

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 735 876**

(51) Int. Cl.:

C08F 8/32 (2006.01)

C09J 133/26 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2014 PCT/JP2014/072823**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15030207**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2014 E 14840498 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3040351**

(54) Título: **Copolímero acrílico de bloques modificado, método para producirlo y uso previsto del mismo**

(30) Prioridad:

**30.08.2013 JP 2013180728
28.02.2014 JP 2014039909**

(73) Titular/es:

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

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2019

(72) Inventor/es:

**KAWASAKI, MASAHIRO;
OKAMOTO, ISAMU y
NAKAMURA, EIJI**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 876 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero acrílico de bloques modificado, método para producirlo y uso previsto del mismo

La presente invención se refiere a un copolímero acrílico de bloques modificado, y a un método para producirlo y a su uso. Más específicamente, la presente invención se refiere a un copolímero acrílico de bloques modificado que tiene una alta temperatura (T_g) a la que el módulo elástico de pérdida disminuye rápidamente, a un método para producir

5 el copolímero acrílico de bloques modificado, y a un adhesivo acrílico y un producto adhesivo que tienen excelente resistencia térmica, adherencia y procesabilidad durante la conformación.

Los copolímeros de bloques tienen las características de cada uno de sus bloques de polímeros constituyentes, actúan en consecuencia, y son útiles en uniones de adhesión, tensioactivos poliméricos, elastómeros termoplásticos y similares. Por ejemplo, se conoce un copolímero de bloques que comprende un bloque de polímero tipo éster de ácido metacrílico y un bloque de polímero tipo éster de ácido acrílico (Documento de Patente 1). Este copolímero de bloques tiene una excelente procesabilidad durante la conformación, transparencia, resistencia a la intemperie y similares y, por lo tanto, se utiliza en elementos electrónicos, elementos industriales, componentes de necesidades diarias y similares.

10 15 Los adhesivos acrílicos son superiores a los adhesivos basados en caucho en resistencia a la intemperie y resistencia térmica y, por lo tanto, se utilizan, por ejemplo, en cintas y láminas adhesivas. Como polímeros base para el adhesivo acrílico, se conocen los copolímeros acrílicos al azar y los copolímeros acrílicos de bloques.

Como los copolímeros acrílicos de bloques, el Documento de Patente 3 describe un copolímero de bloques que comprende un bloque de polímero que comprende un éster de alquilo del ácido metacrílico y un bloque de polímero que comprende un éster de alquilo del ácido acrílico, como polímero base para un adhesivo sensible a la presión. El Documento de Patente 4 describe un copolímero de bloques que comprende un bloque de polímero compuesto principalmente por un éster de alquilo del ácido metacrílico y que tiene una temperatura de transición vítrea de no menos que +110°C y una sindiotacticidad de no menos que 70% y un bloque de polímero compuesto principalmente por un éster de alquilo del ácido acrílico y/o un éster de alquilo del ácido metacrílico y que tiene una temperatura de transición vítrea de no más que +30°C, como polímero base para un adhesivo termofusible.

20 25 Documento de Patente 1: JP H11-335432 A

Documento de Patente 2: JP S60-210606 A

Documento de Patente 3: JP H02-103277 A

Documento de Patente 4: JP H11-302617 A

30 Documento 1 no de Patente: J. Applied Polymer Sci., 76, 1876, 2000.

El copolímero de bloques descrito en el Documento de Patente 1 tiene una mala resistencia térmica, mala miscibilidad con otras resinas y propiedades similares, y por lo tanto sus aplicaciones son limitadas. Como una técnica para mejorar la resistencia térmica de la resina metacrílica mientras se conserva su transparencia, el Documento de Patente 2 describe un método para producir un polímero que contiene metacrilimida, método comprende someter una resina metacrílica y una sustancia representada por $R-NH_2$ a una reacción en presencia de un disolvente no polimerizable a una temperatura no inferior a 100°C y menor que 350°C, y separar una sustancia volátil del producto de reacción resultante. La resina obtenida por este método, sin embargo, tiene una mala plasticidad.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar un copolímero acrílico de bloques modificado que tenga una alta temperatura (T_g) a la que el módulo elástico de pérdida disminuye rápidamente.

40 45 Un agente adhesivo que comprende un copolímero acrílico de bloques como polímero base tiene una estructura separada de fases que se forma a partir de un bloque de polímero que tiene una alta temperatura de transición vítrea y un bloque de polímero que tiene una baja temperatura de transición vítrea. El bloque de polímero que tiene una alta temperatura de transición vítrea sirve como un sitio de reticulación física y proporciona fuerza de cohesión. Sin embargo, en el agente adhesivo que comprende el copolímero acrílico de bloques como polímero base, el sitio de reticulación se puede fundir en condiciones de alta temperatura, sin dar una fuerza de cohesión adecuada, lo que, por ejemplo, puede dar como resultado un fallo de cohesión, dejando adhesivo residual en el adherente.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un adhesivo acrílico y un producto adhesivo que tengan una resistencia al calor, una adherencia y una procesabilidad durante la conformación excelentes.

50 Se ha realizado una investigación intensiva para lograr estos objetivos y, como resultado, ahora se ha completado la presente invención que tiene las siguientes realizaciones.

[1] Un copolímero acrílico de bloques modificado, que comprende:

un bloque de polímero (A) que comprende una unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico, y

un bloque de polímero (B) que comprende una unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida,
en donde la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn)
es de 1,0 a 1,5,

el bloque de polímero (B) comprende además una unidad (c) del ácido (met)acrílico; y

- 5 el bloque de polímero (B) satisface las siguientes relaciones:

$$5 < ([d] + [c]) < 90; \text{ y}$$

$$0,01 < [d]/[c] < 0,075 \times ([d] + [c]) + 4,$$

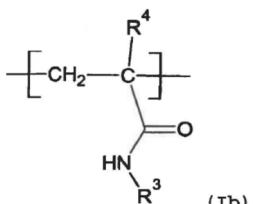
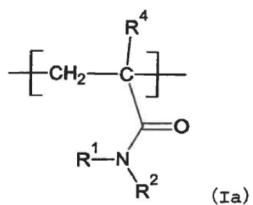
en las que [d] es una cantidad molar de la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida relativa a 100 moles de la cantidad molar total de unidades que constituyen el bloque de polímero (B), y [c] es una cantidad molar de la unidad (c) de ácido (met)acrílico relativa a 100 moles de la cantidad molar total de unidades que constituyen el bloque de polímero (B).

10 [2] El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [1], en el que la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de alquilo que no es una unidad de (met)acrilato de metilo.

[3] El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [1] o [2], en el que el bloque de polímero (B) además
15 comprende una unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico, y la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico es
estructuralmente diferente de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico.

[4] El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [3], en el que la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de metilo.

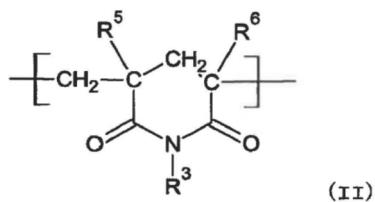
[5] El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [4], en donde la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida es una unidad representada por la Fórmula (Ia) o (Ib):



en las fórmulas (Ia) y (Ib), cada uno de R¹, R² y R³ representa independientemente un grupo alquilo que tiene
opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo
silanilo, un grupo alicíclico que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene
25 un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, R¹ y R² junto con el átomo
de nitrógeno al que están enlazados opcionalmente forman un anillo, y cada R⁴ representa independientemente un
átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

[6] El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [5], en el que el bloque de polímero (B) además comprende una unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.

30 [7] El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [6], en el que la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida es una unidad representada por la Fórmula (II):



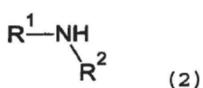
en la fórmula (II), cada R³ representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente,

un grupo sililo, un grupo amino que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, y cada uno de R⁵ y R⁶ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

- 5 [8] Un método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [7], método que comprende someter un copolímero de bloques (C) a una reacción en presencia de un compuesto tipo amina, en donde el copolímero de bloques (C) comprende un bloque de polímero (A) que comprende una unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico y un bloque de polímero (B') que comprende una unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico, la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es estructuralmente diferente de la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico, por lo que convierte parcial o totalmente la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico en al menos una seleccionada del grupo que consiste en una unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, una unidad (c) de ácido (met)acrílico y una unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.
- 10 [9] El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [8], en donde la conversión se realiza controlando la temperatura de una mezcla del copolímero de bloques (C) y el compuesto tipo amina para que sea no menor que el punto de reblandecimiento del copolímero de bloques (C).

15 [10] El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [8] o [9], en donde el compuesto tipo amina es una amina primaria o una amina secundaria.

20 [11] El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con [8] o [9], en donde el compuesto tipo amina es una amina primaria representada por la Fórmula (1) o una amina secundaria representada por la Fórmula (2):



25 en las fórmulas (1) y (2), cada uno de R¹, R² y R³ representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, y R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman opcionalmente un anillo.

30 [12] El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [8] a [11], en donde la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de alquilo que no es una unidad de (met)acrilato de metilo.

[13] El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [8] a [12], en donde la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de metilo.

35 [14] El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [8] a [13], en donde una cantidad molar del compuesto tipo amina utilizado en la reacción es de 2 moles a 100 moles con respecto a 100 moles de la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico.

[15] Un adhesivo acrílico que comprende el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con uno cualquiera de [1] a [7].

40 [16] El adhesivo acrílico de acuerdo con [15], que además comprende una resina adherente en una cantidad de no menos que 1 parte en masa y no más que 400 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado.

[17] El adhesivo acrílico según [15] o [16], que además comprende un plastificante en una cantidad de no menos que 1 parte en masa y no más que 400 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado.

45 [18] Un producto adhesivo que comprende una capa adhesiva que comprende el adhesivo acrílico de acuerdo con uno cualquiera de [15] a [17].

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención tiene una alta temperatura (T_a) a la cual el módulo elástico de pérdida disminuye rápidamente, el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención tiene una excelente resistencia térmica además de, por ejemplo, una excelente procesabilidad durante la conformación, excelente transparencia y excelente resistencia a la intemperie. El copolímero

acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención se puede usar en elementos electrónicos, elementos industriales, componentes de necesidades diarias y similares.

El adhesivo acrílico y el producto adhesivo según la presente invención tienen una excelente resistencia térmica y una excelente adherencia. Se considera que la razón por la que se obtiene este efecto es que la temperatura (T_g) a la que disminuye rápidamente el módulo elástico de pérdida es mayor en el copolímero acrílico de bloques modificado utilizado en la presente invención que en un copolímero acrílico de bloques convencional. De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un excelente rendimiento de adherencia que dura un período de tiempo prolongado incluso en un entorno con exposición a los rayos ultravioletas o en un entorno con alta temperatura y alta humedad.

5 El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención comprende un bloque de polímero (A) y un bloque de polímero (B).

10 El bloque de polímero (A) comprende una unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico. La unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad formada por una polimerización aditiva de un éster del ácido (met)acrílico. Los ejemplos 15 del éster del ácido (met)acrílico pueden incluir ésteres de acrilato de alquilo, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de s-butilo, acrilato de 2-ethylhexilo o similares; ésteres de acrilato de cicloalquilo tales como acrilato de ciclohexilo, acrilato 20 de isobornilo o similares; ésteres de acrilato de arilo tales como acrilato de fenilo o similares; ésteres de acrilato de aralquilo tales como acrilato de bencilo o similares; acrilato de glicidilo, acrilato de alilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de trimetoxisililpropilo, acrilato de trifluoroetilo, acrilato de trimetilsililo y similares; ésteres de 25 metacrilato de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-ethylhexilo, metacrilato de laurilo o similares; ésteres de metacrilato de cicloalquilo tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo o similares; ésteres de metacrilato de arilo tales como metacrilato de fenilo o similares; ésteres de metacrilato de aralquilo tales como metacrilato de bencilo o similares; metacrilato de glicidilo; metacrilato de alilo; metacrilato de trimetilsililo; metacrilato de trimetoxisililpropilo, y similares. Estos se pueden usar solos o con una combinación de dos o más.

Entre estos, como la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico, es preferible una unidad de (met)acrilato de alquilo que no sea una unidad de (met)acrilato de metilo, y el (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo y (met)acrilato de 2-ethylhexilo son más preferibles. La cantidad de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico en el bloque de polímero (A) es preferiblemente no menor que 95% en moles, y más preferiblemente no menor que 99% en moles.

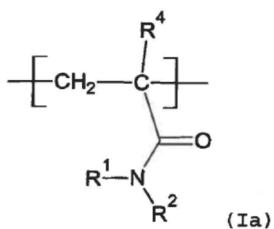
30 El bloque de polímero (A) puede comprender una unidad de monómero además de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico, los ejemplos de la unidad de monómero pueden incluir una unidad de vinilo aromático tal como estireno o similar, una unidad de α -olefina tal como como etileno, propileno o similares, una unidad de dieno conjugado tal como butadieno, isopreno o similares, y similares.

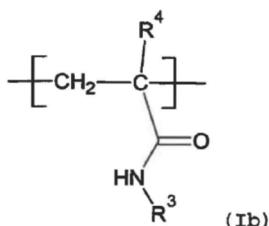
35 El peso molecular promedio en número del bloque de polímero (A) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 500 a 500000.

El bloque de polímero (B) comprende una unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida y una unidad (c) de ácido (met)acrílico.

40 La unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida en el bloque de polímero (B) es estructuralmente la misma que la unidad que se espera que se forme mediante una polimerización aditiva de una (met)acrilamida N-sustituida. Cabe señalar que es difícil hacer que un monómero tipo (met)acrilamida N-sustituida experimente una polimerización aditiva por el método de polimerización aniónica viva empleado generalmente como un método de producción de copolímeros de bloque que se describirá más adelante.

La unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida es preferiblemente una unidad representada por la Fórmula (Ia) o (Ib).





En las fórmulas (Ia) y (Ib), cada uno de R¹, R² y R³ representan independientemente un grupo alquilo que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene

- 5 un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que tiene opcionalmente un sustituyente, R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman opcionalmente un anillo, y cada R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Los ejemplos del grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente pueden incluir un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo alquilo que contiene grupos alcoxi, un grupo hidroxihexilo, un grupo hidroxicarboniletilo, un grupo alilo, un grupo N, N-dimetilaminometilo, un grupo aminometilo, y similares.

10 Los ejemplos del grupo amino que tiene opcionalmente un sustituyente pueden incluir un grupo NH₂ (un grupo amino no sustituido), grupos monoalquilamino tales como un grupo metilamino, un grupo etilamino o similares, grupos dialquilamino tales como un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino o similares, grupos amino cílicos, tales como un grupo 1-pirrolidinilo, un grupo 1-piperidinilo o similares, y similares.

15 Los ejemplos del grupo alicíclico que tiene opcionalmente un sustituyente pueden incluir un grupo ciclopantanilo, un grupo ciclohexilo, un grupo biciclo [2.2.1]heptanilo, un grupo triciclo [5.2.1.0^{2,6}]dec-3-enilo, un grupo 2-etenilbiciclo[2.2.1]heptanilo, un grupo N,N-dimetilamino-ciclohexilo, un grupo t-butil-ciclohexilo, y similares.

20 Los ejemplos del grupo heterocíclico que tiene opcionalmente un sustituyente pueden incluir un grupo epoxi, un grupo tetrahidrofurano, un grupo tetrahidro-2H-piranilo, un grupo 4-metil-2-piperidilo, un grupo piridinilo, un grupo 4-metilpiridinilo, y similares.

Los ejemplos del grupo tipo anillo aromático que tiene opcionalmente un sustituyente pueden incluir un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo 4-metifenilo, un grupo 4-etenifenilo, y similares.

25 Los ejemplos del anillo formado por R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados pueden incluir un grupo pirrolidin-1-ilo, un grupo piperidin-1-ilo, un grupo 4-metil-4-alil-piperidin-1-ilo, un grupo 4-(3-buten-1-il)-piperidin-1-ilo, un grupo 4-aminometil-piperidin-1-ilo, un grupo morfolin-4-ilo, un grupo 2-oxo-pirrolidina-1-ilo, y similares.

El bloque de polímero (B) puede además comprender una unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico.

30 La unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad formada por una polimerización aditiva de un éster del ácido (met)acrílico. Los ejemplos de éster del ácido (met)acrílico pueden ser los mismos que los ejemplos mencionados en la descripción de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico. Es preferible que la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico sea estructuralmente diferente de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico. Como la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico, es preferible una unidad de (met)acrilato de alquilo y es más preferible una unidad de (met)acrilato metilo.

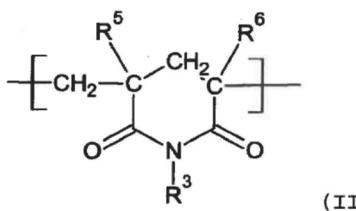
El bloque de polímero (B) comprende además una unidad (c) de ácido (met)acrílico.

35 La unidad (c) de ácido (met)acrílico es estructuralmente la misma que la unidad que se espera que se forme por una polimerización aditiva del ácido (met)acrílico. Cabe señalar que el ácido (met)acrílico es un monómero difícil de someter a una polimerización aditiva por el método de polimerización aniónica viva empleado generalmente como un método de producción de copolímeros de bloques que se describirá más adelante.

El bloque de polímero (B) puede además comprender una unidad de bis((met)acril)amida N-sustituida (e).

40 La unidad (e) de bis((met) acril)amida N-sustituida es estructuralmente la misma que una unidad que se espera que se forme por una polimerización aditiva de una bis((met)acril)amida N-sustituida. La unidad de bis((met)acril)amida N-sustituida (e) puede formar un anillo en una cadena molecular, o puede formar un puente entre dos cadenas moleculares o entre posiciones separadas entre sí en una cadena molecular. Cabe señalar que una molécula de bis((met)acril)amida N-sustituida es un monómero que es difícil sufrir una polimerización aditiva por el método de polimerización aniónica viva empleado generalmente como un método de producción de copolímeros de bloques que se describirá más adelante.

45 La unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida es preferiblemente una unidad representada por la Fórmula (II).



En la fórmula (II), cada R³ representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, y cada uno de R⁵ y R⁶ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

La cantidad molar total de la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico, la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, la unidad (c) de ácido (met)acrílico y la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida es preferiblemente no menor que 95% en moles y más preferiblemente no menor que 99% en moles del bloque de polímero (B), en el que la cantidad molar de la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida se calcula considerando 1 mol de la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida como 2 moles de las unidades (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.

El bloque de polímero (B) puede comprender una unidad monomérica adicional además de la unidad (b) de éster del ácido (met) acrílico, la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida, y la unidad (c) de ácido (met)acrílico, y los ejemplos de la unidad de monómero adicional pueden incluir una unidad de monómero tipo vinilo aromático tal como estireno o similar, una unidad de α-olefina tal como etileno, propileno o similar, una unidad de dieno conjugado tal como butadieno, isopreno o similares, y similares.

El peso molecular promedio en número del bloque de polímero (B) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de 500 a 500000.

En el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad molar total de la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, la unidad (c) de ácido (met) acrílico y la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida es preferiblemente no menos que 0,1 moles y no más que 100 moles, más preferiblemente no menos que 0,1 moles y menos que 100 moles, y más preferiblemente no menos que 0,1 moles y no más que 95 moles con respecto a 100 moles de la cantidad molar total de la unidad (b) del éster del ácido (met)acrílico, la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, la unidad (c) del ácido (met)acrílico y la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención satisface las siguientes relaciones:

$$5 < ([d] + [c]) < 90; \text{ y}$$

$$0,01 < [d]/[c] < 0,075 \times ([d] + [c]) + 4,$$

en las que [d] es una cantidad molar de la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida relativa a 100 moles de la cantidad molar total de unidades que constituyen el bloque de polímero (B), y [c] es una cantidad molar de la unidad(c) de ácido (met)acrílico relativa a 100 moles de la cantidad molar total de unidades que constituyen el bloque de polímero (B)

En el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención, cuando el valor [d] + [c] es bajo, la resistencia térmica tiende a ser baja, mientras que cuando el valor [d] + [c] es alto, la viscosidad tiende a ser alta y la procesabilidad durante la conformación tiende a ser baja. En el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención, cuando el valor [d]/[c] es demasiado alto, la adherencia tiende a ser baja.

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención tiene una relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn) de 1,0 a 1,5 y preferiblemente de 1,0 a 1,3. El peso molecular del copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado, pero preferiblemente tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 1.000.000.

En la presente invención, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número son pesos moleculares en términos de pesos moleculares estándar de poliestireno medidos por GPC (cromatografía de permeación en gel).

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención tiene la relación en masa (A/B) del bloque de polímero (A) al bloque de polímero (B) de preferiblemente 20 a 0,5 y más preferiblemente de 9 a 1.

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado en la configuración de la unión entre el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B). Los ejemplos incluyen un copolímero de dibloques AB, un copolímero de bloques lineal tal como A-(BA)_n, B-(AB)_n o similar, un copolímero de

bloques en estrella tal como $(A-B)_m X$, $(B-A)_n X$ o similares, un copolímero de bloques de injerto tal como A-g-B o similares, y similares. A denota el bloque de polímero (A). B denota el bloque de polímero (B). g denota un enlace de injerto. X denota un residuo de agente de acoplamiento. n denota el número de estructuras de bloques de polímero que se repiten dentro de los paréntesis. M indica el número de estructuras de bloques de polímero dentro de los paréntesis unidos a X. El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención comprende preferiblemente al menos un bloque de polímero (A) y al menos dos bloques de polímero (B), y es más preferiblemente un copolímero de tribloques B-A-B.

El método para producir el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención comprende someter un copolímero de bloques (C) a una reacción en presencia de un compuesto tipo amina, en donde el polímero de bloques (C) comprende el bloque de polímero (A) que comprende la unidad (a) del éster del ácido (met)acrílico y un bloque de polímero (B') que comprende una unidad (b') del éster del ácido (met)acrílico, la unidad (a) del éster del ácido (met)acrílico es estructuralmente diferente de la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico, convirtiendo así parcial o totalmente la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico en al menos una seleccionada del grupo que consiste en la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, la unidad (c) de ácido (met)acrílico, y la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.

La unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico es una unidad formada por una polimerización aditiva de un éster del ácido (met)acrílico. Los ejemplos de éster del ácido (met)acrílico pueden ser los mismos que los ejemplos mencionados en la descripción de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico.

El copolímero de bloques (C) no está particularmente limitado en el método para producir el mismo. Para obtener un copolímero de bloques que tiene una distribución estrecha de peso molecular adecuada para la presente invención, se emplea preferiblemente el método de polimerización viva, y se puede emplear el método de polimerización por radicales vivos o el método de polimerización aniónica viva. En cuanto al método de polimerización viva, es más preferible realizar una polimerización aniónica en presencia de un compuesto orgánico de aluminio utilizando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización debido a que la producción de un copolímero de bloques que tiene una distribución de peso molecular aún más estrecha y una pequeña la cantidad de monómeros restantes es posible en condiciones de temperatura relativamente suaves.

Por ejemplo, primero se alimenta el éster (b') del ácido (met)acrílico a un sistema de polimerización para producir un polímero vivo del mismo, y luego se alimenta el éster (a) del ácido (met)acrílico en el mismo para ser continuamente polimerizado desde un extremo de la cadena aniónica activa del polímero vivo, que puede producir un copolímero de dibloques compuesto por el bloque de polímero (B') - el bloque de polímero (A). Alternativamente, primero se alimenta el éster (a) del ácido (met)acrílico para realizar la polimerización y luego se alimenta el éster (b') del ácido (met)acrílico para realizar la polimerización, lo cual también puede producir un copolímero de dibloques compuesto por el bloque de polímero (A) - el bloque de polímero (B').

Por otra parte, por ejemplo, primero se alimenta el éster (b') del ácido (met)acrílico a un sistema de polimerización para producir un polímero vivo del mismo, luego el éster (a) del ácido (met)acrílico se alimenta al mismo para polimerizar continuamente a partir de un extremo activo de la cadena aniónica del polímero vivo para hacer un copolímero de dibloques compuesto por el bloque de polímero (B') - el bloque de polímero (A), en el que el copolímero de dibloques es un polímero vivo que tiene una extremo de la cadena aniónica activa en el lado del bloque A, y luego se alimenta el éster (b') del ácido (met)acrílico al mismo para polimerizar continuamente desde el extremo de la cadena aniónica activa del copolímero de dibloques que puede fabricar un copolímero de tribloques compuesto del bloque de polímero (B') - el bloque de polímero (A) - el bloque de polímero (B').

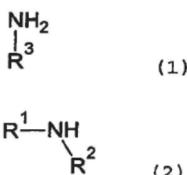
Cuando se produce el copolímero de tribloques de esta manera, invirtiendo el orden de alimentación del éster (a) del ácido (met)acrílico y el éster (b') del ácido (met)acrílico en el sistema de polimerización, se puede producir un copolímero de tribloques compuesto por el bloque de polímero (A) - el bloque de polímero (B') - el bloque de polímero (A).

Por otra parte, en este método, el éster del ácido (met)acrílico (a) o el éster del ácido (met)acrílico (b') se alimentan secuencialmente (alternativamente) 4 o más veces en el sistema de polimerización para realizar secuencialmente 4 o más de las etapas de polimerización, se puede producir un copolímero de tetra-bloques compuesto por el bloque de polímero (A) - el bloque de polímero (B') - el bloque de polímero (A) - el bloque de polímero (B') o un copolímero de penta-bloques o superior en el que no menos que 5 del bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B') en total están enlazados alternativamente.

En el método de la presente invención, el copolímero de bloques (C) no está particularmente limitado en el peso molecular de cada bloque de polímero o el peso molecular de todo el copolímero de bloques (C). Dependiendo del uso previsto y similares del copolímero acrílico de bloques modificado, el peso molecular y similares del copolímero de bloques (C) se pueden seleccionar según sea necesario. En general, es preferible que, en términos de conformabilidad, facilidad de manejo, propiedades mecánicas, compatibilidad con otros polímeros (resinas acrílicas, resinas de cloruro de vinilo, fluororesinas, por ejemplo), microdispersabilidad, propiedades de adhesión, propiedades de adherencia y similares del copolímero acrílico de bloques modificado, el bloque de polímero (A) tenga un peso molecular promedio en número de 500 a 500000, el bloque de polímero (B') tenga un peso molecular promedio en número de 500 a 500000, y el copolímero de bloques completo (C) tenga un peso molecular promedio en número de

1000 a 1000000. El copolímero de bloques (C) no está particularmente limitado en la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn). Sin embargo, para hacer que el Mw/Mn del copolímero acrílico de bloques modificado se encuentre dentro del intervalo descrito anteriormente, la relación Mw/Mn del copolímero de bloques (C) es preferiblemente de 1,0 a 1,5 y más preferiblemente de 1,0 a 1,4.

- 5 La reacción entre el compuesto tipo amina y el copolímero de bloques (C) se realiza preferiblemente controlando la temperatura de una mezcla del copolímero de bloques (C) y el compuesto tipo amina para que no sea inferior al punto de reblandecimiento del copolímero de bloques (C). La mezcla del copolímero de bloques (C) y el compuesto tipo amina puede comprender, cuando sea apropiado, un disolvente que pueda disolver ambos. La temperatura que no es menor que el punto de reblandecimiento se puede lograr mediante el amasado de la masa fundida o la termocompresión, por ejemplo. En el amasado de la masa fundida, se puede usar un amasador conocido, tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una amasadora, una mezcladora Banbury o similares. Entre éstas, se usa preferiblemente una extrusora de doble husillo, que tiene una gran fuerza de cizallamiento para amasar y es capaz de un funcionamiento continuo. La duración del amasado de la masa fundida es preferiblemente de 30 segundos a 100 minutos.
- 10 15 Para obtener una composición de resina que comprenda el copolímero acrílico de bloques modificado de la presente invención y otra resina, se puede emplear un método para mezclar el copolímero acrílico de bloques modificado y la otra resina en estado fundido o en estado de disolución, o un método para mezclar el copolímero de bloques (C) y la otra resina en estado fundido o en estado de disolución y luego someter la mezcla resultante a una reacción con un compuesto tipo amina.
- 20 25 30 La cantidad del compuesto tipo amina utilizada se puede determinar según sea necesario, y es preferiblemente de 1 a 300 moles y más preferiblemente de 2 a 100 moles con respecto a 100 moles de la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico. El porcentaje de la reacción de conversión con el compuesto tipo amina (el porcentaje de modificación) se puede determinar utilizando H-NMR, FT-IR, o técnicas similares.
- Para permitir que la reacción de conversión continúe y para inhibir la degradación, decoloración y problemas similares de las resinas debido al exceso de historia térmica, la temperatura durante la reacción es preferiblemente de 150 a 400°C, más preferiblemente de 180 a 300°C, y aún más preferiblemente 200 a 280°C.
- Mediante la reacción entre el compuesto tipo amina y el copolímero de bloques (C), el éster (b') del ácido (met)acrílico se convierte parcial o totalmente en al menos uno seleccionado del grupo que consiste en la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, la unidad (c) de ácido (met)acrílico y la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida. Esta reacción de conversión también se puede realizar mediante un método como se describe en el Documento 1 que no es de patente.
- 35 La estructura de la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida o la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida depende de la estructura del compuesto tipo amina utilizado en la reacción. Por lo tanto, usando un compuesto tipo amina que tiene un grupo funcional tal como un grupo hidroxilo, un grupo alilo, un grupo amino, un grupo epoxi o grupos similares, es posible introducir tal grupo funcional en el copolímero de bloques (C).
- 40 El compuesto tipo amina usado en la reacción es preferiblemente una amina primaria o una amina secundaria, y más preferiblemente es una amina primaria representada por la Fórmula (1) o una amina secundaria representada por la Fórmula (2). Cuando se usa la amina secundaria, la relación del porcentaje de conversión en la unidad(c) de ácido (met)acrílico al porcentaje de conversión en la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, a saber, [d]/[c], es alta.



(En las fórmulas (1) y (2), cada uno de R¹, R² y R³ representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo heterocíclico que tiene opcionalmente un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que tiene opcionalmente un sustituyente, y R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman opcionalmente un anillo).

45 50 Los ejemplos específicos del compuesto tipo amina pueden incluir 6-hidroxihexilamina, ciclohexilamina, N-metilciclohexilamina, 4-(N,N-dimetilamina)-ciclohexilamina, alilamina, 4-alil-4-metilpiperidina, 4-(3-buten-1-il)-piperidina, 4-aminometilpiperidina, morfolina, 2-oxopirrolidina, piperidina, pirrolidina, 4-t-butilciclohexilamina, 2-(isopropilamino)etanol, 3-aminopropiltriethoxsilano, 3-aminopropilmetildimetoxsilano, 3-aminopropilmetildietoxsilano, 3-aminopropiltriethoxsilano, y similares.

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención puede comprender un aditivo que

se puede agregar usualmente a una resina, según sea necesario. Los ejemplos del aditivo pueden incluir un antioxidante, un estabilizador térmico, un plastificante, un lubricante, un absorbente de rayos ultravioleta, un agente antiestático, un colorante, un agente anti-encogimiento, un estabilizante contra la luz, un agente anti-empañamiento, un pigmento, un agente ignífugo, un agente antibloqueo, una carga y agentes similares.

- 5 Los ejemplos de la carga pueden incluir carbonato de calcio, talco, arcilla, silicio sintético, óxido de titanio, negro de carbón, sulfato de bario, mica, fibra de vidrio, microfibras cerámicas, fibra de carbono, carbonato de magnesio, polvo de vidrio, polvo de metal, caolín, grafito, disulfuro de molibdeno, óxido de zinc, y cargas similares.

El copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención se puede usar como si se mezclara con un polímero termoplástico adicional siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados.

- 10 Ejemplos del polímero termoplástico adicional pueden incluir resinas de poli(fenileno éter); resinas de poliamida tales como poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6,12, polí(hexametilendiamina tereftalamida), polí(hexametilendiamina isoftalamida), poliamidas que contienen un grupo xileno o similares; resinas de poliéster tales como poli(terefタルato de etileno), poli(terefタルato de butileno) o similares; resinas de polioximetileno tales como homopolímeros de polioximetileno, copolímeros de polioximetileno o similares; resinas de estireno tales como homopolímeros de estireno, resinas de acrilonitrilo-estireno, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o similares; resinas acrílicas; resinas de policarbonato; elastómeros de etileno tales como caucho de copolímero de etileno-propileno (EPM), caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM) o similares; elastómeros de estireno tales como caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de copolímero de estireno-isopreno o similares, productos hidrogenados o productos modificados de los elastómeros de estireno; caucho natural; caucho sintético de isopreno, caucho líquido de polisopreno o similares, y productos hidrogenados o productos modificados de los mismos; caucho de cloropreno; caucho acrílico; caucho de butilo; caucho de acrilonitrilo-butadieno; caucho de epichlorhidrina; caucho de silicona; caucho fluorado; polietileno clorosulfonado; caucho de uretano; elastómeros de poliuretano; elastómeros de poliamida; elastómeros de poliéster; resinas flexibles de poli(cloruro de vinilo); y similares.

- 15 25 Por ejemplo, el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención se puede conformar en varios artículos formados por un método tal como el método de moldeo por inyección, el método de extrusión, el método de conformación por inflado, el método de formación de películas con cabezal tipo T, el método de laminación, el método de moldeo por soplado, el método de moldeo hueco, el método de moldeo por compresión, el método de calandrado o métodos similares. Por ejemplo, el copolímero acrílico de bloques modificado de la presente invención 30 puede someterse a formación por el método de formación de películas con cabezal tipo T para dar una película de monocapa del mismo, o puede someterse a coextrusión con otras resinas termoplásticas para dar una película de múltiples capas.

35 Los artículos conformados fabricados a partir del copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención se pueden usar en diversas aplicaciones. Ejemplos de los mismos pueden incluir elementos interiores de

- 40 automóviles tales como paneles instrumentales, paneles centrales, cajas de consola central, molduras de puertas, pilares, asideros, volantes, cubiertas de bolsas de aire, conductos de aire o similares; elementos exteriores de automóviles tales como tiras de clima, parachoques, molduras, canales de vidrio o similares; elementos de electrodomésticos tales como parachoques de aspiradoras, interruptores de control remoto, varias teclas para equipos de automatización de oficinas, televisores, equipos de música o similares; productos para uso subacuático tales como gafas, camisas de cámaras subacuáticas o similares; diversos elementos de cobertura, y diversos componentes industriales que tienen juntas utilizadas, por ejemplo, para sellado hermético, impermeable, a prueba de sonidos, o a prueba de vibraciones; elementos funcionales de automóviles tales como bastidores, botas de piñón, botas de suspensión, botas de juntas homocinéticas o similares; cinturones, mangueras, tubos; componentes eléctricos y electrónicos tales como revestimientos en líneas eléctricas y engranajes reductores del ruido; artículos deportivos; bienes diversos; productos de papelería; materiales de construcción tales como puertas, materiales de marcos de ventanas o similares; juntas varias; elementos valvulares; suministros médicos tales como juntas para jeringas, bolsas, tubos o similares de uso en medicina; materiales de sellado termofusibles; materiales elásticos tales como hilos de caucho, películas estirables o similares; componentes en el campo de grabación de videos, tales como alambres, cables, y lentes de toma, visores, filtros, prismas y lentes de Fresnel para cámaras, VTR y proyectores o similares;
- 45 50 componentes de lentes tales como lentes de recolección para discos ópticos en reproductores de CD, reproductores de DVD, reproductores de MD o similares; componentes de grabación óptica para discos ópticos en reproductores de CD, reproductores de DVD, reproductores de MD o similares; componentes de equipos de información, por ejemplo, placas guía de luz para pantallas de cristal líquido, películas para pantallas de cristal líquido tales como películas polarizadas protectoras, películas de retardo o similares, películas protectoras de superficies o similares; componentes para comunicaciones ópticas tales como fibras ópticas, interruptores ópticos, conectores ópticos o similares; elementos de vehículos tales como faros, lentes de luces traseras, lentes interiores, cubiertas de indicadores, techos solares de automóviles; componentes de equipos médicos como gafas, lentes de contacto, lentes de endoscopios, suministros médicos que necesitan esterilización; componentes de edificación y construcción, tales como paneles translúcidos en la carretera, lentes para doble acristalamiento, ventanas con travesaños, cocheras, lentes para accesorios de iluminación, cubiertas de iluminación y tableros de revestimiento para uso en edificios; recipientes (utensilios para comer) para cocinar en microondas, carcasa para electrodomésticos, juguetes, gafas de sol, productos de papelería y similares.

El adhesivo acrílico de acuerdo con la presente invención comprende el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención.

Es preferible que el agente adhesivo de la presente invención comprenda además una resina adherente. Cuando está comprendida la resina adherente, la regulación del nivel de adherencia, la adhesividad y la retención se realizan fácilmente. Ejemplos de resinas adherentes pueden incluir resinas naturales tales como resinas de colofonia, resinas de terpenos o similares; resinas sintéticas tales como resinas de petróleo, resinas de petróleo a las que se ha agregado hidrógeno (en adelante, a veces llamadas "hidrogenadas"), resinas de estireno, resinas de cumarona-indeno, resinas fenólicas, resinas de xileno o similares.

Los ejemplos de las resinas de colofonia pueden incluir colofonias tales como goma de colofonia, colofonia taloil (colofonia líquida), colofonia de madera o similares; colofonias modificadas tales como colofonias hidrogenadas, colofonias desproporcionadas, colofonias polimerizadas o similares; ésteres de colofonia tales como ésteres de glicerilo y ésteres de pentaeritritol de estas colofonias y estas colofonias modificadas; y similares.

Los ejemplos de la resina de terpenos pueden incluir resinas de terpenos compuestas principalmente de α -pineno, β -pineno, dipenteno y similares, resinas de terpenos modificadas con grupos aromáticos, resinas de terpenos hidrogenadas, resinas fenólicas de terpenos y similares.

Los ejemplos de resinas de petróleo o resinas de petróleo hidrogenadas pueden incluir resinas de petróleo alifáticas (C5), resinas de petróleo aromáticas (C9), resinas de petróleo copolimerizadas (C5/C9), resinas de petróleo de diciclopentadieno, resinas de petróleo alifáticas hidrogenadas (CS), resinas de petróleo aromáticas hidrogenadas (C9), resinas de petróleo copolimerizadas hidrogenadas (C5/C9), resinas de petróleo de diciclopentadieno hidrogenadas, resinas de hidrocarburos saturados alicíclicos, y similares.

Los ejemplos de las resinas de estireno pueden incluir poli α -metilestireno, copolímeros de α -metilestireno/estireno, copolímeros de monómeros de estireno/monómeros alifáticos, copolímeros de monómeros de estireno/ α -metilestireno/monómeros alifáticos, copolímeros de monómeros de estireno, copolímeros monómeros de estireno/monómeros aromáticos, y similares.

Entre estas resinas adherentes, en vista de la excelente adhesividad, son preferibles las resinas de terpeno, resinas de colofonia, resinas de petróleo (hidrogenadas) y resinas de estireno. Particularmente, en vista de la excelente resistencia al calor y la excelente transparencia, las resinas de petróleo (hidrogenadas) y las resinas de estireno son más preferibles. Éstas se pueden usar solas o con una combinación de dos o más de éstas. El punto de reblandecimiento de la resina adherente es preferiblemente de 50°C a 150°C de cara a una excelente adhesión.

La cantidad de resina adherente puede determinarse según sea necesario dependiendo del uso previsto del agente adhesivo, el tipo de adherente y similares. Desde los puntos de vista de mejorar la adhesividad y mejorar las propiedades de recubrimiento/aplicación, la cantidad de resina adherente es preferiblemente no menor que 1 parte en masa y no mayor que 400 partes en masa y es más preferiblemente no menor que 10 partes en masa y no mayor que 150 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado.

Es preferible que el adhesivo acrílico de la presente invención comprenda además un plastificante. Los ejemplos de plastificantes pueden incluir ésteres de ácidos grasos, que incluyen ésteres de ácidos ftálicos, tales como ftalato de dibutilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis-2-etilhexilo, ftalato de di-n-decilo, ftalato de diisodécilo o similares, ésteres del ácido adípico tales como adipato de bis-2-etilhexilo, adipato de di-n-octilo o similares, ésteres de ácido sebácico tales como sebacato de bis-2-etilhexilo, sebacato de di-n-butilo o similares, ésteres de ácido azelaíco tales como azelato de bis-2-etilhexilo o similares; parafinas tales como parafina clorada o similares; glicoles tales como polipropilenglicol o similares; plastificantes de polímeros epoxídicos tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado o similares; ésteres de ácido fosfórico tales como fosfato de trioctilo, fosfato de trifénilo o similares; ésteres de ácido fosforoso tales como fosfito de trifénilo o similares; oligómeros de ésteres tales como un éster de ácido adípico y 1,3-butilenglicol, o similares; oligómeros acrílicos tales como poli((met)acrilato de butilo), poli((met)acrilato de 2-etilhexilo) o similares; polibutenos; poliisobutilenos; polisoprenos; aceites procesados; aceites de nafteno; y similares. Estos se pueden usar solos o con una combinación de dos o más de éstos.

La cantidad del plastificante se puede determinar según sea necesario dependiendo del uso previsto del agente adhesivo, el tipo de adherente y similares. Con el fin de preservar la adhesión, la cantidad de plastificante es preferiblemente no menor que 1 parte en masa y no más que 400 partes en masa y es más preferiblemente no menor que 1,0 parte en masa y no más que 150 partes en masa con relación a 1,00 parte en masa del copolímero acrílico de bloques modificado.

El agente adhesivo según la presente invención puede además comprender diversos aditivos, cuando sea apropiado. Ejemplos de los aditivos pueden incluir un antioxidante, un estabilizador térmico, un absorbente de rayos ultravioleta, un agente antiestático, un colorante, un agente anti-encogimiento, un estabilizador frente a la luz, un agente anti-empañamiento, un pigmento, un agente ignífugo, una carga, y similares.

Ejemplos de la carga pueden incluir carbonato de calcio, talco, arcilla, silicio sintético, óxido de titanio, negro de carbón, sulfato de bario, mica, fibra de vidrio, microfibras cerámicas, fibra de carbono, carbonato de magnesio, polvo de vidrio,

polvo de metal, caolín, grafito, disulfuro de molibdeno, óxido de zinc, y similares.

El método para producir el agente adhesivo de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, la producción se puede realizar mezclando los componentes utilizando un aparato conocido de mezcla o amasado, tal como una amasadora, una extrusora, un rodillo de mezcla o una mezcladora Banbury a una temperatura

5 usualmente dentro del intervalo de 100°C a 250°C. Alternativamente, la producción se puede realizar disolviendo y mezclando los componentes en un disolvente orgánico y luego separando el disolvente orgánico por destilación.

El agente adhesivo de acuerdo con la presente invención también se puede disolver en un disolvente tal como tolueno, metil etil cetona o similares para obtener un adhesivo que contiene disolvente como en el estado de disolución.

10 El producto adhesivo de la presente invención comprende una capa adhesiva que comprende el agente adhesivo de acuerdo con la presente invención. La capa adhesiva se forma usualmente en un material base. El material base puede estar en forma de película, forma de lámina, forma de cinta u otra forma deseable. Los ejemplos del material del material base pueden incluir polímeros orgánicos (que incluyen celulosas tales como TAC, por ejemplo), productos de fibras procesadas (papel, tela, por ejemplo), madera, metal y similares.

15 Los ejemplos del producto adhesivo de la presente invención pueden incluir lámina adhesiva (incluida la película adhesiva), cinta adhesiva, cinta sensible a la presión, cinta de enmascarar, cinta dieléctrica, película para uso en laminación, fomento médico, lámina adhesiva decorativa, película óptica adhesiva y similares.

20 El producto adhesivo de la presente invención se puede producir, por ejemplo, calentando el agente adhesivo de la presente invención hasta el estado fundido, aplicando la masa resultante a un material base, y luego enfriando el producto resultante. El producto adhesivo de la presente invención también se puede producir, por ejemplo, disolviendo el agente adhesivo de la presente invención en un disolvente tal como tolueno, metil etil cetona o similares para obtener una disolución, aplicando la disolución a un material base, y permitiendo luego que el disolvente se evapore.

La presente invención se describirá con más detalle mediante ejemplos y ejemplos comparativos. El alcance de la presente invención, sin embargo, no está limitado por los siguientes ejemplos.

25 Las propiedades físicas se midieron por los siguientes métodos.

Determinación de la cantidad de unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida y unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida

30 Para la determinación se empleó ^1H -RMN. Por ejemplo, en el caso de un copolímero acrílico de bloques modificado que se obtuvo sometiendo un copolímero acrílico de bloques (C'), que comprende un bloque (B) de poli(metacrilato de metilo) - un poli(acrilato de n-butilo) (A) - un bloque (B) de poli(metacrilato de metilo), a una reacción con ciclohexilamina, apareció a 3,6 ppm una señal atribuible a un protón ($\text{O}-\text{C}^1\text{H}$) enlazado a un átomo de carbono enlazado al átomo de oxígeno en un grupo oxi de una unidad de metacrilato de metilo y un protón ($\text{N}-\text{C}^1\text{H}$) enlazado a un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno en una unidad de (met)acrilamida N-sustituida, apareció a 4,0 ppm una señal atribuible a un protón ($\text{O}-\text{C}^1\text{H}$) enlazado a un átomo de carbono enlazado al átomo de oxígeno en un grupo oxi de una unidad de acrilato de n-butilo, y apareció a 4,3 ppm una señal atribuible a un protón ($\text{N}-\text{C}^1\text{H}$) enlazado a un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno en una unidad de bis((met)acril) amida N-sustituida.

35 Las integrales de las señales y los resultados de la cantidad determinada de la unidad de ácido (met)acrílico descrita a continuación se utilizaron para determinar las cantidades de la unidad de (met)acrilamida N-sustituida y la unidad de bis((met)acril)amida N-sustituida. La cantidad de la unidad de bis((met)acril)amida N-sustituida se calculó considerando 1 mol de la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida como 2 moles de las unidades (e) de bis((met)acril)amida.

40 Determinación de la cantidad de unidad (c) de ácido (met)acrílico

45 Se disolvió un copolímero acrílico de bloques modificado en una cantidad de 5,0 g en una disolución mixta de tolueno/etanol (relación de masa: 9/1). A la disolución resultante, se añadió gota a gota una disolución de hidróxido de potasio 0,1 M en etanol a 0,1 mL/20 s, y de este modo se llevó a cabo una valoración potenciométrica. A partir de los resultados de la valoración, se calculó la cantidad de grupos carboxilo derivados del ácido (met)acrílico y se determinó la cantidad de una unidad de ácido (met)acrílico.

Medida de la viscoelasticidad dinámica

50 Se cortó en tiras que tenían una anchura de 5 mm una lámina que tenía un espesor de 0,5 mm. Las tiras fueron sometidas a medición de la viscoelasticidad dinámica. La medición de la viscoelasticidad dinámica se llevó a cabo en un analizador de viscoelasticidad (fabricado por Rheology Co. Ltd., "DVE-V4") en condiciones de una frecuencia de 1 Hz.

Ejemplo de referencia 1**Síntesis del copolímero de bloques (C")**

Se evacuó un matraz de tres bocas equipado con una espita de tres vías, seguido por reemplazamiento con nitrógeno. Al matraz se agregaron 1040 g de tolueno seco y 100 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente y, a los mismos,

5 se añadieron 48 g de una disolución de tolueno que contenía 32 mmol de isobutil-bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio. A esto se añadieron 8,1 mmoles de sec-butil-litio. A esto se añadieron 33 g (0,33 moles) de metacrilato de metilo, y el producto resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora para polimerizar. Mediante la polimerización, se formó un bloque de poli(metacrilato de metilo) (un bloque [b1] de PMMA) que tenía un Mw de 9900 y un Mw/Mn de 1,08.

10 Posteriormente, la temperatura de la mezcla de reacción se ajustó a -25°C, y a ésta se añadieron gota a gota 384 g (3,0 moles) de acrilato de n-butilo durante 2 horas para polimerizar. Mediante la polimerización, se formó un bloque de poli(acrilato de n-butilo) (un bloque [a] de PnBA) que se extendía desde un extremo del bloque [b1] de PMMA.

15 Además, se agregaron 33 g (0,33 moles) de metacrilato de metilo, la temperatura de la mezcla de reacción se volvió a la temperatura ambiente, seguido de agitación durante 8 horas para polimerizar. Mediante la polimerización, se formó un bloque de poli(metacrilato de metilo) (un bloque [b2] de PMMA) con un Mw de 9900 y un Mw/Mn de 1,08 que se extendía desde un extremo del bloque [a] de PnBA.

20 A la mezcla de reacción resultante, se agregaron 4 g de metanol para terminar la polimerización. La mezcla de reacción después de la terminación de la polimerización se vertió en una gran cantidad de metanol para precipitar la materia sólida. La materia sólida resultante fue un copolímero de tribloques (C") que comprendía el bloque de PMMA [b1] - el bloque de PnBA [a] - el bloque de PMMA [b2]. El copolímero de tribloques (C") tenía un Mw de 62000 y un Mw/Mn de 1,19 y comprendía 7,3% en masa (9,0% en moles) del bloque de PMMA [b1], 85,4% en masa (82% en moles) del bloque de PnBA [a] y 7,3% en masa (9,0% en moles) del bloque de PMMA [b2].

25 El copolímero de bloques (C") se disolvió en tetrahidrofurano. La disolución resultante se sometió a moldeo a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó un calentamiento a 220°C durante 30 minutos usando una máquina de conformación por compresión. La pieza de trabajo se retiró de la máquina de conformación por compresión, seguido de secado a vacío durante la noche a 100°C para dar una lámina con un espesor de 0,5 mm. Se midió la viscoelasticidad dinámica de la lámina.

30 Se observó a -44°C un pico del módulo elástico de pérdida que probablemente era atribuible al bloque de PnBA [a]. La temperatura a la que cayó el módulo elástico de pérdida, probablemente debido a los bloques de PMMA [b1] y [b2], fue 144°C.

Ejemplo 1**Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (1)**

Se alimentó con el copolímero de bloques (C") a 0,6 kg/h una extrusora de doble husillo (fabricada por Parker Corporation, Inc.) desde una tolva. Se agregó ciclohexilamina en el punto medio del cilindro en una cantidad de 25 moles con respecto a 100 moles de una unidad de metacrilato de metilo en el copolímero de bloques (C"). El amasado en masa fundida se realizó a una temperatura del cilindro (temperatura de reacción) de 240°C y una velocidad de rotación del husillo de 200 rpm para dar un copolímero acrílico de bloques modificado (1).

40 Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (1). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

45 El copolímero acrílico de bloques modificado (1) se disolvió en tetrahidrofurano. La disolución resultante se sometió a moldeo a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó un calentamiento a 220°C durante 30 minutos utilizando una máquina de conformación por compresión. La pieza de trabajo se sacó de la máquina de conformación por compresión, seguido de secado a vacío durante la noche a 100°C para dar una lámina con un espesor de 0,5 mm. Se midió la viscoelasticidad dinámica de la lámina.

50 Se observó a -44°C un pico del módulo elástico de pérdida que probablemente era atribuible al bloque de PnBA [a]. La temperatura a la que cayó el módulo elástico de pérdida, probablemente debido a los bloques de PMMA [b1] y [b2], fue 164°C.

La temperatura a la cual el módulo elástico de pérdida del copolímero acrílico de bloques modificado (1) cayó probablemente debido a los bloques de PMMA [b1] y [b2], que eran segmentos duros, era relativamente alta con el polímero de bloques (C"), mientras que la posición del pico del módulo elástico de pérdida probablemente atribuible al bloque PnBA [a], que era un segmento blando, no cambió. Los resultados muestran que el compuesto tipo amina reaccionó solo con los bloques de PMMA [b1] y [b2].

Ejemplo 2

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (2)

Se alimentó con el copolímero de bloques (C") a 0,6 kg/h desde una tolva una extrusora de doble husillo (fabricada por Parker Corporation, Inc.). Se agregó ciclohexilamina en el punto medio del cilindro en una cantidad de 80 moles

- 5 con respecto a 100 moles de una unidad de metacrilato de metilo en el copolímero de bloques (C"). El amasado en masa fundida se realizó a una temperatura del cilindro (temperatura de reacción) de 240°C y una velocidad de rotación del husillo de 200 rpm para dar un copolímero acrílico de bloques modificado (2).

Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (2). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 10 El copolímero acrílico de bloques modificado (2) se disolvió en tetrahidrofurano. La disolución resultante se sometió a moldeo a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó un calentamiento a 220°C durante 30 minutos utilizando una máquina de conformación por compresión. La pieza de trabajo se sacó de la máquina de conformación por compresión, seguido de secado a vacío durante la noche a 100°C para dar una lámina con un espesor de 0,5 mm. Se midió la viscoelasticidad dinámica de la lámina.
- 15 Se observó a -44°C un pico del módulo elástico de pérdida que probablemente era atribuible al bloque de PnBA [a]. La temperatura a la que cayó el módulo elástico de pérdida, probablemente debido a los bloques de PMMA [b1] y [b2], fue 194°C.

Ejemplo 3

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (3)

- 20 Se introdujeron en un reactor autoclave equipado con una cuchilla agitadora el copolímero de bloques (C") en una cantidad de 5 g, tolueno en una cantidad de 35 g, y ciclohexilamina en una cantidad de 100 moles con respecto a 100 moles de una unidad de metacrilato de metilo en el copolímero de bloques (C"), y el interior del reactor autoclave se reemplazó con nitrógeno.

- 25 Mientras la temperatura en el reactor autoclave (la temperatura de reacción) se mantenía a 200°C, se dejó que la reacción transcurriera durante 4 horas para dar un copolímero acrílico de bloques modificado (3).

Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (3). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (4)

- 30 Se obtuvo un copolímero acrílico de bloques modificado (4) de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que el tiempo de reacción se cambió a 5 horas.

Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (4). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ej. ref.	Ej.				
		1	1	2	3	4
Copolímero de bloques	(C")					
Copolímero acrílico de bloques modificado		(1)	(2)	(3)	(4)	
Polímero de bloques [A]						
(a) Unidad de acrilato de n-butilo (% en moles)	82	82	82	82	82	
Polímero de bloques [B]						
(b) Unidad de metacrilato de metilo (% en moles)	18	14	7,6	12,2	5,6	
(c) Unidad de ácido metacrílico (% en moles)	0,0	1,6	2,7	0,9	1,8	
(d) Unidad de N-ciclohexilmetacrilamida (% en moles)	0,0	1,9	6,5	3,6	9,2	
(d) Unidad de N-metil-N-ciclohexilmetacrilamida (% en moles)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
(e) Unidad de N-ciclohexilbis(metacril)amida (% en moles)	0,0	1,5	1,3	1,3	1,4	
Relación molar						
(c+d)/(b+c+d+e)	0	19	51	24,8	61	
d/c	0	1,2	2,4	4,2	5,1	
(c+d+e)/(b+c+d+e) x 100	0	22	58	32	69	

Ejemplo 5

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (5)

Se obtuvo un copolímero acrílico de bloques modificado (5) de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que la temperatura de reacción se cambió a 240°C.

- 5 Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (5). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (6)

- 10 Se obtuvo un copolímero acrílico de bloques modificado (6) de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que la ciclohexilamina se cambió por N-metilciclohexilamina.

Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (6). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (7)

- 15 Se obtuvo un copolímero acrílico de bloques modificado (7) de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que la temperatura de reacción se cambió a 220°C.

Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (7). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 8

- 20 Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (8)

Se obtuvo un copolímero acrílico de bloques modificado (8) de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de ciclohexilamina se cambió a 150 moles respecto a 100 moles de una unidad metacrilato de metilo en el copolímero de bloques (C") y el tiempo de reacción se cambió a 8 horas.

- 25 Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (8). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 9

Síntesis del copolímero acrílico de bloques modificado (9)

- 30 Se obtuvo un copolímero acrílico de bloques modificado (9) de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de ciclohexilamina se cambió a 200 moles respecto a 100 moles de una unidad metacrilato de metilo en el copolímero de bloques (C") y el tiempo de reacción se cambió a 1 hora.

Se analizó la proporción de unidades monoméricas en el copolímero acrílico de bloques modificado (9). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ej.				
	5	6	7	8	9
Copolímero de bloques					
Copolímero acrílico de bloques modificado	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Polímero de bloques [A]					
(a) Unidad de acrilato de n-butilo (% en moles)	82	82	82	82	82
Polímero de bloques [B]					
(b) Unidad de metacrilato de metilo (% en moles)	2,0	12,4	5,0	0,7	16
(c) Unidad de ácido metacrílico (% en moles)	1,4	5,4	9,2	1,8	0,2
(d) Unidad de N-ciclohexilmetacrilamida (% en moles)	13,5	0,0	0,0	15,3	1,6
(d) Unidad de N-metil-N-ciclohexilmetacrilamida (% en moles)	0,0	0,2	3,8	0,0	0,0
(e) Unidad de N-ciclohexilbis(metacril)amida (% en moles)	1,1	0,0	0,0	0,2	0,2
Relación molar					
(c+d)/(b+c+d+e)	83	31	72	95	10
d/c	9,4	0,0	0,4	8,5	8,0
(c+d+e)/(b+c+d+e) x 100	89	31	72	96	11

Los ejemplos 8 y 9 son ejemplos de referencia.

Adhesividad

Se cortó una pieza de ensayo de la cinta adhesiva con un ancho de 25 mm y una longitud de 200 mm. La pieza de ensayo se colocó sobre una placa de acero inoxidable (SUS304) y, sobre la pieza de ensayo, se hizo rodar un rodillo de caucho dos veces hacia adelante y hacia atrás con una carga de 2 kg, para fijar la pieza de ensayo a la placa de acero inoxidable. La pieza resultante se almacenó en un ambiente de 23°C y HR 50% durante 24 horas. Posteriormente, en conformidad con la norma JIS Z0237, se midió la resistencia de la adhesión contra el pelado a 180° a una velocidad de pelado de 300 mm/minuto. Cuanto mayor fue la fuerza de pelado, mejor fue la resistencia de la adhesión.

Retentividad

La cinta adhesiva se cortó en una pieza de ensayo que medía 25 mm lateralmente (una dirección ortogonal a la dirección de la carga) x 10 mm longitudinalmente (la misma dirección que la dirección de la carga). La pieza de ensayo se colocó sobre una placa de acero inoxidable (SUS304) y, sobre la pieza de ensayo, se hizo rodar un rodillo de caucho dos veces hacia adelante y hacia atrás con una carga de 2 kg, para fijar la pieza de ensayo a la placa de acero inoxidable. A la pieza de ensayo se adjuntó un peso de 1 kg, y la pieza resultante se dejó bajo dos conjuntos de condiciones a una temperatura de 150°C. Se midió el tiempo hasta la caída del peso en conformidad con la norma JIS Z0237. Cuanto más largo fue el tiempo hasta que cayó el peso, mayor fue la resistencia de la adhesión (retentividad) a una temperatura alta.

Viscosidad de la masa fundida

La viscosidad a 200°C se midió a una velocidad de cizallamiento de 100 s⁻¹ usando un capilógrafo (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd.).

Ejemplo 10

El copolímero acrílico de bloques modificado (1) se disolvió en tetrahidrofurano para dar una disolución que tenía una concentración del 30% en masa. La disolución se aplicó sobre una película de poli(tereftalato de etileno) con un equipo revestidor. Posteriormente, la película se sometió a tratamiento térmico a 60°C durante 30 minutos para dar una cinta adhesiva. Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (1). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 11

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (2). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (2). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 12

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (3). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (3). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 13

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (4). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (4). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 14

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (5). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (5). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 15

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (6). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (6). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 16

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (7). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (7). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 17

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (8). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (8). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 18

Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por el copolímero acrílico de bloques modificado (9). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero acrílico de bloques modificado (9). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

El copolímero de bloques (C") se disolvió en tetrahidrofurano para dar una disolución que tenía una concentración del 30% en masa. La disolución se aplicó sobre una película de poli(tereftalato de etileno) con un equipo revestidor. Posteriormente, la película se sometió a tratamiento térmico a 60°C durante 30 minutos para dar una cinta adhesiva.

Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida del copolímero de bloques (C"). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Ej.									Ej. comp.
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Adhesividad (N)	19	23	20	23,5	20	23,3	23,5	17	17,8	17,6
Retentividad (min.)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	13
Viscosidad de la masa fundida (Pa.s)	800	2000	950	2100	2400	900	2200	3000	600	150

Los ejemplos 17 y 18 son ejemplos de referencia.

En comparación con la cinta adhesiva obtenida en el Ejemplo Comparativo 1, las cintas adhesivas obtenidas en los Ejemplos tienen una excelente adhesividad y retentividad. El adhesivo acrílico obtenido en los ejemplos tiene una viscosidad de la masa fundida moderada y es adecuado para el conformado y el procesado.

Ejemplo 19

- 5 Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por una composición de resina (10) que comprendía 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado (1) y 35 partes en masa de una resina adherente (nombre comercial "KE311", fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd., resina especial de éster de colofonia). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida de la composición de resina (10).
- 10 Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 20

- 15 Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por una composición de resina (11) que comprendía 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado (2) y 35 partes en masa de una resina adherente (nombre comercial "KE311", fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd., resina especial de éster de colofonia). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida de la composición de resina (11).
- Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 21

- 20 Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por una composición de resina (12) que comprendía 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado (1) y 35 partes en masa de una resina adherente (nombre comercial "KE311", fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd., resina especial de éster de colofonia), y 50 partes en masa de un plastificante (nombre comercial "ARUFON UP-1010", fabricada por Toagosei Co., Ltd., resina acrílica). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida de la composición de resina (12).
- 25 Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 2

- 30 Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por una composición de resina (13) que comprendía 100 partes en masa del copolímero bloques (C") y 35 partes en masa de una resina adherente (nombre comercial "KE311", fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd., resina especial de éster de colofonia). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida de la composición de resina (13).
- 35 Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 3

- 35 Se obtuvo una cinta adhesiva de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el copolímero acrílico de bloques modificado (1) se cambió por una composición de resina (14) que comprendía 100 partes en masa del copolímero de bloques (C") y 35 partes en masa de una resina adherente (nombre comercial "KE311", fabricada por Arakawa Chemical Industries, Ltd., resina especial de éster de colofonia), y 50 partes en masa de un plastificante (nombre comercial "ARUFON UP-1010", fabricada por Toagosei Co., Ltd., resina acrílica). Se midieron la adhesividad y la retentividad de la cinta adhesiva. También se midió la viscosidad de la masa fundida de la composición de resina (14).
- 40 Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Ej.			Ej. comp.	
	19	20	21	2	3
Adhesividad (N)	18,4	20,9	13,1	17,4	9,1
Retentividad (min.)	94	90	70	1,7	1
Viscosidad de la masa fundida (Pa.s)	500	1100	200	70	10

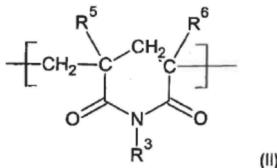
En comparación con las cintas adhesivas obtenidas en los Ejemplos Comparativos 2 y 3, las cintas adhesivas obtenidas en los Ejemplos tienen una excelente adhesividad y retentividad. El adhesivo acrílico obtenido en los Ejemplos tiene una viscosidad de la masa fundida moderada y es adecuado para conformar y el procesar.

Como se muestra en los resultados, un agente adhesivo que comprende el copolímero acrílico de bloques modificado de acuerdo con la presente invención tiene una excelente fuerza de adherencia y retentividad en comparación con un agente adherente que contiene un copolímero de bloques convencional. Además, la adición de una resina adherente o de un plastificante disminuye la viscosidad de la masa fundida, lo que hace posible aplicar el agente adherente de la presente invención en un estado fundido.

5

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero acrílico de bloques modificado, que comprende:
- un bloque de polímero (A) que comprende una unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico, y
- un bloque de polímero (B) que comprende una unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida,
- en donde la relación (Mw/Mn) del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn) es de 1,0 a 1,5,
- el bloque de polímero (B) además comprende una unidad (c) de ácido (met)acrílico y
- el bloque de polímero (B) satisface las siguientes relaciones:
- $5 < ([d] + [c]) < 90$; y
- $0,01 < [d]/[c] < 0,075 \times ([d] + [c]) + 4$;
- en las que [d] es una cantidad molar de la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida relativa a 100 moles de la cantidad molar total de unidades que constituyen el bloque de polímero (B), y [c] es una cantidad molar de la unidad (c) de ácido (met)acrílico relativa a 100 moles de la cantidad molar total de unidades que constituyen el bloque de polímero (B).
- 15 2. El copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 1, en el que la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de alquilo que no es una unidad de (met)acrilato de metilo.
3. El copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 1 ó 2, en el que el bloque de polímero (B) además comprende una unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico, y la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico es estructuralmente diferente de la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico.
- 20 4. El copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 3, en el que la unidad (b) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de metilo.
5. El copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida es una unidad representada por la Fórmula (Ia) o (Ib):
- (Ia)
- (Ib)
- 25 en las fórmulas (Ia) y (Ib), cada uno de R¹, R² y R³ representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, R¹ y R² junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman opcionalmente un anillo, y cada R⁴ representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.
- 30 6. El copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el bloque de polímero (B) además comprende una unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.
- 35 7. El copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 6, en el que la unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida es una unidad representada por la Fórmula (II):



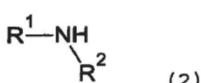
en la fórmula (II), cada R^3 representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, y cada uno de R^5 y R^6 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

5 **8.** Un método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, método que comprende someter un copolímero de bloques (C) a una reacción en presencia de un compuesto tipo amina, en donde el copolímero de bloques (C) comprende un bloque de polímero (A) que comprende una unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico y un bloque de polímero (B') que comprende una unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico, la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es estructuralmente diferente de la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico, por el que se convierte parcial o totalmente la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico en al menos una seleccionada del grupo que consiste en una unidad (d) de (met)acrilamida N-sustituida, una unidad (c) de ácido (met)acrílico y una unidad (e) de bis((met)acril)amida N-sustituida.

10 **9.** El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 8, en el que la conversión se realiza controlando la temperatura de una mezcla del copolímero de bloques (C) y el compuesto tipo amina para que sea no menor que el punto de reblandecimiento del copolímero de bloques (C).

15 **10.** El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 8 ó 9, en el que el compuesto tipo amina es una amina primaria o una amina secundaria.

20 **11.** El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según la reivindicación 8 ó 9, en el que el compuesto tipo amina es una amina primaria representada por la Fórmula (1) o una amina secundaria representada por la Fórmula (2):



25 en las fórmulas (1) y (2), cada uno de R^1 , R^2 y R^3 representa independientemente un grupo alquilo que tiene opcionalmente un sustituyente, un grupo sililo, un grupo amino que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo silanilo, un grupo alicíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, un grupo heterocíclico que opcionalmente tiene un sustituyente, o un grupo tipo anillo aromático que opcionalmente tiene un sustituyente, y R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados forman opcionalmente un anillo.

30 **12.** El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que la unidad (a) de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de alquilo que no es una unidad de (met)acrilato de metilo.

35 **13.** El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico es una unidad de (met)acrilato de metilo.

14. El método para producir un copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que una cantidad molar del compuesto tipo amina utilizada en la reacción es de 2 moles a 100 moles con respecto a 100 moles de la unidad (b') de éster del ácido (met)acrílico.

40 **15.** Un adhesivo acrílico, que comprende el copolímero acrílico de bloques modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 7.

16. El adhesivo acrílico según la reivindicación 15, que además comprende una resina adherente en una cantidad de no menos que 1 parte en masa y no más que 400 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado.

17. El adhesivo acrílico según la reivindicación 15 ó 16, que además comprende un plastificante en una cantidad

de no menos que 1 parte en masa y no más que 400 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero acrílico de bloques modificado.

18. Un producto adhesivo, que comprende una capa adhesiva que comprende el adhesivo acrílico según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17.