resina o similares) y papel sintético; películas compuestas de celofán, materiales plásticos, tela, madera, metales o similares. Los ejemplos específicos de bases incluyen papel sin madera, papel cuché, papel estucado de alto brillo, papel térmico, papel metalizado, película de poli(tereftalato de etileno), película de OPP, película de poli(ácido láctico), papel sintético, papel sintético térmico y película sobrelaminada. Entre ellos, la composición adhesiva termofusible de la presente invención, debido a tener una excelente transparencia y resistencia a la intemperie, puede usarse favorablemente para etiquetas que usan bases compuestas por materiales transparentes. Además, la composición adhesiva termofusible de la presente invención, debido a su baja decoloración con el tiempo, puede usarse favorablemente para etiquetas térmicas que tienen papel térmico o papel sintético térmico como base.

20 Los ejemplos de adherentes para las etiquetas incluyen productos de plástico tales como botellas de plástico y fundas de espuma plástica; productos de papel o cartón de fibras corrugadas tales como cajas de cartón de fibras corrugadas; productos de vidrio tales como botellas de vidrio; productos de metal y otros productos de material inorgánico tales como productos de cerámica.

25 La etiqueta que comprende un laminado que contiene una capa adhesiva compuesta por la composición adhesiva termofusible de la presente invención raramente sufre aceleración de la adhesión durante el almacenamiento a una temperatura que es un poco superior a la temperatura ambiente (p. ej., 60 °C), y es desprendible sin transferencia de adhesivo después de usar. Además, puede dejarse adherir a un adherente incluso a bajas temperaturas (-40 a +10 °C), e incluso si se almacena a bajas temperaturas (-40 a +10 °C), no se cae.

30 Los usos ejemplares para decoración/visualización incluyen sellos de visualización de peligro, cintas de líneas, marcajes de cableado, cintas adhesivas luminosas posluminescentes y láminas reflectantes.

35 Los ejemplos de películas ópticas de tipo adhesión incluyen películas ópticas sobre al menos una parte o toda de una o ambas superficies en las cuales se ha formado una capa adhesiva, tales como películas polarizantes, placas polarizantes, películas retardantes, películas ampliadoras del ángulo de visión, películas mejoradoras de la luminancia, películas antirreflejos, películas antideslumbrantes, filtros de color, paneles de guía de luz, películas de difusión, láminas prismáticas, películas apantalladoras de ondas electromagnéticas, películas absorbentes de infrarrojo cercano, películas ópticas compuestas funcionales, películas para laminación de ITO, películas que confieren resistencia a impactos y películas mejoradoras de la visibilidad. Las películas ópticas de tipo adhesión incluyen películas en que se ha formado una capa adhesiva compuesta por la composición adhesiva termofusible de la presente invención sobre una capa protectora usada para proteger una superficie de la película óptica anterior. Las películas ópticas de tipo adhesión se usan favorablemente en diversos dispositivos de visualización de imágenes, tales como dispositivos de visualización en cristal líquido, PDP, dispositivos de visualización de EL orgánicos, papel electrónico, máquinas de juegos y terminales móviles.

40 Los usos ejemplares para aislamiento eléctrico incluyen cobertura protectora o aislamiento de bobinas, y aislamiento de capa tal como aislamiento de capa de motor/transformador. Los usos ejemplares para mantener y fijar equipos eléctricos incluyen cintas portadoras, el envasado y fijación de tubos de rayos catódicos, el empalme y refuerzo con nervios. Los usos ejemplares para la producción de semiconductores incluyen la protección de obleas de silicio. Los usos ejemplares para ligamiento incluyen fijación en diversos campos adhesivos, automóviles, trenes eléctricos y equipos eléctricos, fijación de placas de impresión, ligamiento para construcción, fijación de placas indicadoras, ligamiento en el hogar y ligamiento a superficies rugosas, superficies irregulares y superficies curvas. Los usos ejemplares para sellado incluyen sellado para aislamiento térmico, aislamiento de vibraciones, resistencia al agua, resistencia a la humedad, aislamiento del sonido y resistencia al polvo. Los usos ejemplares para la prevención de la corrosión/resistencia al agua incluyen prevención de la corrosión para tuberías de gas y tuberías de agua, prevención de la corrosión para tuberías de gran diámetro y prevención de la corrosión para edificios de obras públicas.

45 Los ejemplos de usos médicos y sanitarios incluyen usos para fármacos absorbentes percutáneos tales como agentes

5 antiinflamatorios analgésicos (emplastos, cataplasmas), emplastos para el catarro, parches antipruríticos y agentes suavizantes de queratina; usos para diversas cintas, tales como emplastos de primeros auxilios (que contienen germicida), apósitos quirúrgicos/cintas quirúrgicas, emplastos, cintas hemostáticas, cintas para dispositivos de eliminación de desechos humanos (cintas de fijación de ano artificial), cintas para suturar, cintas antibacterianas, vendajes de fijación, vendas autoadhesivas, cintas adhesivas para la mucosa oral, cintas para deportistas y cintas depilatorias; usos para belleza, tales como estuches faciales, láminas humectantes para la piel alrededor de los ojos y estuches de exfoliación de queratina; usos de unión en materiales sanitarios tales como pañales y sábanas para mascotas; sábanas refrigerantes, calentadores corporales de bolsillo y usos para resistencia al polvo, resistencia al agua y captura de insectos nocivos. Los usos ejemplares para materiales de sellado de piezas electrónicas/eléctricas incluyen monitores de cristal líquido y celdas solares.

Ejemplos

La presente invención se describe además con referencia a los siguientes ejemplos, pero debería considerarse que la presente invención no está limitada en modo alguno a esos ejemplos.

15 Se midieron o evaluaron diversas propiedades de los ejemplos y ejemplos comparativos mediante los siguientes métodos.

(1) Peso molecular medio ponderado (Mw) y distribución de peso molecular (Mw/Mn) de los copolímeros de bloque acrílico (I-1) a (I-6)

Se determinó el peso molecular medio ponderado como un peso molecular en términos del patrón poliestireno mediante el uso de cromatografía de permeación en gel (abreviado a GPC de aquí en adelante).

20 Aparato: aparato de GPC "HLC-8020" fabricado por Tosoh Corporation

Columna de separación: "TSKgel GMHXL", "G4000HXL" y "G5000HXL", fabricadas por Tosoh Corporation, se conectaron en serie.

Eluyente: tetrahidrofurano

Caudal de eluyente: 1,0 ml/min

25 Temperatura de columna: 40 °C

Método de detección: índice refractivo (IR) diferencial

(2) Contenido de cada bloque polimérico en los copolímeros de bloque acrílicos (I-1) a (I-6).

Se determinó el contenido por RMN-¹H.

Aparato: aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" fabricado por JEOL Ltd.

30 Disolvente: cloroformo deuterado

35 En un espectro de RMN-¹H de copolímeros de bloque acrílicos (I-1) a (I-6), obtenido en los Ejemplos de síntesis 1 a 6, se asignaron las señales en las cercanías de 3,6 ppm, 3,7 ppm y 4,0 ppm a un grupo éster de una unidad de metacrilato de metilo (-O-CH₃), un grupo éster de una unidad de acrilato de metilo (-O-CH₃) y un grupo éster de una unidad de acrilato de n-butilo o una unidad de acrilato de 2-etilhexilo (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ u -O-CH₂-CH(-CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), respectivamente, y se determinó el contenido de cada componente de copolimerización mediante la relación de sus valores integrales.

(3) Relación de monómero constituyente del bloque polimérico (B) en los copolímeros de bloque acrílicos (I-1), (I-2) e (I-6).

Se determinó la relación por RMN-¹H.

40 Aparato: aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" fabricado por JEOL Ltd.

Disolvente: cloroformo deuterado

45 En un espectro de RMN-¹H de copolímeros de bloque acrílicos (I-1), (I-2) e (I-6) obtenidos en los Ejemplos de síntesis 1, 2 y 6, se asignaron las señales en las cercanías de 3,7 ppm y 4,0 ppm a un grupo éster de una unidad de acrilato de metilo (-O-CH₃) y un grupo éster de una unidad de acrilato de n-butilo o una unidad de acrilato de 2-etilhexilo (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ u -O-CH₂-CH(-CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), respectivamente, y se determinó la relación de cada uno de los monómeros constituyentes del bloque polimérico (B) mediante la relación de sus valores integrales.

(4) Relación del monómero constituyente del bloque polimérico (B) en el copolímero de bloque acrílico (I-5)

Se determinó el contenido por RMN-¹H.

Aparato: aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" fabricado por JEOL Ltd.

Disolvente: cloroformo deuterado

5 En un espectro de RMN-¹H de una mezcla de acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo muestreada en (1) del Ejemplo de síntesis 5, se asignaron las señales en las cercanías de 4,1 ppm y 4.2 a un grupo éster de acrilato de 2-etilhexilo (-O-CH₂-CH(-CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) y un grupo éster de acrilato de n-butilo (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), respectivamente, y se determinó el contenido basado en la relación molar de cada monómero por la relación de sus valores integrales. Se convirtió este contenido en una relación másica basándose en el peso molecular de la unidad monomérica, que se definió entonces como la relación másica de cada uno de los monómeros constituyentes del bloque polimérico (B).

(5) Tanδ, viscosidad compleja y módulo de almacenamiento de viscoelasticidad

15 Se disolvió cada uno de los copolímeros de bloque descritos en la Tabla 1 en tolueno preparando una solución en tolueno que tiene una concentración de 30 % en masa, y se sometió cada solución a moldeo en solución obteniendo una lámina que tiene un grosor de 1 mm. Se midió entonces la viscoelasticidad dinámica de la lámina en vibración torsional en las siguientes condiciones para determinar tanδ (módulo de cizalla de pérdida/módulo de cizalla de almacenamiento), viscosidad compleja y módulo de almacenamiento.

Aparato: "Advanced Rheometric Expansion System" fabricado por Rheometric Scientific Ltd.

Placa paralela: diámetro de 8 mm

Modo de vibración: vibración torsional

20 Número de vibraciones: 6,28 rad/s

Intervalo de medida de temperatura: -50 °C a 250 °C

Tasa de calentamiento: 3 °C/min

Deformación: 0,05 % (-50 °C a -37 °C), 1,0 % (-37 °C a -15 °C), 5,0 % (-15 °C a 250 °C)

(6) Fuerza adhesiva

25 Se midió la fuerza adhesiva de acuerdo con la norma JIS Z0237, aparte de la tasa de desprendimiento y del método de almacenamiento de muestras. Específicamente, se cortó una cinta adhesiva preparada en el Ejemplo o Ejemplo comparativo con una anchura de 25 mm y una longitud de 100 mm y se pegó la cinta con un producto de placa de acero inoxidable (SUS304) (tratamiento de recocido brillante (al que se hace referencia de aquí en adelante como tratamiento de BA)) haciendo que un rodillo de 2 kg de peso oscile dos veces a una tasa de 10 mm/s. La placa de acero inoxidable a la que se pegó la cinta adhesiva se almacenó a temperatura ambiente durante 24 horas, y después de ello, se desprendió a 23 °C a una tasa de 30 mm/min o 300 mm/min en dirección de 180 ° para medir la fuerza adhesiva. De forma similar, se calentó a 130 °C durante 30 minutos la placa inoxidable a la que se pegó la cinta adhesiva, se almacenó a temperatura ambiente durante 23,5 horas y, después de ello, se desprendió en las mismas condiciones para medir la fuerza adhesiva. En el caso en que apareciera retención y deslizamiento, el valor máximo se consideró como la fuerza adhesiva. En el caso de que la fuerza adhesiva con el adherente fuera tan alta que la capa adhesiva cayera del material básico de soporte y permaneciera sobre el lado adherente en el momento de la prueba de desprendimiento, esto se describió como "transferencia": en este caso, puede decirse que la fuerza adhesiva al adherente es mayor que el valor medido.

(7) Fuerza de sujeción (SAFT)

40 Se midió la fuerza de sujeción de acuerdo con la norma ASTM D4498. Específicamente, se cortó una cinta adhesiva preparada en el Ejemplo o Ejemplo comparativo a una anchura de 25 mm y una longitud de 25 mm y se pegó la cinta a una placa de acero inoxidable (SUS304) (producto de tratamiento de BA) haciendo que un rodillo de 2 kg de peso oscile dos veces a una tasa de 10 mm/s. Se colgó entonces una carga de 500 g y se elevó la temperatura de 40 °C a 205 °C a una tasa de 0,5 °C/min para determinar la temperatura a la que la carga caía. Cuanto menor es la temperatura, menor es la temperatura de fusión y es posible el recubrimiento por fusión térmica a menor temperatura.

(8) Adherencia de bola

50 Se midió la adherencia de bola de acuerdo con la norma JIS 20237. Específicamente, se dispuso una cinta adhesiva preparada en el Ejemplo o Ejemplo comparativo de modo que tuviera un ángulo de inclinación de 30 °. Sobre la cinta, se hicieron rodar bolas basadas en el método de adherencia de bola para determinar el número máximo de bola que se paraba sobre la cinta adhesiva. Cuando menor es el número de bola, menor es la adherencia.

"Ejemplo de síntesis 1" [Síntesis del copolímero de bloque (I-1)]

(1) Se purgó el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros con nitrógeno y se introdujeron entonces 940 g de tolueno y 46,6 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 37,4 g de una solución de tolueno que contiene 18,8 mmol de isobutilbis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio y se añadieron además 3,15 g de una solución mezclada de ciclohexano y n-hexano que contenía 5,37 mmol de *sec*-butil-litio. Posteriormente, se añadieron a esta solución mezclada 40,6 g de metacrilato de metilo. Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la relación de conversión de polimerización del metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. A continuación, se enfrió la solución mezclada de reacción a -30 °C y se añadieron gota a gota 265 g de una mezcla de acrilato de metilo/acrilato de n-butilo (relación másica: 50/50) durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición gota a gota, se realizó una agitación durante 5 minutos a -30 °C. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de la mezcla de acrilato de metilo/acrilato de n-butilo no era menor de un 99,9 %. Posteriormente, se añadieron a la solución mezclada de reacción 40,6 g de metacrilato de metilo y se agitó la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Después de ello, se añadieron 13,7 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. Se vertió la solución de reacción resultante en 15 kg de metanol formando un precipitado blanco. Se recuperó el precipitado blanco por filtración y se secó, obteniendo 330 g de copolímero de bloque acrílico (al que se hace referencia como "copolímero de bloque acrílico (I-1)" de aquí en adelante).

(2) Se sometió el copolímero de bloque acrílico (I-1) obtenido a RMN-¹H y GPC y, como resultado, este copolímero era un copolímero tribloque consistente en poli(metacrilato de metilo)-poli(acrilato de metilo/acrilato de n-butilo)-poli(metacrilato de metilo) y tenía un peso molecular medio ponderado (Mw) de 71.900, un peso molecular medio numérico (Mn) de 67.700 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,06. El contenido de cada bloque polimérico en el copolímero de bloque acrílico (I-1) era como sigue: el contenido del bloque de polímero de metacrilato de metilo era de 23,5 % en masa y el contenido del bloque de copolímero de (acrilato de metilo/acrilato de n-butilo) era de 76,5 % en masa.

"Ejemplo de síntesis 2" [Síntesis del copolímero de bloque acrílico (I-2)]

(1) Se purgó el interior de un matraz de 3 bocas de 2 litros con nitrógeno y se introdujeron entonces 992 g de tolueno y 50,6 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 34,8 g de solución de tolueno que contenía 17,5 mmol de isobutilbis-(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio y 3,42 g de una solución mezclada de ciclohexano y n-hexano que contenía 5,83 mmol de *sec*-butil-litio. Posteriormente, se añadieron a esta solución mezclada 38,8 g de metacrilato de metilo. Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la tasa de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. A continuación, se enfrió la solución mezclada de reacción a -30 °C y se añadieron gota a gota 252 g de una mezcla de acrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo (relación másica: 50/50) durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición gota a gota, se realizó una agitación durante 5 minutos a -30 °C. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de la mezcla de acrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo no era menor de un 99,9 %. Posteriormente, se añadieron 38,8 g de metacrilato de metilo a la solución mezclada de reacción y se agitó la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Después de ello, se añadieron 13,5 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. Se vertió la solución de reacción resultante en 15 kg de metanol formando un precipitado blanco. Se recuperó el precipitado blanco por filtración y se secó, obteniéndose 315 g de un copolímero de bloque acrílico (al que se hace referencia como "copolímero de bloque acrílico (I-2)" de aquí en adelante).

(2) Se sometió el copolímero de bloque acrílico (I-2) obtenido a RMN-¹H y GPC y, como resultado, este copolímero era un copolímero tribloque consistente en poli(metacrilato de metilo)-poli(acrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo)-poli(metacrilato de metilo) y tenía un peso molecular medio ponderado (Mw) de 76.400, un peso molecular medio numérico (Mn) de 71.800 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,06. El contenido de cada bloque polimérico en el copolímero de bloque acrílico (I-2) era como sigue: el contenido del bloque de polímero de metacrilato de metilo era de 22,0 % en masa, y el contenido del bloque de copolímero de (acrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo) era de 78,0 % en masa.

"Ejemplo de síntesis 3" [Síntesis del copolímero de bloque acrílico (I-3)]

(1) Se purgó el interior de un matraz de 3 bocas de 2 litros con nitrógeno y se introdujeron entonces 975 g de tolueno y 48,1 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 33,0 g de solución de tolueno que contenía 16,6 mmol de isobutilbis-(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio y 3,25 g de una solución mezclada de ciclohexano y n-hexano que contenía 5,54 mmol de *sec*-butil-litio. Posteriormente, se añadieron a esta solución mezclada 42,9 g de metacrilato de metilo. Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la tasa de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. A continuación, se enfrió la solución mezclada de reacción a -30 °C y se añadieron gota a gota 279 g de acrilato de n-butilo durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición gota a gota, se realizó una agitación durante 5 minutos a -30 °C. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de acrilato de n-butilo no era menor de un 99,9 %. Posteriormente, se añadieron 42,9 g de metacrilato de metilo a la solución mezclada de reacción y se agitó la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Después de ello, se añadieron 12,8 g de metanol para terminar la reacción

de polimerización. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. Se vertió la solución de reacción resultante en 15 kg de metanol formando un precipitado blanco. Se recuperó el precipitado blanco por filtración y se secó, obteniéndose 355 g de un copolímero de bloque acrílico (al que se hace referencia como "copolímero de bloque acrílico (I-3)" de aquí en adelante).

5 (2) Se sometió el copolímero de bloque acrílico (I-3) obtenido a RMN-¹H y GPC y, como resultado, este copolímero era un copolímero tribloque consistente en poli(metacrilato de metilo)-poli(acrilato de n-butilo)-poli(metacrilato de metilo) y tenía un peso molecular medio ponderado (Mw) de 78.400, un peso molecular medio numérico (Mn) de 72.800 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,08. El contenido de cada bloque polimérico en el copolímero de bloque acrílico (I-3) era como sigue: el contenido del bloque de polímero de metacrilato de metilo era de 23,1 % en masa, y el contenido del bloque polimérico de acrilato de n-butilo era de 76,9 % en masa.

10 "Ejemplo de síntesis 4" [Síntesis del copolímero de bloque acrílico (I-4)]

15 (1) Se purgó el interior de un matraz de 3 bocas de 2 litros con nitrógeno y se introdujeron entonces 975 g de tolueno y 48,1 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 33,0 de solución de tolueno que contenía 16,6 mmol de isobutilbis-(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio y 3,25 g de una solución mezclada de ciclohexano y n-hexano que contenía 5,54 mmol de *sec*-butil-litio. Posteriormente, se añadieron a esta solución mezclada 41,0 g de metacrilato de metilo. Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la tasa de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. A continuación, se enfrió la solución mezclada de reacción a -30 °C y se añadieron gota a gota 267 g de acrilato de 2-etilhexilo durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición gota a gota, se realizó una agitación durante 5 minutos a -30 °C. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de acrilato de n-butilo no era menor de un 99,9 %. Posteriormente, se añadieron 41,0 g de metacrilato de metilo a la solución mezclada de reacción y se agitó la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Después de ello, se añadieron 12,8 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. Se vertió la solución de reacción resultante en 15 kg de metanol formando un precipitado blanco. Se recuperó el precipitado blanco por filtración y se secó, obteniéndose 330 g de un copolímero de bloque acrílico (al que se hace referencia como "copolímero de bloque acrílico (I-4)" de aquí en adelante).

20 (2) Se sometió el copolímero de bloque acrílico (I-4) obtenido a RMN-¹H y GPC y, como resultado, este copolímero era un copolímero tribloque consistente en poli(metacrilato de metilo)-poli(acrilato de 2-etilhexilo)-poli(metacrilato de metilo) y tenía un peso molecular medio ponderado (Mw) de 65.000, un peso molecular medio numérico (Mn) de 59.500 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,09. El contenido de cada bloque polimérico en el copolímero de bloque acrílico (I-4) era como sigue: el contenido del bloque de polímero de metacrilato de metilo era de 24,0 % en masa, y el contenido del bloque polimérico de acrilato de 2-etilhexilo era de 76,0 % en masa.

25 "Ejemplo de síntesis 5" [Síntesis del copolímero de bloque acrílico (I-5)]

35 (1) Se purgó el interior de un matraz de 3 bocas de 2 litros con nitrógeno y se introdujeron entonces 975 g de tolueno y 48,1 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 33,0 de solución de tolueno que contenía 16,6 mmol de isobutilbis-(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio y 3,25 g de una solución mezclada de ciclohexano y n-hexano que contenía 5,54 mmol de *sec*-butil-litio. Posteriormente, se añadieron a esta solución mezclada 42,9 g de metacrilato de metilo. Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la tasa de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. A continuación, se enfrió la solución mezclada de reacción a -30 °C y se añadieron gota a gota 279 g de una mezcla de acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo (relación másica 50/50), parte de la cual se muestreó, durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición gota a gota, se realizó una agitación durante 5 minutos a -30 °C. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de la mezcla de acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo no era menor de un 99,9 %. Posteriormente, se añadieron 42,9 g de metacrilato de metilo a la solución mezclada de reacción y se agitó la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Después de ello, se añadieron 12,8 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. Se vertió la solución de reacción resultante en 15 kg de metanol formando un precipitado blanco. Se recuperó el precipitado blanco por filtración y se secó, obteniéndose 350 g de un copolímero de bloque acrílico (al que se hace referencia como "copolímero de bloque acrílico (I-5)" de aquí en adelante).

45 (2) Se sometió el copolímero de bloque acrílico (I-5) obtenido a RMN-¹H y GPC y, como resultado, este copolímero era un copolímero tribloque consistente en poli(metacrilato de metilo)-poli(acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo)-poli(metacrilato de metilo) y tenía un peso molecular medio ponderado (Mw) de 64.600, un peso molecular medio numérico (Mn) de 59.900 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,08. El contenido de cada bloque polimérico en el copolímero de bloque acrílico (I-5) era como sigue: el contenido del bloque de polímero de metacrilato de metilo era de 25,4 % en masa, y el contenido del bloque de copolímero de (acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo) era de 74,6 % en masa.

"Ejemplo de síntesis 6" [Síntesis del copolímero de bloque acrílico (I-6)]

(1) Se purgó el interior de un matraz de 3 bocas de 2 litros con nitrógeno y se introdujeron entonces 985 g de tolueno y 48,8 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadieron 38,0 g de solución de tolueno que contenía 19,1 mmol de isobutilbis-(2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenoxi)aluminio y 3,30 g de una solución mezclada de ciclohexano y n-hexano que contenía 5,62 mmol de *sec*-butil-litio. Posteriormente, se añadieron a esta solución mezclada 28,2 g de metacrilato de metilo. Después de agitar durante 60 minutos a temperatura ambiente, la tasa de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. A continuación, se enfrió la solución mezclada de reacción a -30 °C y se añadieron gota a gota 141 g de una mezcla de acrilato de metilo/acrilato de n-butilo (relación másica 10/90) durante un periodo de 2 horas. Después de completar la adición gota a gota, se realizó una agitación durante 5 minutos a -30 °C. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de la mezcla de acrilato de metilo/acrilato de n-butilo no era menor de un 99,9 %. Posteriormente, se añadieron 15,1 g de metacrilato de metilo a la solución mezclada de reacción y se agitó la mezcla durante una noche a temperatura ambiente. Después de ello, se añadieron 14,0 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. En ese momento, la relación de conversión de polimerización de metacrilato de metilo no era menor de un 99,9 %. Se vertió la solución de reacción resultante en 15 kg de metanol formando un precipitado blanco. Se recuperó el precipitado blanco por filtración y se secó, obteniéndose 165 g de un copolímero de bloque acrílico (al que se hace referencia como "copolímero de bloque acrílico (I-6)" de aquí en adelante).

(2) Se sometió el copolímero de bloque acrílico (I-6) obtenido a RMN-¹H y GPC y, como resultado, este copolímero era un copolímero tribloque consistente en poli(metacrilato de metilo)-poli(acrilato de metilo /acrilato de n-butilo)-poli(metacrilato de metilo) y tenía un peso molecular medio ponderado (Mw) de 92.300, un peso molecular medio numérico (Mn) de 83.600 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,10. El contenido de cada bloque polimérico en el copolímero de bloque acrílico (I-6) era como sigue: el contenido del bloque de polímero de metacrilato de metilo era de 19,2 % en masa, y el contenido del bloque de copolímero de (acrilato de metilo/acrilato de n-butilo) era de 80,8 % en masa.

Se exponen los valores apropiados de los copolímeros de bloque acrílico (I-1) a (I-6) obtenidos en los Ejemplos de síntesis 1 a 6 anteriores en la siguiente Tabla 1. En la Tabla 1, acrilato de metilo se abrevia a MA, metacrilato de metilo se abrevia a MMA, acrilato de butilo se abrevia a nBA y acrilato de 2-etilhexilo se abrevia a 2EHA.

Tabla 1

	Ejemplo de síntesis 1	Ejemplo de síntesis 2	Ejemplo de síntesis 3	Ejemplo de síntesis 4	Ejemplo de síntesis 5	Ejemplo de síntesis 6
Copolímero de bloque	(I-1)	(I-2)	(I-3)	(I-4)	(I-5)	(I-6)
Relación composicional (relación másica) en el bloque polimérico B	MA/nBA 50/50	MA/2EHA 50/50	nBA 100	2EHA 100	nBA/2EHA 50/50	MA/nBA 10/90
Mw del copolímero de bloque	71.900	76.400	78.400	65.000	64.600	92.300
Mw/Mn del copolímero de bloque	1,06	1,06	1,08	1,09	1,08	1,10
Contenido de MMA (% másico) en el copolímero de bloque	23,5	22,0	23,1	24,0	25,4	19,2
Temperatura máxima (°C) de tanδ	25	8	-33	-44	-40	-24
Viscosidad compleja (130 °C) (Pa·s)	5.200	3.600	16.200	30.900	35.500	9.000
Módulo de cizalla de almacenamiento G' (130 °C) (Pa)	5.900	4.500	94.800	191.000	215.000	47.300
Módulo de cizalla de almacenamiento (log G')	3,8	3,7	5,0	5,3	5,3	4,7

"Ejemplos 1 y 2, Ejemplos comparativos 1 a 4"

En los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se disolvió cada uno de los copolímeros de bloque acrílicos mostrados en

5

la Tabla 2 en tolueno preparando una solución de tolueno que contenía un 35 % en masa de contenido de sólidos. Se recubrió entonces una película de poli(tereftalato de etileno) (Toyobo Ester Film E5000, grosor: 50 µm) con la solución de tolueno anterior mediante un recubridor de modo que el grosor de la capa adhesiva después de secar se volviera de 25 µm y, después de ello, se sometió la película a secado a 60 °C durante 30 minutos preparando una cinta adhesiva. Se evaluaron diversas propiedades de la cinta adhesiva resultante mediante los métodos anteriormente citados. Se muestran los resultados en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Copolímero de bloque	(I-1)	(I-2)	(I-3)	(I-4)	(I-5)	(I-6)
Fuerza adhesiva de SUS (N/25 mm) a temperatura ambiente 24 horas						
Tasa de desprendimiento a 30 mm/min	7,5*	10,6	7,3	1,4	5,7	16,6
Tasa de desprendimiento a 300 mm/min	2,1*	7,0*	11,4	4,8	9,9	14,9
Fuerza adhesiva de SUS (N/25 mm) a 130 °C 30 min + temperatura ambiente 23,5 horas						
Tasa de desprendimiento a 30 mm/min	30,8	17,6	8,5	2,6	8,5	17,9
Tasa de desprendimiento a 300 mm/min	13,0**	20,4	12,2	4,0	9,5	22,1
SAFT (temperatura a la que aparecía una caída, °C)	116	121	150	197	166	145
Adhesión de bola	<1	<1	4	8	6	2

*Retención y deslizamiento

**Retención y deslizamiento + transferencia

- 10 Según los resultados de la Tabla 2, los adhesivos de los Ejemplos 1 y 2 compuestos por copolímeros de bloque acrílicos (I-1) y (I-2), respectivamente, satisfacen los requisitos de la presente invención, tienen baja fuerza adhesiva y adherencia a temperatura ambiente y, mediante tratamiento térmico a una temperatura relativamente baja de 130 °C, pueden tener una fuerza adhesiva aumentada. Tales adhesivos son fácilmente desprendibles si se pegan sin éxito y, después de tratamiento térmico, pueden usarse favorablemente como adhesivo termofusible que no se cae. Los
- 15 adhesivos de los Ejemplos 1 y 2 tienen una baja adherencia y, por tanto, en su procesamiento en láminas, pueden proporcionarse en forma de un rodillo sin usar una película separada sobre el lado posterior del material básico. De este modo, desde el punto de vista de reducir desechos también, el adhesivo termofusible puede usarse como uno excelente. En contraposición, los adhesivos de los Ejemplos comparativos 1 a 4 que usan los copolímeros de bloque acrílicos (I-3) a (I-6), respectivamente, no consiguen satisfacer los requisitos de la presente invención, tienen una alta adherencia y una alta fuerza adhesiva a temperatura ambiente, y por lo tanto es difícil desprenderlos cuando se pegan sin éxito.
- 20

La composición adhesiva termofusible de la presente invención tiene una baja viscosidad en estado fundido y por tanto puede adherirse mediante recubrimiento por fusión térmica a baja temperatura y tratamiento térmico a baja temperatura.

- 25 También, la composición adhesiva termofusible de la presente invención tiene una baja adherencia, con el resultado de que un producto adhesivo que tiene una capa adhesiva fabricada a partir de esa composición adhesiva, incluso si se pega sin éxito a un adherente, es fácilmente readherible. Además, al colocar la composición termofusible exactamente sobre un adherente seguido de tratamiento térmico, la capa adhesiva llega a tener una fuerza adhesiva suficientemente alta, con el resultado de que el producto adhesivo puede adherirse al adherente con una fuerza adhesiva suficiente. Además, un producto adhesivo, tal como una lámina adhesiva y una película adhesiva, que usa
- 30 la composición adhesiva termofusible de la presente invención, puede proporcionarse en forma de un rodillo en que el producto adhesivo se enrolla alrededor de un rodillo sin capas de película protectora proporcionadas sobre la capa

adhesiva, y en este caso, la capa adhesiva apenas se adhiere a la capa básica. Por tanto, al desenrollar el producto adhesivo enrollado sin capas de película protectora en un sitio donde se va a usar el producto adhesivo, puede usarse el producto adhesivo como lámina adhesiva y como película adhesiva. Por las razones anteriores, la composición adhesiva termofusible de la presente invención es útil.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva termofusible que comprende un copolímero de bloque acrílico (I) que tiene al menos un bloque polimérico (A) que comprende unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque polimérico (B) que comprende unidades de éster de ácido acrílico, en la que las unidades de éster de ácido acrílico del bloque polimérico (B) se preparan a partir de un éster de ácido acrílico (1) que es acrilato de metilo y un éster de ácido acrílico (2) representado por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (2) (en la que R^2 es un grupo orgánico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono) y la relación másica de (1)/(2) de éster de ácido acrílico (1) a éster de ácido acrílico (2) es de 90/10 a 25/75, y en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene la estructura de un copolímero de bloque lineal y tiene una relación (Mw/Mn) de peso molecular medio ponderado (Mw) a peso molecular medio numérico (Mn) de 1,0 a 1,5, en la que el peso molecular medio ponderado se determina por cromatografía de permeación en gel en términos de patrón de poliestireno.
2. La composición adhesiva termofusible según la reivindicación 1, en la que el bloque polimérico (B) en el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una temperatura de transición vítrea de -30 a 30 °C, como se determina por DSC, y el bloque polimérico (A) en el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una temperatura de transición vítrea de 80 a 140 °C, como se determina por DSC.
3. La composición adhesiva termofusible según la reivindicación 1 o 2, en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene al menos una temperatura máxima de $\tan\delta$ (módulo de cizalla de pérdida/módulo de cizalla de almacenamiento) presente en el intervalo de -20 a 40 °C, estando determinada la $\tan\delta$ a partir de la viscoelasticidad dinámica en vibración torsional.
4. La composición adhesiva termofusible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene una viscosidad compleja a 130 °C de no más de 15.000 Pa.s medida con un instrumento de medida de la viscoelasticidad dinámica (de tipo torsión).
5. La composición adhesiva termofusible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de bloque acrílico (I) tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) de 30.000 a 300.000.
6. La composición adhesiva termofusible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el éster de ácido acrílico (2) es acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo.
7. Uso de una composición adhesiva termofusible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en procesamiento de adhesión termosensible o procesamiento de recubrimiento por fusión térmica a una temperatura no mayor de 140 °C.
8. La composición adhesiva termofusible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el contenido de copolímero de bloque acrílico (I) no es menor de un 40 % en masa respecto al contenido total de contenidos sólidos de la composición adhesiva termofusible.
9. Un laminado obtenido laminando una capa que comprende la composición adhesiva termofusible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 8 con al menos una capa básica.
10. Una etiqueta que tiene el laminado según la reivindicación 9.
11. Una lámina adhesiva termosensible que tiene una capa que comprende la composición adhesiva termosensible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 8.