

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 526**

51 Int. Cl.:

C08F 297/02 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2016 PCT/JP2016/051641**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16121607**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2016 E 16743211 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3252090**

54 Título: **Copolímero de bloques acrílicos y composición adhesiva**

30 Prioridad:

27.01.2015 JP 2015013141

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

02.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAKADA, KANAYO y
MORISHITA, YOSHIHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 745 526 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 de bloques acrílicos y composición adhesiva

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un copolímero de bloques acrílicos que tiene una estructura específica y a una composición adhesiva que contiene dicho copolímero de bloques acrílicos.

Técnica anterior

10 Los adhesivos acrílicos (la expresión inglesa "pressure sensitive adhesives" es equivalente a "pressure-sensitive adhesives" cuyo significado es adhesivos sensibles a la presión) tienen una excelente resistencia al calor y al clima derivados de su estructura y, por lo tanto, en los últimos años se han utilizado ampliamente en materiales adhesivos, tales como cintas adhesivas y láminas adhesivas, en comparación con los adhesivos de goma. En general, los adhesivos acrílicos se clasifican principalmente en adhesivos de tipo disolución, adhesivos de tipo emulsión, y adhesivos termofusibles, sobre la base de las formas de los mismos. Entre estos adhesivos, los adhesivos de tipo disolución contienen cada uno un disolvente orgánico utilizado para disolver materiales. Los adhesivos de tipo disolución se aplican a los sustratos, y el disolvente orgánico se evapora para formar capas adhesivas sobre los sustratos; por lo tanto, ha sido problemático el impacto que tienen los disolventes orgánicos sobre el medio ambiente. Los adhesivos de tipo emulsión se aplican a sustratos en forma de emulsión, y el agua se evapora para formar capas adhesivas sobre los sustratos, lo que genera problemas de tratamiento de aguas residuales y un gran consumo de energía para el secado. Los adhesivos de tipo termofusibles se aplican a los sustratos en un estado de fusión térmica para formar capas adhesivas sobre los sustratos y, por lo tanto, son menos perjudiciales para el medio ambiente y son excelentes en cuanto a la seguridad. Además, dado que los adhesivos de tipo termofusible eliminan el uso de disolventes orgánicos y una etapa para secar el agua, que son necesarios en adhesivos de tipo disolución y adhesivos de tipo emulsión, permiten una alta productividad de los materiales adhesivos y tienen ventajas en términos de conservación de energía y ahorro de recursos.

25 Actualmente, se exige que los adhesivos tengan un rendimiento más avanzado y, muy especialmente, se exige el desarrollo de un adhesivo acrílico de tipo termofusible que tenga tanto propiedades adhesivas, tales como la fuerza de cohesión y la fuerza de adhesión, como la capacidad de revestimiento termofusible. Los documentos de patente 1 y 2, por ejemplo, cada uno describe un adhesivo termofusible que utiliza un copolímero de bloques acrílicos; sin embargo, no se conoce ningún adhesivo que tenga una viscosidad pequeña. Además, en el caso de utilizar un adhesivo que contenga, como componente polimérico, solamente un copolímero de bloques acrílicos que está en forma de sólido a temperatura ambiente, la capacidad de revestimiento termofusible no es necesariamente suficiente, lo que es problemático.

35 El documento de patente 6 describe un adhesivo sensible a la presión termofusible para películas ópticas que comprende una capa adhesiva preparada a partir de un copolímero de tribloque acrílico, un copolímero de dibloque acrílico y una resina pegajosa. Dicho adhesivo sensible a la presión ha demostrado lograr excelentes propiedades tales como la capacidad de reutilización, propiedades adhesivas, resistencia al calor y durabilidad sin tratamiento de reticulación química.

40 El documento de patente 7 describe una composición adhesiva preparada a partir de un copolímero tribloque acrílico y a partir de un copolímero dibloque acrílico. Dicha composición es excelente en términos de poder adhesivo, poder cohesivo y pegajosidad y también en términos de resistencia al calor, resistencia a la intemperie, propiedades de termofusión y propiedades de revestimiento.

Lista de referencias**Documentos de patente**

El documento de patente 1: JPA (traducción de solicitud PCT) 2002-533556

El documento de patente 2: JPA 2004-204231

45 El documento de patente 3: JPB 1995-025859

El documento de patente 4: JPA 1999-335432

El documento de patente 5: JPA 1994-093060

El documento de patente 6: JPA 2009-305068 A1

El documento de patente 7: JPA 2005-307063

50

Documentos no de patente

El documento no de patente 1: *Macromol. Chem. Phys.*; vol. 201; 2000; pp 1108-1114

Compendio de la invención**Problema técnico**

- 5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero de bloques acrílicos que se puede utilizar en composiciones adhesivas para proporcionar una excelente fuerza adhesiva, fuerza de cohesión, poder de retención, pegajosidad, y capacidad de revestimiento termofusible. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que contenga dicho copolímero de bloque, un adhesivo termofusible que contenga la composición adhesiva, y un producto adhesivo que utilice la composición adhesiva.

10 Solución al problema

Se han llevado a cabo estudios intensivos para lograr los objetos anteriormente mencionados y se ha llegado a la conclusión de que el uso de un copolímero de bloques acrílicos que tiene una estructura específica permite la producción de una composición adhesiva con una alta fuerza adhesiva, fuerza de cohesión, y poder de retención y es excelente, particularmente en adhesividad y capacidad de revestimiento termofusible, cumpliéndose, por lo tanto, satisfactoriamente la presente invención.

La presente invención tiene los siguientes aspectos para lograr los objetivos anteriormente mencionados:

[1] Un copolímero de bloques acrílicos (I) que contiene al menos dos bloques de polímero (A) que contienen unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque de polímero (B) que contiene unidades de éster de ácido acrílico, en donde el copolímero de bloques acrílicos (I) tiene una estructura de bloques (A) - (B) - (A), un peso molecular medio en peso (Mw) que varía de 30.000 a 100.000, y una viscosidad en masa fundida de no más de 100.000 mPa·s, midiéndose viscosidad en masa fundida a 100 °C con un viscosímetro Brookfield.

[2] El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con el aspecto [1], en el que el contenido global de bloque de polímero (A) no es superior al 15 % en masa, y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del copolímero de bloques acrílicos (I) está en el intervalo de 1,0 a 1,5;

[3] El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos [1] y [2], en el que el éster de ácido acrílico del bloque de polímero (B) es un éster de ácido acrílico representado por una fórmula general $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}^1$ (en la que R^1 representa un grupo orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono);

[4] El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos [1] a [3], en el que el copolímero de bloques acrílicos es un copolímero tribloque;

[5] El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos [1] a [4], en el que el copolímero de bloques acrílicos tiene al menos, como el bloque de polímero (A), un bloque de polímero (A1) y un bloque de polímero (A2) que tienen diferentes pesos moleculares medios en peso;

[6] El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con el aspecto [5], en el que al menos uno de los bloques de polímero (A1) y (A2) tiene un peso molecular medio en peso no inferior a 300 e inferior a 3.000;

[7] Una composición adhesiva que contiene (i) el copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos [1] a [6] e (ii) un copolímero de bloques acrílicos (II) que contiene al menos un bloque de polímero (C) que contiene unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque de polímero (D) que contiene unidades de éster de ácido acrílico, en la que el copolímero de bloques acrílicos (II) tiene un peso molecular medio en peso (Mw) que varía de 50.000 a 300.000 y tiene una viscosidad en masa fundida superior a 100.000 mPa·s, midiéndose la viscosidad en masa fundida a 100 °C con un viscosímetro Brookfield;

[8] La composición adhesiva de acuerdo con el aspecto [7], en la que el contenido de copolímero de bloques acrílicos (II) está en el intervalo de 1 a 500 partes en masa con respecto al contenido de copolímero de bloques acrílicos (I) de 100 partes en masa;

[9] La composición adhesiva de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos [7] y [8], en la que el éster de ácido acrílico del bloque de polímero (D) del copolímero de bloques acrílicos (II) es el mismo que el éster de ácido acrílico del bloque de polímero (B) del copolímero de bloques acrílicos (I);

[10] La composición adhesiva de acuerdo con cualquiera de los aspectos [7] a [9], que además contiene una resina pegajosa;

[11] Un adhesivo termofusible que contiene la composición adhesiva de acuerdo con cualquiera de los aspectos [7] a [10]; y

[12] Un producto adhesivo que incluye una capa adhesiva formada por la composición adhesiva de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos [7] a [10].

Efectos ventajosos de la invención

5 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un copolímero de bloques acrílicos que se puede utilizar en una composición adhesiva para proporcionar una excelente fuerza adhesiva, fuerza de cohesión, poder de retención, pegajosidad, y capacidad de revestimiento termofusible. Además, se puede proporcionar una composición adhesiva que contenga dicho copolímero de bloque y que sea excelente en las propiedades anteriormente mencionadas, un adhesivo termofusible que contenga la composición adhesiva, y un producto adhesivo que utilice la composición adhesiva.

10 Descripción de las realizaciones

La presente invención se describirá ahora con detalle. La expresión "éster de ácido (met)acrílico" en la presente memoria se refiere en general a "éster de ácido metacrílico" y "éster de ácido acrílico", y el término "(met)acrílico" se refiere en general a "metacrílico" y "acrílico".

(Copolímero de bloques acrílicos (I))

15 El copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención tiene al menos dos bloques de polímero (A) que contienen unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque de polímero (B) que contiene unidades de éster de ácido acrílico, una estructura de bloques (A) - (B) - (A), y un peso molecular medio en peso (Mw) de 30.000 a 100.000; además, su viscosidad en masa fundida, medida a 100 °C con un viscosímetro Brookfield, no es superior a 100.000 mPa·s.

20 (Bloque de polímero (A))

El copolímero de bloques acrílicos (I) tiene al menos dos bloques de polímeros (A) que contienen unidades de éster de ácido metacrílico.

25 Los ejemplos de ésteres de ácido metacrílico que son unidades constitucionales 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, tal como metacrilato de metoxietilo, metacrilato de etoxietilo, metacrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de glicidilo, y metacrilato de tetrahidrofurfurilo.

30 De estos, en vista de mejorar la resistencia al calor y la durabilidad del polímero resultante, se prefieren los ésteres de ácido metacrílico que no tienen grupos funcionales; y son los más preferidos 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 que la separación de fases entre el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) sea más definida para aumentar la fuerza de cohesión, se prefiere aún más el metacrilato de metilo. El bloque de polímero (A) puede contener uno de estos ésteres de ácido metacrílico o dos o más de ellos. El copolímero de bloques acrílicos (I) contiene al menos dos bloques de polímero (A), y los ésteres de ácido metacrílico de los bloques de polímero individuales (A) pueden ser iguales o diferentes entre sí. La proporción de las unidades de éster de ácido metacrílico en el bloque de polímero (A) es preferiblemente no inferior al 60 % en masa, más preferiblemente no inferior al 80 % en masa, aún más preferiblemente no inferior al 90 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior al 95 % en masa en el bloque de polímero (A).

35 El peso molecular medio en peso (Mw) por bloque de polímero único (A) no está particularmente limitado; está preferiblemente en el intervalo de 300 a 10.000, y más preferiblemente de 500 a 7.000. En el caso de que el peso molecular medio en peso (Mw) del bloque de polímero (A) esté por debajo de ese intervalo, la fuerza de cohesión del copolímero de bloques acrílicos resultante (I) es insuficiente en algunos casos. En el caso de que el peso molecular medio en peso (Mw) del bloque de polímero (A) esté por encima del intervalo, la viscosidad en masa fundida del copolímero de bloques acrílicos resultante (I) aumenta y, por lo tanto, la productividad de la composición adhesiva se ve afectada en algunos aspectos casos. El peso molecular medio en peso (Mw) en la presente memoria se refiere a un peso molecular medio en peso determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) en términos de poliestireno estándar.

40 Las unidades de éster de ácido metacrílico de los bloques de polímeros individuales (A) pueden tener tacticidades iguales o diferentes.

45 El copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención puede tener tres o más bloques de polímeros (A) que contienen unidades de éster de ácido metacrílico; en vista del equilibrio entre una fuerza de cohesión y la capacidad de revestimiento termofusible, el copolímero de bloques acrílicos (I) tiene preferiblemente dos bloques de polímero (A)

que contienen unidades de éster de ácido metacrílico.

El contenido global de bloque de polímero (A) en el copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención es preferiblemente no superior al 15 % en masa, y más preferiblemente no superior al 12 % en masa. El contenido global de bloque de polímero (A) es preferiblemente no inferior al 2 % en masa, y también preferiblemente no inferior al 4 % en masa. El contenido global de bloque de polímero (A) dentro de los intervalos anteriormente mencionados permite que una composición adhesiva que contiene el copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención tenga una excelente fuerza de cohesión y mejor adherencia y capacidad de revestimiento termofusible. Además, dicha composición adhesiva de este tipo es probable que tenga una adhesividad resistente al calor y un poder de retención excelentes. La expresión "contenido global de bloque de polímero (A)" en la presente memoria se refiere a la cantidad global (total) de los dos o más bloques de polímero (A) presentes en el copolímero de bloques acrílicos (I).

(Bloque de polímero (B))

El copolímero de bloques acrílicos (I) tiene al menos un bloque de polímero (B) que contiene unidades de éster de ácido acrílico.

Los ejemplos del éster de ácido acrílico, que es la unidad constitucional del bloque polimérico (B), incluyen ésteres de ácido acrílico que no tienen grupos funcionales, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, 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 acrilato, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, acrilato de luciopilo, acrilato de acrilato, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo, acrilato de octadecilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de fenilo, y acrilato de bencilo, y ésteres de ácido acrílico que tienen un grupo funcional, tal como acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de tetrahydrofurfurilo, acrilato de dietilaminoetilo, y acrilato de fenoxietilo.

En particular, en vista de la transparencia y flexibilidad de una composición adhesiva que se va a producir, se prefiere un éster de ácido acrílico representado por una fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ (en la que R^1 representa un grupo orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono). Son más preferidos los ésteres de ácido acrílico que no tienen grupos funcionales, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, 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 ciclohexilo, acrilato de fenilo, y acrilato de bencilo porque contribuyen a la separación definida de fase entre el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) y permite que una composición adhesiva tenga una alta fuerza de cohesión. Más preferido es al menos uno seleccionado a partir de acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, y acrilato de isooctilo porque permite que una composición adhesiva tenga una adhesividad adecuada a temperatura ambiente y una fuerza adhesiva estable dentro de un amplio intervalo de temperatura y en el amplio intervalo de velocidad de pelado.

El bloque de polímero (B) puede contener uno de dichos ésteres de ácido acrílico o dos o más de los mismos. En el caso de que el copolímero de bloques acrílicos (I) tenga dos o más bloques de polímero (B), los ésteres de ácido acrílico de los bloques de polímero individuales (B) pueden ser iguales o diferentes entre sí. La proporción de las unidades de éster de ácido acrílico en el bloque de polímero (B) es preferiblemente no inferior al 60 % en masa, más preferiblemente no inferior al 80 % en masa, aún más preferiblemente no inferior al 90 % en masa, y aún más preferiblemente no inferior al 95 % masa.

El contenido global de bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención es preferiblemente no inferior al 85 % en masa, y más preferiblemente no inferior al 88% en masa. El contenido global del bloque de polímero (B) es preferiblemente no más de 98% en masa, y más preferiblemente no más de 96% en masa. El contenido global de bloque de polímero (B) dentro de los intervalos anteriormente mencionados permite que una composición adhesiva que contiene el copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención tenga una excelente fuerza de cohesión y una mayor adherencia y capacidad de revestimiento termofusible.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del bloque de polímero (B) es preferiblemente de -100 a 30 °C, más preferiblemente de -80 a 10 °C, y más preferiblemente de -70 a 0 °C. La temperatura de transición vítrea del bloque de polímero (B) dentro de ese intervalo permite que una composición adhesiva que lo contenga tenga una excelente pegajosidad y fuerza adhesiva. La temperatura de transición vítrea en la presente memoria se refiere a una determinada temperatura de inicio extrapolada a partir de una curva obtenida por DSC.

En el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B), los componentes monoméricos de un bloque de polímero pueden estar presentes en el otro bloque de polímero, siempre que no altere los efectos de la presente invención. Se puede proporcionar una estructura cónica, por ejemplo, en el límite entre el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B). En el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B), un bloque de polímero no necesita contener componentes monoméricos que están presentes en el otro bloque de polímero.

El bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) pueden contener opcionalmente otros monómeros. Los ejemplos de dichos otros monómeros incluyen monómeros vinílicos que tienen grupos carboxilo tales como ácido (met)acrílico,

ácido crotónico, ácido maleico, anhídrido maleico, y ácido fumárico; monómeros de vinilo que tienen grupos funcionales, tales como (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, y cloruro de vinilideno; monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, y m-metilestireno; monómeros de dieno conjugado tales como butadieno e isopreno; monómeros de olefinas tales como etileno, propileno, isobuteno y octeno; y monómeros de lactona tales como ϵ -caprolactona y valerolactona. En el caso en que los bloques de polímeros contengan cualquiera de estos monómeros, se usan preferiblemente en una cantidad no superior al 20 % en masa, más preferiblemente no superior al 10 % en masa, y aún más preferiblemente no superior al 5 % en masa con respecto a la masa total de todos los monómeros presentes en los bloques de polímeros individuales.

Cuando el bloque de polímero (A) es "(A)" y el bloque de polímero (B) es "(B)", el copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención tiene una estructura de bloques (A) - (B) - (A) en la que el bloque de polímero (A), el bloque de polímero (B) y el bloque de polímero (A) están conectados entre sí en secuencia. El copolímero de bloques acrílicos (I), del cual está presente esta estructura de bloques al menos en parte de la cadena molecular, permite la producción de una composición adhesiva que tenga una fuerza adhesiva y un poder de retención excelentes. En el copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención, la estructura de los bloques (A) - (B) - (A) puede estar en cualquier forma, siempre que los bloques estén conectados entre sí de esta manera; por ejemplo, puede estar en una forma lineal, una forma ramificada, una forma radial, o una combinación de las mismas. En particular, el bloque de polímero A y el bloque de polímero B están conectados preferiblemente entre sí en una forma lineal. Los ejemplos de esta forma incluyen un copolímero tribloque con una estructura de (A) - (B) - (A), un copolímero tetrabloque con una estructura de (A) - (B) - (A) - (B), y un copolímero pentabloque con una estructura de (A) - (B) - (A) - (B) - (A). Uno de los múltiples bloques de polímero (A) o (B) puede ser igual o diferente a otro de los bloques de polímero (A) o (B) en la misma estructura, respectivamente. En este caso, el término "diferente" se refiere a que es diferente al menos una de las unidades monoméricas presentes en el bloque de polímero, el peso molecular, la distribución del peso molecular, la tacticidad y las proporciones de las unidades monoméricas (si existen múltiples unidades monoméricas) y la forma de un copolímero (aleatorio, gradiente, o bloque) (si existen múltiples unidades monoméricas). En particular, el copolímero de bloques acrílicos (I) es preferiblemente un copolímero tribloque con una estructura de (A) - (B) - (A) porque una composición adhesiva que contiene dicho copolímero de bloques acrílicos tiene una fuerza de cohesión y un poder de retención excelentes.

El copolímero de bloques acrílicos (I) tiene preferiblemente, como el bloque de polímero (A), al menos un bloque de polímero (A1) y un bloque de polímero (A2) que tienen diferentes pesos moleculares medios en peso. Al menos uno de los bloques de polímero (A1) y (A2) tiene un peso molecular medio en peso que es preferiblemente de 300 o superior e inferior a 3.000, y más preferiblemente de 500 o superior e inferior a 2.000. Cuando el peso molecular medio en peso de al menos uno de los bloques de polímero (A1) y (A2) se encuentra dentro de ese intervalo, la viscosidad del copolímero de bloques acrílicos (I) está en un intervalo adecuado, y un adhesivo termofusible que contiene este copolímero de bloques acrílicos (I), por lo tanto, tiene una capacidad de revestimiento termofusible aún mejor. Además, es probable que una composición adhesiva que contenga dicho copolímero de bloque tenga una excelente pegajosidad, y una adhesividad resistente al calor y un poder de retención aún mejores.

En el caso de que el copolímero de bloques acrílicos (I) sea un copolímero tribloque, éste tiene preferiblemente una estructura de (A1) - (B) - (A2) en la que los dos bloques de polímero (A) son los bloques de polímero (A1) y (A2) de los cuales los pesos moleculares medios ponderales son diferentes entre sí. El bloque de polímero (A1) tiene preferiblemente un peso molecular medio en peso superior al del bloque de polímero (A2). El peso molecular medio en peso del bloque de polímero (A1) está preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 10.000, y más preferiblemente de 3.000 a 7.000 en vista de la viscosidad, una fuerza de cohesión, y la manejabilidad en un Procedimiento de producción. El peso molecular medio en peso del bloque de polímero (A2) es preferiblemente de 300 o superior e inferior a 3.000, y más preferiblemente 500 o superior e inferior a 2.000.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del bloque de polímero (A1) está preferiblemente en el intervalo de 60 a 140 °C, más preferiblemente de 70 a 130 °C, y más preferiblemente de 80 a 130 °C. Con una temperatura de transición vítrea dentro de dicho intervalo, el bloque de polímero (A1) sirve como un punto de pseudo-reticulación física a la temperatura para el uso habitual de un adhesivo, lo que da una fuerza cohesiva; por lo tanto, una composición adhesiva en la que se utiliza dicho bloque de polímero (A1) tiene excelentes propiedades adhesivas, durabilidad, y resistencia al calor.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del bloque de polímero (A2) está preferiblemente en el intervalo de 0 a 100 °C, más preferiblemente de 5 a 80 °C, y más preferiblemente de 10 a 50 °C.

El peso molecular medio en peso (M_w) del copolímero de bloques acrílicos (I) está en el intervalo de 30.000 a 100.000. Está preferiblemente en el intervalo de 35.000 a 90.000, y más preferiblemente de 40.000 a 80.000 en vista de una fuerza de cohesión y manejabilidad en un Procedimiento de producción. El copolímero de bloques acrílicos (I) que tiene un peso molecular medio en peso inferior a 30.000 es insuficiente en una fuerza de cohesión y, por lo tanto, no se prefiere dicho peso molecular medio en peso. Un peso molecular medio en peso de más de 100.000 daña la manejabilidad en un Procedimiento de producción y, por lo tanto, no se prefiere.

La distribución de peso molecular (M_w/M_n) del copolímero de bloques acrílicos (I) es preferiblemente de 1,0 a 1,5, y más preferiblemente de 1,0 a 1,4.

El copolímero de bloques acrílicos (I) tiene una viscosidad en masa fundida, que se determina a 100 °C con un viscosímetro Brookfield, no superior a 100.000 mPa·s. La viscosidad en masa fundida está preferiblemente en el intervalo de 1.000 mPa·s a 100.000 mPa·s, y más preferiblemente de 5.000 mPa·s a 100.000 mPa·s. El copolímero de bloques acrílicos que tiene dicha viscosidad en masa fundida no es sólido, sino que tiene una fluidez a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y se puede utilizar en una composición adhesiva para proporcionar una excelente trabajabilidad. En el caso en que, una composición adhesiva que contiene el copolímero de bloques acrílicos (I) con una viscosidad en masa fundida dentro de dicho intervalo, se utiliza para el revestimiento de la disolución, la concentración de sólidos del mismo se puede mejorar y, por lo tanto, la disolución puede ser en gran medida sólida.

El copolímero de bloques acrílicos (I) puede tener opcionalmente un grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino o un grupo trimetoxisililo, en una cadena lateral de su estructura molecular o en un extremo de la cadena principal, siempre que no altere los efectos de la presente invención.

(Procedimiento de producción)

El copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención se puede producir mediante cualquier técnica, siempre que se pueda producir un copolímero de bloques acrílicos que satisfaga las condiciones anteriormente mencionadas. En general, los copolímeros de bloques se producen mediante una técnica que comprende la polimerización viviente de monómeros que constituyen bloques. Los ejemplos de una técnica de este tipo, que comprende la polimerización viviente, incluyen una técnica que comprende la polimerización aniónica con el uso de un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización, en presencia de una sal de ácido mineral tal como una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo (Documento de patente 3), una técnica que comprende la polimerización aniónica con el uso de un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización, en presencia de un compuesto de organoaluminio (Documento de patente 4), una técnica que comprende la polimerización con el uso de un complejo orgánico de metal de tierras raras como una polimerización iniciador (Documento de patente 5), y una técnica que comprende la polimerización por radicales con el uso de un compuesto de éster α -halogenado como iniciador en presencia de un compuesto de cobre (Documento no de patente 1). Otro ejemplo del procedimiento de producción es una técnica en la que los monómeros presentes en los bloques se polimerizan con el uso de un iniciador de polimerización radical multivalente o un agente de transferencia de cadena radical multivalente, para producir una mezcla que contiene parcialmente el copolímero de bloques acrílicos de la presente invención.

Entre los procedimientos de producción anteriormente mencionados, se prefiere la polimerización aniónica viviente con el uso de un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización en presencia de un compuesto de organoaluminio, porque permite una mejora de la transparencia del copolímero de bloque resultante y una reducción del olor debido a una disminución de los monómeros residuales y, particularmente, porque un adhesivo termofusible que contiene el copolímero de bloque tiene menos probabilidades de sufrir la aparición de burbujas de aire después de utilizarse para unir un producto. Dicha técnica se prefiere también porque la estructura molecular del bloque de polímero de un éster de ácido metacrílico es altamente sindiotáctica, lo que da lugar a una mejora en la resistencia al calor de la composición adhesiva.

Los ejemplos del compuesto de organoaluminio incluyen los compuestos de organoaluminio representados por la Fórmula general (1)



(en la que R^3 , R^4 , y R^5 representan cada uno independientemente un grupo alquilo opcionalmente sustituido, un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido, un grupo arilo opcionalmente sustituido, un grupo aralquilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo ariloxi opcionalmente sustituido, o un grupo amino N,N-disustituido; alternativamente, R^3 representa cualquiera de estos grupos, y R^4 y R^5 se combinan en un grupo dioxiarileno opcionalmente sustituido).

En vista de la alta vida de la polimerización y el fácil manejo, los ejemplos preferidos del compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (1) incluyen isobutil bis (2,6-di-terc-butil-4-metilfenoxi) aluminio, isobutil bis (2,6-di-terc-butilfenoxi) aluminio, e isobutil [2,2'-metileno bis (4-metil-6-terc-butilfenoxi)] aluminio.

Los ejemplos de los compuestos orgánicos de metales alcalinos incluyen alquil-litios y alquil-dilitios, tales como n-butil-litio, sec-butil-litio, isobutil-litio, terc-butil-litio, n-pentil-litio, y tetrametilen-dilitio; aril-litios y aril-dilitios, tales como fenil-litio, p-tolil-litio y naftaleno de litio; aralquil-litios y aralquil-dilitios, tales como bencil-litio, difenil-metil-litio y dilitio sintetizados por la reacción de diisopropenilbenceno con butil-litio; amidas de litio tales como dimetilamida de litio; y alcóxidos de litio, tales como metoxi-litio y etoxi-litio. Estos se pueden utilizar solos o en combinación. De estos, son preferidos los alquil-litios en vista de un inicio de polimerización altamente eficaz; en particular, son más preferidos el terc-butil-litio y el sec-butil-litio, y es aún más preferido el sec-butil-litio.

La polimerización aniónica viviente se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente inerte a la reacción de polimerización. Los ejemplos del 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 éter dietílico.

5 El copolímero de bloques acrílicos (I) se puede producir, por ejemplo, al repitiendo una etapa para formar el bloque de polímero deseado (por ejemplo, el bloque de polímero (A) o el bloque de polímero (B)) en un extremo del polímero vivo deseado, que se ha obtenido por polimerización de un monómero, un número predeterminado de veces y luego terminar la reacción de polimerización. Específicamente, el copolímero de bloques acrílicos (I) se puede producir, por ejemplo, llevando a cabo múltiples etapas de polimerización que incluyen una primera etapa para polimerizar un monómero para formar un primer bloque de polímero, una segunda etapa para polimerizar un monómero para formar un segundo bloque de polímero, y una tercera etapa para polimerizar un monómero para formar un tercer bloque de polímero, llevándose a cabo cada etapa con el uso de un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización, en presencia de un compuesto de organoaluminio y permitiendo luego que el extremo activo del compuesto resultante reaccione con un alcohol u otro material para terminar la reacción de polimerización. Un procedimiento de este tipo permite la producción de un terpolímero de bloque (copolímero tribloque) que consiste en bloque de polímero (A) - bloque de polímero (B) - bloque de polímero (A), un tetrapolímero de bloque que consiste en bloque de polímero (A) - bloque de polímero (B) - bloque de polímero (A) - bloque de polímero (B), y un copolímero de bloque con un penta o más bloques de polímero.

15 La temperatura de polimerización es preferiblemente de 0 a 100 °C en la formación del bloque de polímero (A) y de -50 a 50 °C en la formación del bloque de polímero (B). Si la temperatura de polimerización está por debajo de dichos intervalos, el progreso de la reacción es lento, y la reacción tarda un largo período de tiempo en completarse. Si la temperatura de polimerización está por encima del intervalo, es más probable que se desactive el extremo del polímero vivo; como resultado, la distribución de peso molecular se hace amplia, o no se obtiene el copolímero de bloque deseado. El bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B) se pueden formar cada uno por polimerización dentro de un período que varía de 1 segundo a 20 horas.

(Composición adhesiva)

La composición adhesiva de la presente invención contiene el copolímero de bloques acrílicos (I) y un copolímero de bloques acrílicos (II) que se describirá a continuación.

25 El copolímero de bloques acrílicos (I) tiene una estructura que incluye un "bloque duro" y un "bloque blando". El copolímero de bloques acrílicos (I) en sí mismo tiene propiedades adhesivas, pero se puede utilizar particularmente en combinación con el copolímero de bloques acrílicos (II) para producir una composición adhesiva que tenga propiedades adhesivas mejoradas y una buena manejabilidad y capacidad de revestimiento termofusible.

(Copolímero de bloques acrílicos (II))

30 El copolímero de bloques acrílicos (II) tiene al menos un bloque de polímero (C) que contiene unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque de polímero (D) que contiene unidades de éster de ácido acrílico y un peso molecular medio en peso (Mw) de 50.000 a 300.000; además, su viscosidad en masa fundida medida a 100 °C con un viscosímetro Brookfield es superior a 100.000 mPa·s.

(Bloque de polímero (C))

35 El copolímero de bloques acrílicos (II) tiene al menos un bloque de polímero (C) que contiene unidades de éster de ácido metacrílico.

40 Los ejemplos específicos y preferidos de los ésteres de ácido metacrílico presentes en el bloque de polímero (C) incluyen los ésteres de ácido metacrílico que pueden estar presentes en el bloque de polímero (A). El bloque de polímero (C) puede contener uno de los ésteres del ácido metacrílico o dos o más de los mismos. En el caso de que el copolímero de bloques acrílicos (II) tenga dos o más bloques de polímero (C), los ésteres de ácido metacrílico de los bloques de polímero individuales (C) pueden ser iguales o diferentes entre sí. En particular, el éster de ácido metacrílico presente en el bloque de polímero (C) es preferiblemente metacrilato de metilo.

45 La proporción de las unidades de éster de ácido metacrílico en el bloque de polímero (C) es preferiblemente no inferior al 60 % en masa, más preferiblemente no inferior al 80 % en masa, y más preferiblemente no inferior al 90 % en masa en el bloque de polímero (C).

El peso molecular medio en peso (Mw) por bloque de polímero único (C) no está particularmente limitado, pero está preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 50.000, y más preferiblemente de 4.000 a 30.000. El peso molecular medio en peso (Mw) del bloque de polímero (C) dentro de dicho intervalo permite que la composición adhesiva resultante tenga una fuerza de cohesión y un poder de retención mejorados.

50 En el caso de que existan dos o más bloques de polímero (C), las unidades de éster de ácido metacrílico de los bloques de polímero individuales (C) pueden tener tacticidades iguales o diferentes.

(Bloque de polímero (D))

El copolímero de bloques acrílicos (II) tiene al menos un bloque de polímero (D) que contiene unidades de éster de ácido acrílico.

- Los ejemplos específicos y preferidos de los ésteres de ácido acrílico presentes en el bloque de polímero (D) incluyen los ésteres de ácido acrílico que pueden estar presentes en el bloque de polímero (B). El bloque de polímero (D) puede contener uno de los ésteres de ácido acrílico o dos o más de los mismos. En el caso de que el copolímero de bloques acrílicos (II) tenga dos o más bloques de polímero (D), los ésteres de ácido acrílico de los bloques de polímero individuales (D) pueden ser iguales o diferentes entre sí. En particular, el éster de ácido acrílico presente en el bloque de polímero (D) es preferiblemente acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, o acrilato de 2-etilhexilo.
- La proporción de las unidades de éster de ácido acrílico en el bloque de polímero (D) es preferiblemente no inferior al 60 % en masa, más preferiblemente no inferior al 80 % en masa, y más preferiblemente no inferior al 90 % en masa.
- En el bloque de polímero (C) y en el bloque de polímero (D), los componentes monoméricos de un bloque de polímero pueden estar presentes en el otro bloque de polímero, siempre que no altere los efectos de la presente invención. Se puede proporcionar una estructura cónica, por ejemplo, en el límite entre el bloque de polímero (A) y el bloque de polímero (B). En el bloque de polímero (A) y en el bloque de polímero (B), un bloque de polímero no necesita contener componentes monoméricos que están presentes en el otro bloque de polímero.
- El bloque de polímero (C) y el bloque de polímero (D) pueden contener opcionalmente otros monómeros. Los ejemplos específicos de dichos otros monómeros incluyen otros monómeros que se pueden utilizar en el copolímero de bloques acrílicos (I). En el caso de que se utilicen dichos otros monómeros, sus contenidos son preferiblemente inferiores al 20 % en masa, y más preferiblemente inferiores al 10 % en masa, con respecto a la masa total de todos los monómeros presentes en los bloques de polímeros individuales.
- Los ésteres de ácido acrílico presentes en el bloque de polímero (D) del copolímero de bloques acrílicos (II) pueden ser iguales o diferentes de los ésteres de ácido acrílico presentes en el bloque de polímero (B) del copolímero de bloques acrílicos (I); en vista de la compatibilidad de las composiciones, los ésteres de ácido acrílico presentes en el bloque de polímero (D) son preferiblemente los mismos que los ésteres de ácido acrílico presentes en el bloque de polímero (B).
- Cuando el bloque de polímero (C) es "(C)" y el bloque de polímero (D) es "(D)", el copolímero de bloques acrílicos (II) se representa preferiblemente mediante cualquiera de las siguientes fórmulas generales:
- [(C) - (D)] n
- [(C) - (D)] n- (C)
- (D) - [(C) - (D)] n
- [(C) - (D)] n-Z
- [(D) - (C)] n-Z
- (en la que n es un número entero de 1 a 30, Z es un sitio de acoplamiento (el sitio de acoplamiento después de que el agente de acoplamiento reaccione con el extremo del polímero para formar un enlace químico), y el símbolo representa un enlace atómico entre los bloques de polímeros individuales; en el caso donde C y D son múltiples en las fórmulas, los múltiples bloques de polímero C pueden ser iguales o diferentes entre sí, y los múltiples bloques de polímero D pueden ser iguales o diferentes entre sí. En este caso, el término "diferente" se refiere a que es diferente al menos una de las unidades monoméricas presentes en el bloque de polímero, el peso molecular, la distribución del peso molecular, la tacticidad, y las proporciones de las unidades monoméricas (si existen múltiples unidades monoméricas) y la forma de un copolímero (aleatorio, gradiente, o bloque) (si existen múltiples unidades monoméricas). n es preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 1 a 8, y aún más preferiblemente de 1 a 4. En particular, un copolímero de bloque lineal representado por [(C) - (D)] n, [(C) - (D)] n- (C), o (D) - [(C) - (D)] n es preferido, y un copolímero tribloque con una estructura de (C) - (D) - (C) es más preferido, porque una composición adhesiva que contiene dicho copolímero de bloques acrílicos tiene una fuerza de cohesión y un poder de retención excelentes.
- El peso molecular medio en peso (Mw) del copolímero de bloques acrílicos (II) está preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 300.000. En particular, el Mw es más preferiblemente de 50.000 a 200.000 en vista de la productividad cuando se calienta y se funde la composición adhesiva de la presente invención y luego se conforma en una película mediante, por ejemplo, un revestimiento termofusible, un procedimiento de boquilla en T, inflado, calandrado, o laminación.
- La distribución del peso molecular (Mw/Mn) del copolímero de bloques acrílicos (II) es preferiblemente de 1,0 a 1,5, más preferiblemente de 1,0 a 1,4, y más preferiblemente de 1,0 a 1,3.
- El contenido de bloque de polímero (C) en el copolímero de bloques acrílicos (II) utilizado en la presente invención está preferiblemente en el intervalo del 5 al 95 % en masa, y el contenido de bloque de polímero (D) está preferiblemente en el intervalo del 95 al 5 en masa %. El contenido de bloque de polímero (C) y el contenido de bloque de polímero (D) están más preferiblemente en el intervalo del 10 al 60 % en masa y del 90 al 40 % en masa, más preferiblemente del 15 al 60 % en masa, y del 85 al 40 % en masa, y aún más preferiblemente del 22 al 50 % en masa

y del 78 al 50 % en masa, respectivamente, debido a que dichos contenidos permiten que la composición adhesiva resultante tenga excelentes propiedades adhesivas.

La viscosidad en masa fundida del copolímero de bloques acrílicos (II), que se mide a 100 °C con un viscosímetro Brookfield, es superior a 100.000 mPa·s. Con una viscosidad en masa fundida superior a 100.000 mPa·s a 100 °C, el copolímero de bloques acrílicos (II) se puede tratar en forma de un sólido a temperatura ambiente; Además, el uso de dicho copolímero de bloques acrílicos (II) como un polímero base de la composición adhesiva proporciona una fuerza de cohesión y un poder de retención excelentes. El límite superior de la viscosidad en masa fundida del copolímero de bloques acrílicos (II), que se mide a 100 °C con un viscosímetro Brookfield, no está particularmente limitado; cuando la viscosidad de masa fundida excede el límite de medición, se determina que la viscosidad de masa fundida es superior a 100.000 mPa·s y satisface el requisito del copolímero de bloques acrílicos (II) utilizado en la presente invención. El límite superior medible de la viscosidad en masa fundida es preferiblemente de hasta 100.000,000 mPa·s.

El copolímero de bloques acrílicos (II) utilizado en la presente invención se puede producir mediante cualquier técnica, siempre que se pueda producir un copolímero de bloques acrílicos que satisfaga el peso molecular medio en peso y la viscosidad en masa fundida anteriormente mencionados. El copolímero de bloques acrílicos (II) se puede producir, por ejemplo, mediante polimerización aniónica viviente como en la producción del copolímero de bloques acrílicos (I) utilizado en la presente invención.

La composición adhesiva de la presente invención contiene preferiblemente de 1 a 500 partes en masa del copolímero de bloques acrílicos (II), y más preferiblemente de 10 a 400 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques acrílicos (I). El contenido de copolímero de bloque (II) en la composición adhesiva en dicho intervalo de contenido permite la producción de una composición adhesiva cuya fuerza de cohesión y poder de retención están en excelente equilibrio con la pegajosidad y la capacidad de revestimiento termofusible.

(Resina pegajosa)

El uso de una resina pegajosa en la composición adhesiva de la presente invención puede hacer que sea más fácil mejorar y controlar la pegajosidad, la fuerza adhesiva, y el poder de retención de la misma en algunos casos. Los ejemplos de resinas pegajosas utilizables incluyen, pero no se limitan a, derivados de colofonia tales como ésteres de colofonia, colofonia de goma, colofonia de tall oil, ésteres de colofonia hidrogenados, colofonia maleinada, y ésteres de colofonia desproporcionados; resinas de terpenofenol y resinas de terpeno compuestas principalmente por, entre otros, α -pineno, β -pineno, o limoneno; y resinas de petróleo (hidrogenadas), resinas de cumarona-indeno, copolímeros aromáticos hidrogenados, resinas estirénicas, resinas fenólicas, y resinas de xileno. Estas resinas se pueden utilizar solas o en combinación. El contenido de resina pegajosa en la composición adhesiva de la presente invención no está particularmente limitado y se puede determinar adecuadamente, basándose en el uso previsto de un adhesivo y tipos de adherentes; en términos de una fuerza de cohesión y una fuerza adhesiva excelentes y una mejora en la capacidad de revestimiento, el contenido de resina pegajosa está preferiblemente en el intervalo de 1 a 1.000 partes en masa, y más preferiblemente de 1 a 500 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques acrílicos (I) de la presente invención.

(Plastificante)

La composición adhesiva de la presente invención además puede contener opcionalmente una variedad de plastificantes. Los ejemplos de los plastificantes incluyen ftalatos tales como ftalato de dibutilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis (2-etilhexilo), ftalato de di-n-decilo y ftalato de diisodecilo; adipatos tales como adipato de bis (2-etilhexilo) y adipato de dinocilo; sebacatos tales como sebacato de bis (2-etilhexilo) y sebacato de di-n-butilo; azelatos tales como azelato de bis (2-etilhexilo); parafinas tales como parafina clorada; glicoles tales como polipropilenglicol; aceites vegetales modificados con epoxi tales como aceites de soja epoxidados y aceites de linaza epoxidados; fosfatos tales como fosfato de triocilo y fosfato de trifenilo; fosfitos tales como fosfito de trifenilo; oligómeros de éster tales como ésteres de ácido adípico con 1,3-butilenglicol; polímeros de bajo peso molecular tales como polibuteno de bajo peso molecular, poliisobutileno de bajo peso molecular, y poliisopreno de bajo peso molecular; oligómeros acrílicos tales como poliacrilato de n-butilo y poliacrilato de 2-etilhexilo; y aceites de proceso tales como aceites de parafina y aceites nafténicos. Estos plastificantes se pueden utilizar solos o en combinación. El contenido de plastificante está generalmente en el intervalo de 1 a 1.000 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de todos los componentes del adhesivo que no sea el plastificante.

Dado que el copolímero de bloques acrílicos (I) en sí mismo tiene propiedades adhesivas y poca viscosidad, la composición adhesiva de la presente invención puede servir como una composición adhesiva sin el uso de la resina pegajosa y el plastificante anteriormente mencionados.

(Otros aditivos)

La composición adhesiva de la presente invención puede contener opcionalmente otros aditivos. Los ejemplos específicos de dichos otros aditivos incluyen antioxidantes y absorbentes de rayos ultravioleta utilizados para mejorar aún más la resistencia a la intemperie, la resistencia al calor, y la resistencia a la oxidación; cargas de polvo inorgánico tales como carbonato de calcio, óxido de titanio, mica, y talco; cargas fibrosas tales como fibras de vidrio y fibras de refuerzo orgánicas; y polímeros distintos de los copolímeros de bloques acrílicos (I) y (II).

Los ejemplos de dichos otros polímeros incluyen resinas acrílicas tales como polimetacrilato de metilo y copolímeros de éster del ácido (met)acrílico (se excluyen los copolímeros de bloques acrílicos (I) y (II)); resinas olefínicas tales como polietileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polipropileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1 y polinorborno; ionómeros que contienen etileno; resinas de estireno tales como poliestireno, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, poliestireno de alto impacto, resinas AS, resinas ABS, resinas AES, resinas AAS, resinas ACS, y resinas MBS; copolímeros de estireno-metacrilato de metilo; resinas de poliéster tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, y ácido poliláctico; poliamidas tales como nylon 6, nylon 66, y elastómeros de poliamida; policarbonato; cloruro de polivinilo; cloruro de polivinilideno; alcohol polivinílico; copolímeros de etileno-alcohol vinílico; poliactal; fluoruro de polivinilideno; poliuretano; éteres de polifenileno modificados; sulfuro de polifenileno; resinas modificadas con caucho de silicona; cauchos acrílicos; caucho de silicona; elastómeros termoplásticos estirénicos tales como SEPS, SEBS, y SIS; y cauchos olefínicos tales como IR, EPR, y EPDM.

(Procedimiento para producir la composición adhesiva)

Un procedimiento para producir la composición adhesiva de la presente invención no está particularmente limitado. La composición se puede producir, por ejemplo, mezclando y amasando los componentes de la composición adhesiva utilizando un mezclador o amasador conocido, tal como un amasador ruder, un extrusor, un rodillo mezclador, o un mezclador Banbury, normalmente a un intervalo de temperatura de 100 °C a 250 °C. Alternativamente, la composición adhesiva de la presente invención se puede producir disolviendo los componentes de la misma en un disolvente orgánico, mezclando esta disolución, y luego eliminando el disolvente orgánico mediante destilación.

(Aplicaciones)

La composición adhesiva de la presente invención se puede fundir fácilmente con calentamiento para obtener una mayor fluidez y, por lo tanto, se utiliza especialmente como un adhesivo de fusión en caliente. La composición adhesiva de la presente invención se puede fundir; aplicada a un sustrato que tiene una forma predeterminada que incluye una película, una lámina, una cinta, u otra forma, tal como un papel, una cartulina, celofán, una resina, tela, madera o metal, mediante un proceso de revestimiento termofusible; y luego se enfría para formar un producto adhesivo que tenga una capa adhesiva de la composición adhesiva de la presente invención. La composición adhesiva de la presente invención se puede disolver en un disolvente, tal como tolueno, para estar en forma de una disolución y utilizarse como un adhesivo disolvente. En este caso, este adhesivo disolvente se aplica a un sustrato u otro material, y luego el disolvente se evapora, pudiendo así formar un producto adhesivo. Una capa de la composición adhesiva de la presente invención (capa adhesiva) se puede formar sobre una variedad de sustratos, tales como papel, celofán, materiales plásticos, tela, madera, y metal, para formar un laminado que incluye la capa adhesiva; y el producto adhesivo puede estar en forma de este laminado. Dado que la composición adhesiva de la presente invención tiene una transparencia y una resistencia a la intemperie excelentes, la aplicación de la misma a una capa de sustrato formada por un material transparente permite la producción de un laminado transparente; por lo tanto, se prefiere la composición adhesiva. Los ejemplos de la capa de sustrato formada a partir de un material transparente incluyen, pero no se limitan a, capas de sustrato formadas por polímeros tales como tereftalato de polietileno, triacetil celulosa, alcoholes polivinílicos, resinas de cicloolefina, copolímeros de estireno-metil metacrilato, polipropileno, polietileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, policarbonato, metacrilato de polimetilo, polietileno, y polipropileno; capas de sustrato formadas a partir de una mezcla de dos o más de estos polímeros; y capas de sustrato de vidrio.

Los ejemplos de un producto adhesivo formado a partir de la composición adhesiva de la presente invención incluyen láminas adhesivas, películas adhesivas, cintas adhesivas, cintas sensibles a la presión, cintas de enmascaramiento, cintas aislantes eléctricas, y laminados. Los ejemplos representativos de estos productos adhesivos incluyen películas adhesivas y cintas adhesivas, que tienen cada una, una película de sustrato a partir de la cual se ha formado una capa adhesiva de la composición adhesiva de la presente invención sobre al menos parte de la superficie.

La composición adhesiva de la presente invención, el adhesivo termofusible que contiene la composición adhesiva, y el producto adhesivo que tiene una capa adhesiva formada a partir de la composición adhesiva, se pueden utilizar en una variedad de aplicaciones. Los ejemplos de aplicaciones incluyen protección de superficies, enmascaramiento, calzado, encuadernación, embalaje y envasado, artículos de oficina, etiquetas, decoración/exposición, encuadernación de libros, pegado, cintas de corte, sellado, prevención de corrosión/impermeabilización, usos médicos/sanitarios, prevención de dispersión de vidrio, aislamiento eléctrico, retención y fijación de equipos electrónicos, producción de semiconductores, películas para pantallas ópticas, películas ópticas adhesivas, protección contra ondas electromagnéticas, y materiales de sellado de partes eléctricas y electrónicas. A continuación, se proporcionan ejemplos específicos de las mismas.

Las cintas o películas adhesivas para la protección de superficies se pueden utilizar para una variedad de materiales, tales como metales, plásticos, cauchos, y madera; específicamente, se pueden utilizar para proteger las superficies de revestimiento, las superficies de metales durante el proceso de deformación o embutición profunda, las superficies de partes de automóviles, y las superficies de partes ópticas. Los ejemplos de piezas de automóviles incluyen placas exteriores revestidas, ruedas, espejos, ventanas, faros, y cubiertas de faros. Los ejemplos de las partes ópticas incluyen varios dispositivos de visualización de imágenes, tales como pantallas de cristal líquido, pantallas orgánicas LED, pantallas de plasma, y pantallas de emisión de campo; películas utilizadas en discos ópticos, tales como películas polarizadoras, placas polarizadoras, placas de retardo, paneles de guía de luz, placas de difusión, y DVD; y placas

frontales de capa fina para usos electrónicos/ópticos.

Los ejemplos de usos para enmascarar incluyen el enmascaramiento en la fabricación de tableros de cableado impresos o tableros de cableado impresos flexibles; enmascaramiento en el revestimiento o soldadura de equipos electrónicos; y enmascaramiento en la fabricación de vehículos tales como automóviles, en el revestimiento de vehículos y edificios, en la impresión textil, y en la separación de obras de ingeniería civil.

Los ejemplos de usos para calzados incluyen la unión adhesiva de un cuerpo de zapato (parte superior) a una suela de zapato, un tacón, una plantilla, piezas decorativas, u otras piezas y la unión adhesiva de una suela exterior a una entresuela.

Los ejemplos de usos como adhesivo de unión incluyen la unión de mazos de cables, cables eléctricos, cables, fibras, tuberías, bobinas, bobinados, materiales de acero, conductos, bolsas de plástico, alimentos, vegetales, y plantas con flores. Los ejemplos de usos para el embalaje y envasado incluyen embalaje de material pesado, embalaje para exportación, sellado de cajas de cartón corrugado, y sellado de latas. Los ejemplos de usos para oficina incluyen usos generales para oficina y usos para sellar, remendar libros, dibujar, y memorizar. Los ejemplos de usos para etiquetas incluyen visualización de precios, exposición de mercancías, etiquetas, POP, adhesivos, franjas, placas de identificación, decoración y publicidad.

Los ejemplos de etiquetas incluyen etiquetas que tienen sustratos, por ejemplo, productos de papel tales como papel, papel convertido (papel sometido a deposición de aluminio, laminado de aluminio, difuminado, un tratamiento de resina, u otro tratamiento) y papel sintético y películas producidas a partir de celofán, materiales plásticos, telas, maderas, o metales. Los ejemplos específicos del sustrato incluyen papel exento de madera, papel artístico, papel revestido de alto brillo, papel térmico, papel de aluminio, películas de tereftalato de polietileno, películas de cloruro de polivinilo, películas OPP, películas de ácido poliláctico, papel sintético, papel sintético térmico, y películas de sobrelaminado.

Los ejemplos de objetos para aplicar las etiquetas incluyen productos plásticos tales como botellas de plástico y estuches de plástico espumado; productos de papel o cartón corrugado, tales como cajas de cartón corrugado; productos de cristal tales como botellas de cristal; productos metálicos; y otros productos producidos a partir de materiales inorgánicos, tales como productos cerámicos.

Los ejemplos de usos para decoración/exposición incluyen sellos de precaución, cintas de líneas, marcas de cableado, cintas adhesivas luminosas que brillan en la oscuridad, y láminas reflectantes.

Los ejemplos de películas ópticas adhesivas incluyen películas ópticas que tienen una capa adhesiva formada en su totalidad, o al menos en parte de uno o ambos lados de las mismas, tales como películas polarizadoras, placas polarizadoras, películas de retardo, películas que aumentan el ángulo de visión, películas que mejoran la luminancia, películas antirreflejo, películas antideslumbramiento, filtros de color, paneles de guía de luz, películas de difusión, láminas prismáticas, películas de protección frente a ondas electromagnéticas, películas absorbentes de rayos infrarrojos cercanos, películas ópticas de materiales compuestos funcionales, películas para laminación ITO, películas que imparten resistencia al impacto, y películas que mejoran la visibilidad. Dichas películas ópticas adhesivas incluyen películas en las que se ha formado una capa adhesiva de la composición adhesiva de la presente invención, sobre una película protectora usada para proteger las superficies de las películas ópticas anteriormente mencionadas.

Los ejemplos de usos para el aislamiento eléctrico incluyen la cubierta protectora o el aislamiento de las bobinas y el aislamiento de capa, tal como el aislamiento de capa del motor/transformador. Los ejemplos de usos para sujetar y fijar equipos eléctricos incluyen cintas portadoras, empaques, fijación de tubos de rayos catódicos, empalmes, y refuerzo de estructura. Los ejemplos de usos para la producción de semiconductores incluyen la protección de obleas de silicio. Los ejemplos de usos como adhesivos de unión incluyen la unión en varios campos adhesivos, automóviles, trenes eléctricos, equipo eléctrico, fijación de planchas de impresión, adhesivos de unión para la construcción, fijación de placas de identificación, de uso doméstico general y de unión a superficies rugosas, superficies irregulares, y superficies curvas. Los ejemplos de usos para el sellado incluyen sellado para aislamiento térmico, aislamiento de vibraciones, impermeabilización, protección contra la humedad, aislamiento acústico, y protección contra el polvo. Los ejemplos de usos para la prevención de corrosión/impermeabilización incluyen la prevención de corrosión para tuberías de gas y tuberías de agua, prevención de corrosión para tuberías de gran diámetro, y prevención de corrosión para edificios en ingeniería civil.

Los ejemplos de usos médicos/sanitarios incluyen usos para preparaciones absorbentes percutáneas, tales como agentes antiinflamatorios analgésicos (emplastos y cataplasmas), emplastos para el frío, parches antipruríticos y agentes suavizantes de queratina; usos para varias cintas, tales como emplastos adhesivos de primeros auxilios (que contienen germicida), apósitos quirúrgicos/cintas quirúrgicas, emplastos adhesivos, cintas hemostáticas, cintas para dispositivos de eliminación de residuos humanos (cintas de fijación de ano artificial), cintas para suturas, cintas antibacterianas, vendajes de fijación, vendajes autoadhesivos, cintas adhesivas para la mucosa oral, cintas para deportes, y cintas depilatorias; usos para productos de belleza, tales como máscaras faciales, láminas humedecidas para la piel alrededor del ojo, y máscaras de peeling de queratina; usos como adhesivo para uso en materiales sanitarios tales como pañales y sábanas para mascotas; y láminas refrigerantes, calentadores corporales de bolsillo,

y usos para protección contra el polvo, impermeabilización, y captura de insectos nocivos.

Los ejemplos de usos para el sellado de materiales de partes electrónicas y eléctricas incluyen usos en pantallas de cristal líquido, pantallas orgánicas LED, iluminación orgánica LED, y baterías solares.

Ejemplos

5 La presente invención se describirá ahora más específicamente basándose, entre otros, en ejemplos, pero que no se limita a los mismos.

Se midieron o evaluaron las propiedades físicas en los ejemplos y en los ejemplos comparativos de la siguiente manera.

10 1) Se midieron los pesos moleculares medios en peso (M_w) y las distribuciones de pesos moleculares (M_w/M_n) de los copolímeros de bloques acrílicos (I-1) a (I-4) y (II-1) a (II-4) y los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (A1) y (C1) de los copolímeros de bloques acrílicos (I-1) a (I-4) y (II-1) a (II-4), mediante cromatografía de permeación de gel (en lo sucesivo abreviado como "GPC") en términos de poliestireno estándar.

- Equipo: Equipo GPC "HLC-8020" fabricado por Tosoh Corporation.
- Columna de separación: "TSKgels GMHXL", "G4000HXL", y "G5000HXL" (fabricadas por Tosoh Corporation) conectadas en serie.
- Eluyente: tetrahidrofurano
- Caudal del eluyente: 1,0 ml/min.
- Temperatura de la columna: 40 °C
- Detección: Basado en el índice de refracción diferencial (RI)

20 (2) Se midieron los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (B), (D), (A2), y (C2) de los copolímeros de bloques acrílicos (I-1) a (I-4) y (II-1) a (II-4) de la siguiente manera, mediante el mismo GPC, como en la medición anteriormente mencionada (1).

- Los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (B) y (D)

25 Se analizaron los líquidos de muestreo de dibloques ((A1) - (B) y (C1) - (D)) mediante GPC de la manera descrita en la medición (1) para determinar los pesos moleculares medios en peso (M_w). De estos pesos moleculares medios en peso, se restaron por separado los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (A1) y (C1), para determinar los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (B) y (D).

- Los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (A2) y (C2)

30 Se determinaron los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los bloques de polímero (A2) y (C2) restando los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los dibloques, de los pesos moleculares medios en peso (M_w) de los copolímeros de bloques acrílicos.

(3) Se determinaron los contenidos de bloques de polímeros individuales en los copolímeros de bloques acrílicos (I-1) a (I-4) y (II-1) a (II-4) mediante un análisis de RMN de 1H .

- Equipo: aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" fabricado por JEOL Ltd.
- Disolvente: cloroformo deuterado

35 En un espectro de RMN de 1H , se atribuyeron las señales en las proximidades de 3,6 ppm y 4,0 ppm a los grupos éster de las unidades de metacrilato de metilo ($-O-CH_3$) y los grupos éster de las unidades de éster de ácido acrílico ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ o $-O-CH_2-CH(-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), respectivamente; y cada contenido de componente de copolimerización se determinó mediante una relación de sus valores integrales.

40 (4) Se determinaron las proporciones de monómeros presentes en el bloque de polímero (B) en el copolímero de bloques acrílicos (I-4) mediante un análisis de RMN de 1H .

- Equipo: aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" fabricado por JEOL Ltd.
- Disolvente: cloroformo deuterado

45 En el espectro de RMN de 1H de los monómeros mixtos utilizados en la polimerización del bloque de polímero (B), se atribuyeron las señales en las proximidades de 4,1 ppm y 4,2 ppm al grupo éster del acrilato de n-butilo ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) y el grupo éster del acrilato de 2-etilhexilo ($-O-CH_2-CH(-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$), respectivamente; y

se determinaron los contenidos de monómeros basados en una relación en moles mediante una relación de sus valores integrales. Los contenidos de monómero determinados se convirtieron en una relación en masa sobre la base de los pesos moleculares de las unidades de monómero para determinar la relación en masa de los monómeros presentes en el bloque de polímero (B).

5 (5) viscosidad en masa fundida;

Se midió la viscosidad en masa fundida de un copolímero de bloques acrílicos calentado a una temperatura que oscila entre 100 y 160 °C con un viscosímetro Brookfield. El husillo utilizado fue el número 29.

(6) Fuerza adhesiva a 180°;

10 Se produjo una cinta adhesiva con un espesor de 25 µm y se conformó para tener una anchura de 25 mm y una longitud de 100 mm. La cinta resultante se unió a una placa de acero inoxidable (SUS 304) (se sometió a recocido brillante (en lo sucesivo, denominado BA)), y se almacenó esta muestra producida a temperatura ambiente (almacenada durante 24 horas después de la unión, a menos que se especifique lo contrario). Después, se retiró la cinta a 23 °C a una velocidad de 300 mm/min en la dirección de 180° para la medición. En el caso en el que se produjo el deslizamiento, se utilizó el valor máximo para evaluar una fuerza adhesiva.

15 (7) Poder de retención (SAFT);

Se midió el poder de retención de acuerdo con la norma ASTM D4498. En particular, se formó una cinta adhesiva con un espesor de 25 µm y se unió a una placa de acero inoxidable (SUS 304) (sometida a BA) con una anchura de 25 mm y una longitud de 25 mm. Se colgó en el producto resultante una carga de 500 g, y se incrementó la temperatura de 40 °C a 205 °C a una velocidad de 0,5 °C/min para determinar la temperatura a la que cayó la carga.

20 (8) Poder de retención (Fluencia);

Se midió el poder de retención de acuerdo con la norma JIS Z0237. En particular, se formó una cinta adhesiva con un espesor de 25 µm y se unió a una placa de acero inoxidable (SUS 304) (sometida a BA) con una anchura de 25 mm y una longitud de 25 mm. Se colgó en el producto resultante una carga de 1 kg a 60 °C, y se determinó la duración antes de la caída de la carga o la distancia a la cual se movió la carga durante 1.000 minutos.

25 (9) Pegajosidad por bola;

Se midió la pegajosidad por bola de acuerdo con la norma JIS Z0237. Específicamente, se preparó una cinta adhesiva con un espesor de 25 µm y se colocó en un ángulo de inclinación de 30°. Sobre la cinta, se hicieron rodar bolas basándose en un ensayo de pegajosidad por bola, para determinar el grado de la bola más grande que se había detenido en la cinta adhesiva.

30 (10) Fluencia por pelado a 90°;

35 Se unió una cinta adhesiva formada para tener un espesor de 25 µm (25 mm x 150 mm) a una placa de acero inoxidable (SUS 304) (sometida a BA) a 23 °C en un área de unión de 25 mm x 100 mm, y se dobló la parte residual de la cinta de tal manera que el lado adhesivo quedara por dentro. Se fijó la placa de acero inoxidable horizontalmente de manera que el lado de cinta adhesiva estuviera hacia abajo, y luego se colgó en la parte doblada un peso de 30 g o 50 g a 23 °C y se dejó reposar. Se determinó la duración antes de la caída del peso o la distancia de pelado después de 60 minutos.

(11) capacidad de revestimiento termofusible;

40 Se aplicaron cada uno de los adhesivos termofusibles producidos en los ejemplos y en los ejemplos comparativos, a una película de poliéster de 100 µm de espesor a 180 °C, con un dispositivo de revestimiento de manera que el revestimiento tuviera un espesor de 40 µm. Se observó y evaluó visualmente este producto de la siguiente manera, en función del estado de la superficie del revestimiento: (A) (Bien, la superficie del revestimiento era como una superficie de espejo) y (B) (Mal, la superficie del revestimiento era áspera, o el revestimiento tenía una irregularidad clara).

<< Ejemplos 1 a 4 y ejemplos de referencia 1 a 4 >>

45 << Ejemplo 1 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (I-1)]

50 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 1.002 g de tolueno y 55,2 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 34,3 g de una disolución de tolueno que contenía 17,2 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 4,05 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 6,90 mmoles de sec-butil-litio.

(2) A continuación, se añadieron 25,4 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente

de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

5 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 358 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

(4) A continuación, se añadieron 5,64 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

10 (5) A la disolución, se añadieron 14,3 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 370 g de un copolímero de bloques acrílicos (I-1).

<< Ejemplo 2 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (I-2)]

15 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 899 g de tolueno y 63,4 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 39,4 g de una disolución de tolueno que contenía 19,8 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 4,65 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 7,92 mmoles de sec-butil-litio.

20 (2) A continuación, se añadieron 25,9 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

25 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 373 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

(4) A continuación, se añadieron 6,48 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

30 (5) A la disolución, se añadieron 16,4 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 385 g de un copolímero de bloques acrílicos (I-2).

«Ejemplo 3» [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (I-3)]

35 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 859 g de tolueno y 67,7 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 42,1 g de una disolución de tolueno que contenía 21,2 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 4,97 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 8,46 mmoles de sec-butil-litio.

40 (2) A continuación, se añadieron 24,2 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

45 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 358 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

(4) A continuación, se añadieron 6,92 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

50 (5) A la disolución, se añadieron 17,5 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 370 g de un copolímero de bloques acrílicos (I-3).

<< Ejemplo 4 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (I-4)]

(1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se

añadieron al mismo 752 g de tolueno y 93,9 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 47,8 g de una disolución de tolueno que contenía 24,1 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 6,89 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 11,7 mmoles de sec-butil-litio.

5 (2) A continuación, se añadieron 33,6 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

10 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 497 g de una mezcla de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo (relación en masa: 50/50) durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

15 (4) A continuación, se añadieron 9,60 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

(5) A la disolución, se añadieron 21,7 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 510 g de un copolímero de bloques acrílicos (I-4).

<< Ejemplo de referencia 1 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (II-1)]

20 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 903 g de tolueno y 58,3 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 36,2 g de una disolución de tolueno que contenía 18,2 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 4,27 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 7,28 mmoles de sec-butil-litio.

25 (2) A continuación, se añadieron 26,8 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

30 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 378 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición.

(4) A la disolución, se añadieron 15,0 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 380 g de un copolímero de bloques acrílicos (II-1).

<< Ejemplo de referencia 2 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (II-2)]

35 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 868 g de tolueno y 43,4 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 60,0 g de una disolución de tolueno que contenía 40,2 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 2,89 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 5,00 mmoles de sec-butil-litio.

40 (2) A continuación, se añadieron 35,9 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

45 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 240 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

(4) A continuación, se añadieron 35,9 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

50 (5) A la disolución, se añadieron 3,50 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 300 g de un copolímero de bloques acrílicos (II-2).

<< Ejemplo de referencia 3 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (II-3)]

5 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 939 g de tolueno y 21,8 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 32,4 g de una disolución de tolueno que contenía 16,3 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 1,59 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 2,72 mmoles de sec-butil-litio.

10 (2) A continuación, se añadieron 21,7 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

(3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 273 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

15 (4) A continuación, se añadieron 30,2 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

(5) A la disolución, se añadieron 10,2 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 310 g de un copolímero de bloques acrílicos (II-3).

20 << Ejemplo de referencia 4 >> [Síntesis del copolímero de bloques acrílicos (II-4)]

25 (1) Se purgó con nitrógeno el interior de un matraz de tres bocas de 2 litros provisto de una válvula de tres vías, y se añadieron al mismo 871 g de tolueno y 105 g de 1,2-dimetoxietano a temperatura ambiente con agitación. Luego, se añadieron 49,4 g de una disolución de tolueno que contenía 24,8 mmoles de isobutilbis (2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi) aluminio, y se añadieron adicionalmente 7,67 g de una disolución de sec-butil-litio en ciclohexano, que contenía 13,1 mmoles de sec-butil-litio.

(2) A continuación, se añadieron 33,3 g de metacrilato de metilo. El líquido de reacción se había coloreado inicialmente de amarillo y se volvió incoloro después de agitarse a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

30 (3) Se redujo la temperatura interna del líquido de polimerización a -30 °C, se dejaron caer en el mismo 333 g de acrilato de n-butilo durante 2 horas, y se agitó la disolución resultante a -30 °C durante 5 minutos después de la adición. Se tomaron muestras de parte de la disolución resultante y se analizaron mediante GPC de la manera anteriormente mencionada para determinar el peso molecular medio en peso (Mw).

35 (4) A continuación, se añadieron 33,3 g de metacrilato de metilo y se agitó la disolución durante la noche a temperatura ambiente.

(5) A la disolución, se añadieron 22,8 g de metanol para terminar la reacción de polimerización. Se añadió el líquido de reacción resultante a 15 kg de metanol para generar un precipitado líquido. Luego, se retiró el precipitado líquido y se secó para obtener 380 g de un copolímero de bloques acrílicos (II-4).

40 La Tabla 1 muestra los pesos moleculares medios en peso (Mw), las distribuciones de pesos moleculares (Mw/Mn), las estructuras de los bloques, los porcentajes de contenido y los pesos moleculares medios en peso (Mw) de los bloques de polímeros, el componente del bloque de polímero (B) o (D), y viscosidad en masa fundida de los copolímeros de bloques acrílicos (I-1) a (I-4) y (II-1) a (II-4) obtenidos en los ejemplos de 1 a 4 y en los ejemplos de referencia 1 a 4 .

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4
Copolimero de bloque	I-1	I-2	I-3	I-4	II-1	II-2	II-3	II-4
Mw de copolimero de bloque	69.000	62.500	56.300	48.600	65.900	71.100	136.100	42.000
Mw/Mn de copolimero de bloque	1,08	1,09	1,09	1,10	1,18	1,18	1,29	1,05
Estructura de bloques	(A1)-(B)-(A2)	(A1)-(B)-(A2)	(A1)-(B)-(A2)	(A1)-(B)-(A2)	(C1)-(D)	(C1)-(D)-(C2)	(C1)-(D)-(C2)	(A1)-(B)-(A2)
Contenido de bloque de polimero (A) o (C) (% en masa) ((A1) + (A2)) o ((C1) + (C2))	7,9	8,0	8,1	8,1	6,8	23,5	16,1	16,6
Contenido de bloque de polimero (B) o (D) (% en masa)	92,1	92,0	91,9	91,9	93,2	76,5	83,9	83,4
Mw de bloque de polimero (A1) o (C1)	4.500	4.000	3.500	3.500	4.500	8.750	9.770	3.500
Mw de bloque de polimero (B) o (D)	63.500	57.500	51.750	44.400	61.400	53.600	114.000	35.000
Mw de bloque de polimero (A2) o (C2)	1.000	1.000	1.000	700	-	8.750	12.330	3.500
Componente de bloque de polimero (B) o (D)	nBA	nBA	nBA	nBA/2EHA =50/50	nBA	nBA	nBA	nBA
Viscosidad en masa fundida (mPa·s)								
100°C	62.200	35.000	26.000	19.000	42.900	> 3.000.000	> 3.000.000	83.900
130°C	15.600	9.500	7.300	4.600	11.000	> 3.000.000	> 3.000.000	15.000
160°C	5.500	3.500	2.800	1.500	4.000	> 3.000.000	> 3.000.000	3.600

ES 2 745 526 T3

En los ejemplos de 5 a 13, los ejemplos comparativos de 1 a 4 y los ejemplos de referencia de 5 a 7, se utilizaron la siguiente resina pegajosa y plastificante.

- Resina pegajosa: nombre comercial "PINECRYSTAL KE-311", fabricada por ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., Derivados de colofonia incoloros, punto de reblandecimiento de 90 a 100 °C.

5 • Plastificante: nombre comercial "ARUFON UP1000", fabricado por TOAGOSEI CO., LTD., oligómero acrílico.

<< Ejemplos de 5 a 13, ejemplos comparativos de 1 a 4, y ejemplos de referencia de 5 a 7 >>

10 Se disolvieron en tolueno los copolímeros de bloques acrílicos de (I-1) a (I-3) y de (II-1) a (II-4) producidos en los ejemplos de 1 a 4 y en los ejemplos de referencia de 1 a 4, respectivamente, y la resina pegajosa y el plastificante anteriormente mencionados, en las relaciones en masa mostradas en las tablas 2 y 3, para producir disoluciones de tolueno que contenían una composición adhesiva a una concentración del 40 % en masa. Se aplicaron cada una de estas disoluciones de tolueno a una película de tereftalato de polietileno (TOYOBO ESTER FILM E5000, espesor: 50 µm) con un dispositivo de revestimiento, de manera que la capa adhesiva de la misma después del secado tenía un espesor de 25 µm, y luego se secó la película y se calentó a 60 °C durante 30 minutos para producir una cinta adhesiva. En el caso en el que la cinta adhesiva producida debía unirse a un adhesivo para una evaluación, se unió con un rodillo de 2 kg que se desplazó dos veces hacia adelante y hacia atrás a una velocidad de 10 mm/s y luego se sometió a la evaluación.

15 Se amasaron en masa fundida los copolímeros de bloques acrílicos de (I-1) a (I-3) y de (II-1) a (II-4) producidos en los ejemplos de 1 a 3 y en los ejemplos de referencia de 1 a 4, respectivamente, y la resina pegajosa y el plastificante anteriormente mencionados, en las relaciones en masa mostradas en la Tabla 2 para producir un adhesivo termofusible.

20 Se sometieron las cintas adhesivas y los adhesivos termofusibles producidos a las evaluaciones anteriormente mencionadas de las propiedades físicas, y las tablas 2 y 3 muestran los resultados de las evaluaciones.

[Tabla 2]

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo de referencia 5	Ejemplo de referencia 6
Copolímero de bloque (I-1)	100			100								
Copolímero de bloque (I-2)		100			100							
Copolímero de bloque (I-3)			100			100						
Copolímero de bloque (II-1)							100	100				
Copolímero de bloque (II-2)	50	50	50	50	50	50	50	50	150	100	50	50
Copolímero de bloque (II-3)												100
Copolímero de bloque (II-4)												100
Plastificante: UP-1000										50		
Fuerza adhesiva a SUS (N/25mm)	12,7	13,7	13,1	15,0	15,0	15,1	8,8	11,6	18,6	2,9	21,2	21,1
Fluencia (distancia movida: mm o duración antes de caída: min)	0,3 mm	0,4 mm	0,4 mm	0,2 mm	0,3 mm	0,4 mm	0,2 mm	0,2 mm	0,0 mm	0,1 mm	768 min	1,7 mm
SAFT (temperatura en la caída: °C)	112	109	106	119	117	116	108	118	147	114	101	107
Pegajosidad por bola	8	9	7	10	9	11	9	9	3	<3	4	5
Fluencia por pelado a 90°												
Distancia movida durante 1 h o duración antes de la caída	75 mm	86 mm	46 mm	No resbala	No resbala	68 mm	20 mm	55 mm	No resbala	22 mm	No resbala	No resbala
15 mm, 30 g	28 min	20 min	19 min	75 min	56 min	35 min	10 min	24 min	No resbala	8 min	No resbala	No resbala
15 mm, 50 g												
Capacidad de revestimiento termofusible	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A

[Tabla 3]

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo de referencia 7
Composición	Copolímero de bloque (I-1)	100			100
	Copolímero de bloque (I-2)		100		
	Copolímero de bloque (I-3)			100	
	Copolímero de bloque (II-2)	50	50	50	50
	Copolímero de bloque (II-4)				100
	Resina pegajosa: KE311	30	30	30	30
Fuerza adhesiva a SUS (N/25mm)		17,0	16,5	16,4	17,4
Fluencia (duración antes de caída)		580 min	404 min	65 min	205 min
SAFT (temperatura en la caída: °C)		100	96	90	93
Pegajosidad por bola		7	7	8	5
Fluencia por pelado a 90° Distancia movida durante 1 h o duración antes de la caída					
15 mm, 30 g		50 mm	54 mm	77 mm	No resbala
15 mm, 50 g		46 min	38 min	34 min	No resbala

5 Se prepararon las disoluciones de tolueno con una concentración del 30 % en masa como se muestra en la Tabla 4 y se utilizaron para conformar láminas con un espesor de 1 mm mediante un método de colada en disolución. Se utilizaron estas láminas para medir las viscosidades en masa fundida de las composiciones adhesivas calentadas a una temperatura que varió de 160 °C a 200 °C con un viscosímetro Brookfield. El husillo utilizado fue el n°. 29.

[Tabla 4]

		Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 4
Composición	(I-2)	100		
	(II-1)		100	
	(II-2)	50	50	100
	UP1000			50
Viscosidad en masa fundida (mPa·s)				
160 °C		41.300	49.000	84.000
180 °C		12.500	14.000	13.800
200 °C		5.900	6.000	3.600

10 Como queda claro de la Tabla 2, los ejemplos de 5 a 10, en los que se usaron los copolímeros de bloques acrílicos (I) de los ejemplos de 1 a 4 con una estructura de bloques (A) - (B) - (A) y una viscosidad en el intervalo definido en el la presente invención, tuvieron una alta fuerza adhesiva y buenas propiedades de adhesividad resistente al calor, poder de retención y pegajosidad; además, fueron excelentes en la fluencia por pelado a 90° (poder de retención a 90°) y en la capacidad de revestimiento termofusible. En el Ejemplo comparativo 1, se utilizó el copolímero de bloques acrílicos que no tenía una estructura tribloque en lugar del copolímero de bloques acrílicos (I); En el Ejemplo comparativo 4, se usó el plastificante en lugar del copolímero de bloques acrílicos (I). De la Tabla 4, el Ejemplo 6 y los ejemplos comparativos 1 y 4 tuvieron cada uno un grado de viscosidad en masa fundida aproximadamente similar a 15 180 °C; en términos de capacidad de revestimiento termofusible, tuvieron una calidad aproximadamente similar a la de los ejemplos de 5 a 7. Los ejemplos comparativos de 1 y 4, sin embargo, tuvieron poca fuerza adhesiva; en el ensayo de fluencia por pelado a 90°, la caída se produjo después de un corto período de tiempo, y los resultados fueron inferiores a los de los ejemplos de 5 a 7. En el Ejemplo comparativo 4, la pegajosidad fue muy poca, y el rendimiento del adhesivo no se proporcionó sustancialmente.

20 En el Ejemplo comparativo 2, el copolímero de bloques acrílicos que no tenía una estructura tribloque se usó en lugar del copolímero de bloques acrílicos (I) como en el Ejemplo comparativo 1. Los ejemplos de 8 a 10 y el Ejemplo comparativo 2 tuvieron un grado aproximadamente similar de capacidad de revestimiento termofusible. El Ejemplo Comparativo 2, sin embargo, tenía poca fuerza adhesiva; en el ensayo de fluencia por pelado a 90°, la caída se produjo después de un corto período de tiempo, y los resultados fueron inferiores a los de los ejemplos de 8 a 10. El ejemplo comparativo 3, en el que se utilizó solamente el copolímero de tribloque acrílico con una viscosidad superior al intervalo definido en la presente invención, fue excelente en fuerza adhesiva y en poder de retención, pero tuvo una mala capacidad de revestimiento termofusible provocada por una viscosidad tan alta. En los ejemplos de referencia 5 y 6, se utilizó el copolímero de bloque (II-4). Estos ejemplos de referencia tuvieron una alta adhesividad y fueron excelentes en la fluencia por pelado; además, no tuvieron un problema tan grande en cuanto a la capacidad de revestimiento

5 termofusible como el Ejemplo comparativo 3. Sin embargo, en dichos ejemplos de referencia, la adhesividad resistente al calor, el poder de retención, y la pegajosidad probablemente serían menores que los de los Ejemplos 5 a 10. El copolímero de bloque (II-4) tuvo una viscosidad en masa fundida más alta a 100 °C que los copolímeros de bloques de (I-1) a (I-4) de los ejemplos de 1 a 4 y, por lo tanto, las composiciones adhesivas que contenían el copolímero de bloque (II-4) podrían tener un problema en la procesabilidad termofusible, dependiendo de su constitución.

Como queda claro de la Tabla 3, en el caso en el que la composición adhesiva de la presente invención contenía además una resina pegajosa, la composición adhesiva tuvo una fuerza adhesiva más fuerte, fue excelente en pegajosidad y mostró una fluencia por pelado a 90° (poder de retención a 90°) aún mejor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero de bloques acrílicos (I) que comprende al menos dos bloques de polímero (A) que contienen unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque de polímero (B) que contiene unidades de éster de ácido acrílico, en donde el copolímero de bloques acrílicos (I) tiene una estructura de bloques (A) - (B) - (A), un peso molecular medio en peso (Mw) que varía de 30.000 a 100.000, y una viscosidad en masa fundida no superior a 100.000 mPa·s, midiéndose el peso molecular medio en peso mediante cromatografía de permeación en gel en términos de poliestireno estándar y la viscosidad en masa fundida se mide a 100 °C con un viscosímetro Brookfield.
- 10 2. El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido global de bloque de polímero (A) no es superior al 15 % en masa, y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) del copolímero de bloques acrílicos (I) está en el intervalo de 1,0 a 1,5, midiéndose la distribución de peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel en términos de poliestireno estándar.
- 15 3. El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el éster de ácido acrílico del bloque de polímero (B) es un éster de ácido acrílico representado por una fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ (en la que R^1 representa un grupo orgánico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono).
- 20 4. El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero de bloques acrílicos es un copolímero tribloque.
5. El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero de bloques acrílicos tiene al menos, como el bloque de polímero (A), un bloque de polímero (A1) y un bloque de polímero (A2) que tienen diferentes pesos moleculares medios en peso.
- 20 6. El copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con la reivindicación 5, en donde al menos uno de los bloques de polímero (A1) y (A2) tiene un peso molecular medio en peso no inferior a 300 e inferior a 3.000.
7. Una composición adhesiva, que comprende:
 - (i) el copolímero de bloques acrílicos (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
 - 25 (ii) un copolímero de bloques acrílicos (II) que contiene al menos un bloque de polímero (C) que contiene unidades de éster de ácido metacrílico y al menos un bloque de polímero (D) que contiene unidades de éster de ácido acrílico, en donde el copolímero de bloques acrílicos (II) tiene un peso el peso molecular medio en peso (Mw) que varía de 50.000 a 300.000 y tiene una viscosidad en masa fundida superior a 100.000 mPa·s, midiéndose la viscosidad en masa fundida a 100 °C con un viscosímetro Brookfield.
- 30 8. La composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el contenido de copolímero de bloques acrílicos (II) está en el intervalo de 1 a 500 partes en masa, con respecto al contenido de copolímero de bloques acrílicos (I) de 100 partes en masa.
9. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en donde el éster de ácido acrílico del bloque de polímero (D) del copolímero de bloques acrílicos (II) es el mismo que el éster de ácido acrílico del bloque de polímero (B) del copolímero de bloques acrílicos (I).
- 35 10. La composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende además una resina pegajosa.
11. Un adhesivo termofusible que comprende la composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
- 40 12. Un producto adhesivo que comprende una capa adhesiva formada de la composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.