

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 111**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2014 PCT/JP2014/075292**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15046251**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2014 E 14849836 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3050927**

54 Título: **Composición polimérica termoplástica, cuerpo en capas, y película protectora**

30 Prioridad:

25.09.2013 JP 2013198809

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSHIMA, HIROSHI;
ZENTO, TOSHIYUKI;
FUKUHARA, NAOTO y
OSHITA, SHINYA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 111 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica termoplástica, cuerpo en capas, y película protectora

La presente invención se refiere a una composición polimérica termoplástica que incluye un copolímero de bloques a base de vinilo aromático que tiene un bloque polimérico que contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático como componente principal del mismo, y un bloque polimérico hidrogenado o no hidrogenado que contiene una unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado como componente principal del mismo; un polímero acrílico; un polímero a base de olefina que contiene un grupo polar; y opcionalmente, un agente de ablandamiento, un laminado que tiene una capa formada a partir de la composición polimérica termoplástica, y una película protectora formada a partir del laminado.

Como método para proteger las superficies de diversos materiales tales como una placa de metal, una placa de resina sintética y una placa de vidrio de la contaminación o el daño, se han usado convencionalmente tecnologías de revestimiento de las superficies con las llamadas películas protectoras. Estas películas protectoras tienen generalmente una estructura laminada que incluye una capa de sustrato y una capa adhesiva. Las películas protectoras se forman aplicando un material para una capa adhesiva sensible a la presión sobre una capa de sustrato, o se producen co-extruyendo un material para una capa adhesiva sensible a la presión con un material para una capa de sustrato. Desde los puntos de vista de la productividad y el coste de producción, preferiblemente se emplea en la industria esto último.

Con respecto a la película protectora, habitualmente, se usa un polímero a base de poliolefina como material de la capa de sustrato, y se usa un copolímero de bloques acrílico como material de la capa adhesiva sensible a la presión. Sin embargo, debido a que la fuerza adhesiva intercapa entre un polímero a base de poliolefina, que es un material no polar, y un copolímero de bloques acrílico, que es un material polar, es débil, en el caso de emplear un método de procesamiento de moldeo por co-extrusión, ha habido un problema de que puede producirse fácilmente deslaminación. A fin de solucionar este problema, por ejemplo, se ha sugerido un método para proporcionar una capa adhesiva formada a partir de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una concentración de acetato de vinilo particular, entre una capa de sustrato y una capa adhesiva sensible a la presión (véase el documento PTL 1); un método para proporcionar una capa adhesiva formada a partir de una resina a base de estireno solamente entre una capa de sustrato y una capa adhesiva sensible a la presión (véase el documento PTL 2); un método para irradiar un laminado obtenido por procesamiento de moldeo por co-extrusión con radiación ionizante (véase el documento PTL 3); y un método para incorporar un polímero a base de poliolefina en un copolímero de bloques acrílico para una capa adhesiva sensible a la presión (véase el documento PTL 4). El documento PTL 5 describe una composición polimérica y usos de la misma. El documento PTL 6 describe una composición de resina termoplástica retardante de llama y un producto moldeado de la misma. El documento PTL 7 describe un material para suelos retardante de llama. El documento PTL 8 describe una composición de un copolímero de bloques hidrogenado.

Bibliografía de patentes

[PTL 1] JP-A-2009-241348

[PTL 2] JP-A-2010-018796

[PTL 3] JP-A-2012-057040

[PTL 4] JP-A-2012-102172

[PTL 5] EP 1 498 455 A1

[PTL 6] JP-A-2007-197489

[PTL 7] JP-A-2004-250815

[PTL 8] JP-A-H05-230322

Se encontró, mediante una investigación adicional de los inventores de la presente invención, que los materiales para las capas adhesivas descritas en los documentos PTL 1 y 2 tienen ambos una procesabilidad de co-extrusión deficiente con copolímeros acrílicos, y es probable que se creen variaciones en el espesor de los productos adhesivos sensibles a la presión obtenibles a partir de los mismos. Además, la fuerza adhesiva entre los materiales y una capa adhesiva sensible a la presión formada a partir de un copolímero acrílico es también insuficiente, y por tanto, hay espacio para la mejora. El método del documento PTL 3 implica irradiación con radiación ionizante a través de la capa adhesiva sensible a la presión, y por lo tanto, puede producirse una formación de rugosidad superficial de la capa adhesiva sensible a la presión. Además, como en el caso del documento PTL 4, cuando un copolímero de bloques acrílico y un copolímero de bloques a base de estireno se mezclan, es probable que se alcance un estado insuficientemente amasado, debido a la compatibilidad o la diferencia en fluidez, y hay una tendencia a que el rendimiento de la adhesión sensible a la presión pueda hacerse inestable. Por tanto, hay espacio para la mejora.

Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición polimérica que tenga una procesabilidad de

moldeo por co-extrusión excelente con una composición polimérica a base de poliolefina y un adhesivo acrílico sensible a la presión; proporcionar un laminado que no se deslamine fácilmente, que tenga una capa adhesiva formada a partir de la composición de polímero mencionada anteriormente entre una capa de sustrato formada a partir de una composición de polímero a base de poliolefina y una capa adhesiva sensible a la presión formada a partir de un adhesivo acrílico sensible a la presión; y proporcionar una película protectora formada a partir del laminado mencionado anteriormente.

Los inventores de la presente invención realizaron una investigación exhaustiva, y como resultado, se encontró que los problemas descritos anteriormente pueden solucionarse usando una composición polimérica que incluye un copolímero de bloques a base de vinilo aromático particular, un polímero acrílico, y opcionalmente un agente de ablandamiento, incluyendo la composición polimérica además un polímero a base de olefina que contiene grupos polares hasta cierto punto.

La presente invención se refiere a los siguientes [1] a [13].

[1] Una composición polimérica termoplástica que incluye:

Un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, conteniendo el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) un bloque polimérico F que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 50.000 y que contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático como componente principal, y un bloque polimérico G que contiene un bloque polimérico g1, que es un bloque polimérico que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 30.000 y en el que el contenido de una unidad estructural de enlace 1,4 derivada de un monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico es menos que 30% en moles, y un bloque polimérico g2, que es un bloque polimérico que tiene un peso molecular medio numérico de 25.000 a 190.000 y en el que el contenido de una unidad estructural de enlace 1,4 derivada de un monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico es 30% en moles o más, y el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contiene al menos una estructura (F-g1-g2);

un polímero acrílico (a-2);

un polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3); y

un agente de ablandamiento (a-4),

en las proporciones que satisfacen las siguientes Expresiones (1) a (3):

$$0,05 \leq W_{(a-2)} / W_{(a-1)} \leq 9 \quad (1)$$

$$0,15 \leq W_{(a-3)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,9 \quad (2), \text{ y}$$

$$0 \leq W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,5 \quad (3)$$

en donde $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ y $W_{(a-4)}$ representan los contenidos (en base a masa) del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4), respectivamente, en la composición polimérica termoplástica.

[2] La composición polimérica termoplástica según el [1] anterior, en donde la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ea} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Eb} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C, (η_{Ea}/η_{Eb}), es 10 o menos.

[3] La composición polimérica termoplástica según los [1] o [2] anteriores, en donde el monómero a base de vinilo aromático es α -metilestireno.

[4] La composición polimérica termoplástica según uno cualquiera de los [1] a [3] anteriores, en donde el polímero a base de olefina que tiene grupos polares (a-3) es al menos uno seleccionado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-éster de ácido (met)acrílico, y un copolímero de etileno-ácido (met)acrílico.

[5] Un laminado que incluye:

una capa (A) formada a partir de la composición polimérica termoplástica según uno cualquiera de los [1] a [4] anteriores;

una capa adhesiva sensible a la presión (B) que contiene un adhesivo acrílico sensible a la presión; y

una capa de sustrato (C) que contiene un polímero a base de poliolefina,

teniendo el laminado estas capas laminadas en el orden de (B)-(A)-(C).

[6] El laminado según el [5] anterior, en donde el adhesivo acrílico sensible a la presión contiene un copolímero de

bloques acrílico (b-1) que tiene al menos un bloque polimérico (l-1) compuesto de una unidad estructural derivada de un éster de ácido metacrílico y al menos un bloque polimérico (l-2) compuesto de una unidad estructural derivada de un éster de ácido acrílico.

5 [7] El laminado según el [6] anterior, en donde el contenido del bloque polimérico (l-1) en el copolímero de bloques acrílico (b-1) es 5% en masa a 50% en masa.

[8] El laminado según los [6] o [7] anteriores, en donde la unidad estructural derivada de un éster de ácido acrílico, que constituye el bloque polimérico (l-2), es derivada de un éster de ácido acrílico (i-1) representado por la fórmula general: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ (P) (en donde R^1 representa un grupo orgánico que tiene 4 a 6 átomos de carbono); y un éster de ácido acrílico (i-2) representado por la fórmula general: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (Q) (en donde R^2 representa un grupo orgánico que tiene 7 a 12 átomos de carbono), y la relación de masas entre el éster de ácido acrílico (i-1) y el éster de ácido acrílico (i-2), [(i-1) / (i-2)], es 90/10 a 10/90.

10

[9] El laminado según uno cualquiera de los [5] a [8] anteriores, en donde la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ex} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Ey} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C del adhesivo acrílico sensible a la presión, ($\eta_{\text{Ex}} / \eta_{\text{Ey}}$), es 25 o menos.

15

[10] El laminado según uno cualquiera de los [5] a [9] anteriores, en donde el valor absoluto de la diferencia entre la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ea} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Eb} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C de la composición polimérica termoplástica, ($\eta_{\text{Ea}} / \eta_{\text{Eb}}$), y la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ex} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Ey} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C del adhesivo acrílico sensible a la presión, ($\eta_{\text{Ex}} / \eta_{\text{Ey}}$), es 10 o menos.

20

[11] El laminado según uno cualquiera de los [5] a [10] anteriores, en donde el polímero a base de poliolefina que constituye la capa de sustrato (C) es un polímero a base de polipropileno.

[12] El laminado según uno cualquiera de los [5] a [11] anteriores, en donde las capas de (A) a (C) se laminan por un método de procesamiento de moldeo por co-extrusión.

25

[13] Una película protectora formada a partir del laminado según uno cualquiera de los [5] a [12] anteriores.

Según la invención, puede proporcionarse una composición polimérica que tiene una procesabilidad de moldeo por co-extrusión excelente con una composición de un polímero a base de poliolefina y un adhesivo acrílico sensible a la presión, y puede proporcionarse un laminado que no se deslaminan fácilmente, que tiene una capa adhesiva formada a partir de la composición polimérica mencionada anteriormente entre una capa de sustrato formada a partir de una composición de un polímero a base de poliolefina y una capa adhesiva sensible a la presión formada a partir de un adhesivo acrílico sensible a la presión.

30

Además, dado que el laminado de la invención no se deslaminan fácilmente, la capa adhesiva sensible a la presión de la capa superficial puede exhibir suficientemente características adhesivas sensibles a la presión. Adicionalmente, dado que se produce menos adhesión cuando el laminado se procesa en una forma de rollo, puede conseguirse una producción en masa por procesamiento de moldeo por co-extrusión, y por tanto, es industrialmente útil. A la vez, en un caso en el que la producción en masa sea implementada por procesamiento de moldeo por co-extrusión, los costes de producción disminuyen en comparación con el caso en el que se produce un laminado por un método de revestimiento usando un adhesivo sensible a la presión de tipo disolución, y la carga medioambiental se reduce también.

35

40

Composición polimérica termoplástica

La composición polimérica termoplástica de la invención es una composición polimérica termoplástica que incluye un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, que contiene un bloque polimérico F que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 50.000 y que contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático como componente principal y un bloque polimérico G que contiene un bloque polimérico g1, que es un bloque polimérico que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 30.000 y en el que el contenido de una unidad estructural de enlace 1,4 derivada de un monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico es menos que 30% en moles, y un bloque polimérico g2, que es un bloque polimérico que tiene un peso molecular medio numérico de 25.000 a 190.000 y en el que el contenido de una unidad estructural de enlace 1,4 derivada de un monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico es 30% en moles o más, y el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contiene al menos una estructura (F-g1-g2); un polímero acrílico (a-2); un polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3); y un agente de ablandamiento (a-4), en proporciones que satisfacen las siguientes Expresiones (1) a (3):

45

50

$$0,05 \leq W_{(a-2)} / W_{(a-1)} \leq 9 \quad (1)$$

$$0,15 \leq W_{(a-3)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,9 \quad (2)$$

$$0 \leq W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,5 \quad (3)$$

en donde $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ y $W_{(a-4)}$ representan los contenidos (en base a masa) del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), polímero acrílico (a-2), polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y agente de ablandamiento (a-4), respectivamente, en la composición polimérica termoplástica.

5 Copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1)

Bloque polimérico F

El bloque polimérico F en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático como componente principal. La frase "que contiene ... como componente principal", como se emplea en la presente memoria, significa que el bloque polimérico F contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático en una proporción de 50% en masa o más en base a la masa total del bloque polimérico F. El contenido de la unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático en el bloque polimérico F es más preferiblemente 70% en masa o más, e incluso más preferiblemente 90% en masa o más, en base a la masa total del bloque polimérico F, desde los puntos de vista de la transparencia de la composición polimérica termoplástica y las propiedades mecánicas.

Los ejemplos del monómero a base de vinilo aromático incluyen estireno, *o*-metilestireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, α -metilestireno, β -metilestireno, 2,6-dimetilestireno, 2,4-dimetilestireno, α -metil-*o*-metilestireno, α -metil-*m*-metilestireno, α -metil-*p*-metilestireno, β -metil-*o*-metilestireno, β -metil-*m*-metilestireno, β -metil-*p*-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α -metil-2,6-dimetilestireno, α -metil-2,4-dimetilestireno, β -metil-2,6-dimetilestireno, β -metil-2,4-dimetilestireno, *o*-cloroestireno, *m*-cloroestireno, *p*-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dicloroestireno, α -cloro-*o*-cloroestireno, α -cloro-*m*-cloroestireno, α -cloro-*p*-cloroestireno, β -cloro-*o*-cloroestireno, β -cloro-*m*-cloroestireno, β -cloro-*p*-cloroestireno, 2,4,6-tricloroestireno, α -cloro-2,6-dicloroestireno, α -cloro-2,4-dicloroestireno, β -cloro-2,6-dicloroestireno, β -cloro-2,4-dicloroestireno, *o*-*t*-butilestireno, *m*-*t*-butilestireno, *p*-*t*-butilestireno, *o*-metoxiestireno, *m*-metoxiestireno, *p*-metoxiestireno, *o*-clorometilestireno, *m*-clorometilestireno, *p*-clorometilestireno, *o*-, *m*- o *p*-bromometilestireno, un derivado de estireno sustituido con un grupo sililo, indeno y vinilnaftaleno. Entre estos, desde los puntos de vista del equilibrio entre el coste de producción y las propiedades físicas, se prefieren estireno, α -metilestireno, y una mezcla de los mismos, y desde el punto de vista de la resistencia a la deslaminación (particularmente, resistencia a la deslaminación entre la composición polimérica y una capa adhesiva sensible a la presión), se prefiere más α -metilestireno.

Sin embargo, siempre y cuando el propósito y los efectos de la invención no sean afectados, el bloque polimérico F puede contener un monómero insaturado distinto a un monómero a base de vinilo aromático en una proporción de 10% en masa o menos. Con respecto al otro monómero insaturado, por ejemplo, puede emplearse al menos uno seleccionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, isobutileno, estireno, *o*-metilestireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, *p*-*t*-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, metacrilato de metilo, éter metilvinílico, *N*-vinilcarbazol, β -pineno, 8,9-*p*-menteno, dipenteno, metilen-norborneno y 2-metilentetrahidrofurano. La forma de unión en el caso en el que el bloque polimérico F contenga la otra unidad monomérica insaturada no está limitada particularmente, y la forma de unión puede ser cualquiera de una forma aleatoria o una forma estrechada.

El peso molecular medio numérico del bloque polimérico F en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) es 1.000 a 50.000, y preferiblemente 2.000 a 40.000. A la vez, todos los "pesos moleculares medios numéricos" descritos en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones son pesos moleculares medios numéricos determinados por análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) y calculados en relación a patrones de poliestireno.

El contenido del bloque polimérico F en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) es preferiblemente 5% en masa a 45% en masa, y más preferiblemente 15% en masa a 40% en masa, desde los puntos de vista de la elasticidad de caucho y flexibilidad de la capa formada a partir de la composición polimérica termoplástica. A la vez, el contenido del bloque polimérico F en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) puede determinarse, por ejemplo, por espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$.

Bloque polimérico G

El bloque polimérico G en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contiene una unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado como componente principal. A la vez, tal unidad estructural puede estar hidrogenada. La frase "que contiene ... como componente principal", como se emplea en la presente memoria, significa que el bloque polimérico G contiene una unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado en una proporción de 50% en masa o más en base a la masa total del bloque polimérico G. El contenido de la unidad

estructural derivada de un monómero de dieno conjugado en el bloque polimérico G es más preferiblemente 70% en masa o más, e incluso más preferiblemente 90% en masa o más, en base a la masa total del bloque polimérico G.

5 Con respecto al monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico G, puede emplearse, por ejemplo, al menos uno seleccionado de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. Entre ellos, se prefieren butadieno, isopreno, y una mezcla de butadieno e isopreno.

10 En un caso en el que el bloque polimérico G contenga una unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado como componente principal, la microestructura de la unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado no está limitada particularmente. Por ejemplo, en un caso en el que el bloque polimérico G contenga una unidad estructural derivada de un monómero de butadieno como componente principal, el contenido de la unidad estructural de enlace 1,4 del mismo (en lo sucesivo, denominado simplemente cantidad de enlaces 1,4) es preferiblemente 10% en moles a 95% en moles, y más preferiblemente 30% en moles a 80% en moles. Por otra parte, en un caso en el que el bloque polimérico G contenga una unidad estructural derivada de un monómero de isopreno como componente principal, o contenga una unidad estructural derivada de una mezcla de un monómero de butadieno y un monómero de isopreno como componente principal, la cantidad de enlaces 1,4 del mismo es 5% en moles a 99% en moles, y más preferiblemente 30% en moles a 97% en moles.

15 Además, en un caso en el que el bloque polimérico G esté compuesto de una unidad estructural derivada de dos o más tipos de monómeros de dieno conjugado (por ejemplo, butadieno e isopreno), no hay limitaciones particulares sobre la forma de unión de la misma, y la forma de unión puede ser cualquiera de una forma aleatoria, una forma estrechada, una forma alternada completa, una forma de bloque parcial, una forma de bloque, o una combinación de dos o más tipos de las mismas.

20 A la vez, en un caso en el que el bloque polimérico G contenga una unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado como componente principal, desde los puntos de vista de resistencia al calor y resistencia a la intemperie, es preferible que 50% en moles o más de los dobles enlaces carbono-carbono en la unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado estén hidrogenados (en lo sucesivo, pueden describirse brevemente como hidrogenados), es más preferible que 70% en moles o más estén hidrogenados, e incluso es más preferible que 90% en moles o más estén hidrogenados. A la vez, la relación de hidrogenación descrita anteriormente es un valor obtenido calculando los contenidos de dobles enlaces carbono-carbono en la unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado en el bloque polimérico G, antes y después de la hidrogenación, usando espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$.

30 A la vez, siempre y cuando el propósito y los efectos de la invención no sean afectados, el bloque polimérico G puede contener una unidad estructural derivada de un monómero polimerizable distinto a un monómero de dieno conjugado, habitualmente en una proporción de preferiblemente 30% en masa o menos, y más preferiblemente 10% en masa o menos, en base a la masa total del bloque polimérico G. Con respecto al otro monómero polimerizable, por ejemplo, puede emplearse preferiblemente al menos un compuesto de vinilo aromático seleccionado de estireno, α -metilestireno, *o*-metilestireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, *p-t*-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, metacrilato de metilo, éter metilvinílico, *N*-vinilcarbazol, β -pineno, 8,9-*p*-menteno, dipenteno, metilnorborno y 2-metilentetrahidrofurano. En un caso en el que el bloque polimérico G contenga una unidad estructural derivada de un monómero de un polímero distinto a un monómero de dieno conjugado, la forma de unión de la misma no está limitada particularmente, y la forma de unión puede ser cualquiera de una forma aleatoria o una forma estrechada.

40 Modo de unión del bloque polimérico F y el bloque polimérico G

45 Con respecto al copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), la forma de unión del mismo no está limitada, siempre y cuando el bloque polimérico F y el bloque polimérico G estén unidos, y la forma de unión puede ser cualquiera de una forma de cadena lineal, una forma ramificada, una forma radial, o un modo de unión que combina dos o más de estas. Entre ellas, la forma de unión entre el bloque polimérico F y el bloque polimérico G es preferiblemente una forma de cadena lineal, y cuando el bloque polimérico F se indica como F y el bloque polimérico G se indica como G, los ejemplos de los mismos incluyen un copolímero de tribloques representado por F-G-F, un copolímero de tetrabloques representado por F-G-F-G, un copolímero de pentabloques representado por F-G-F-G-F, y un copolímero de tipo (F-G) n X (en donde X representa un residuo acoplado, y n representa un número entero de 3 o más). Entre ellos, se usa preferiblemente un copolímero de tribloques (F-G-F) desde los puntos de vista de la facilidad de producción del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), flexibilidad, y similares.

55 Aquí, según la presente memoria descriptiva, en un caso en el que bloques poliméricos del mismo tipo estén unidos en una forma lineal por medio de un agente de acoplamiento divalente o similar, la totalidad de los bloques poliméricos unidos se maneja como un bloque polimérico. De este modo, los bloques poliméricos, un bloque polimérico que estrictamente debería describirse originalmente como Y-X-Y (en donde X representa un residuo acoplado), que incluye el ejemplo descrito anteriormente, se indica generalmente como Y, excepto para el caso en el que el bloque polimérico necesita ser distinguido particularmente de un único bloque polimérico Y. Según la presente memoria descriptiva, dado que los bloques poliméricos de este tipo que contienen residuos acoplados se manejan como se describió anteriormente, por ejemplo, un copolímero de bloques que debería describirse estrictamente como F-G-X-G-F (en

donde X representa un residuo acoplado), que incluye residuos acoplados, se describe como F-G-F y se maneja como ejemplo de un copolímero de tribloques.

Además, en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), puede existir un bloque polimérico H compuesto de otro monómero polimerizable además del bloque polimérico F y el bloque polimérico G, hasta el punto en que el propósito de la invención no sea afectado. En este caso, cuando el bloque polimérico H se indica como H, los ejemplos de la estructura del copolímero de bloques incluyen un copolímero de tribloques de tipo F-G-H, un copolímero de tetrabloques de tipo F-G-H-F, y un copolímero de tetrabloques de tipo F-G-F-H.

El peso molecular medio numérico del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) necesita ser 30.000 a 200.000, y el peso molecular medio numérico es preferiblemente 35.000 a 180.000, y más preferiblemente 40.000 a 150.000. Si el peso molecular medio numérico del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) es menos que 30.000, la resistencia al calor de la capa formada a partir de la composición polimérica termoplástica disminuye, y si el peso molecular medio numérico es más que 200.000, la procesabilidad de moldeo por co-extrusión de la composición polimérica termoplástica se hace insuficiente.

El copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) puede tener un tipo o dos o más tipos de grupos funcionales tales como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo amino y un grupo epoxi en la cadena molecular y/o en los extremos moleculares, siempre y cuando el propósito y los efectos de la invención no sean afectados. Además, como copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), puede usarse como mezcla un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) que tiene los grupos funcionales descritos anteriormente y un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) que no tiene grupos funcionales.

Con respecto a la fluidez del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), desde el punto de vista de potenciar la procesabilidad de moldeo por co-extrusión de la composición polimérica termoplástica de la invención, la velocidad de flujo en fusión medida a 230°C bajo una carga de 2,16 kg es preferiblemente 0,1 g/10 min a 80 g/10 min, y más preferiblemente 5 g/10 min a 50 g/10 min.

Método para producir el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1)

El copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) puede producirse por un método conocido. Como método específico, se describirá a continuación un método para producir un copolímero de bloques en el que el monómero a base de vinilo aromático es α -metilestireno, que se considera preferible, y el bloque polimérico G contiene un monómero de dieno conjugado como componente principal, según un método de polimerización aniónica conocido.

(1) Un método para polimerizar un monómero de dieno conjugado en un disolvente de tetrahidrofurano usando un iniciador a base de dianión tal como 1,4-dilitio-1,1,4,4-tetrafenilbutano, realizar posteriormente una polimerización por etapas del producto con un monómero de α -metilestireno en orden en las condiciones de -78°C, y obtener así un copolímero de tribloques representado por F-G-F (véase *Macromolecules*, Vol. 2, págs. 453-458 (1969)).

(2) Un método para polimerizar α -metilestireno en un disolvente no polar tal como ciclohexano usando un iniciador a base de polimerización aniónica tal como *sec*-butil-litio, polimerizar posteriormente el producto con un dieno conjugado, realizar posteriormente una reacción de acoplamiento añadiendo un agente de acoplamiento tal como tetraclorosilano o difenildiclorosilano (también puede usarse α,α' -dicloro-*p*-xileno, benzoato de fenilo o similares), y obtener así un copolímero de bloques de tipo (F-G) $_n$ X (véase *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, Vol. 37, págs. 377-379 (1984); *Polim. Bull.*, Vol. 12, págs. 71-77 (1984)).

(3) Un método para polimerizar α -metilestireno en una concentración de 5% en masa a 50% en masa en un disolvente no polar en presencia de un compuesto polar en una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa a una temperatura de -30°C a 30°C usando un compuesto de organolitio como iniciador, polimerizar el polímero vivo así obtenido con un dieno conjugado, añadir posteriormente un agente de acoplamiento al mismo, y obtener de este modo un copolímero de bloques de tipo F-G-F.

(4) Un método para polimerizar α -metilestireno en una concentración de 5% en masa a 50% en masa en un disolvente no en presencia de un compuesto polar en una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa a una temperatura de -30°C a 30°C usando un compuesto de organolitio como iniciador, polimerizar el polímero vivo así obtenido con un dieno conjugado, polimerizar el polímero vivo de un copolímero de bloques compuesto de un bloque polimérico de α -metilestireno y un bloque polimérico de dieno conjugado así obtenido, con un monómero aniómicamente polimerizable distinto de α -metilestireno, y obtener de este modo un copolímero de bloques de tipo F-G-H.

Entre los métodos de producción descritos anteriormente, se prefieren los métodos (3) y (4), y se prefiere más el método (3). En la siguiente descripción, los métodos descritos anteriormente se describirán específicamente.

Los ejemplos del compuesto de organolitio usado como iniciador incluyen compuestos de monolitio tales como *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio y *terc*-butil-litio; y compuestos de dilitio tales como tetraetilendilitio. Estos pueden usarse en solitario, o pueden usarse dos o más tipos de los mismos en combinación.

El disolvente usado en el momento de la polimerización de α -metilestireno es un disolvente no polar, y los ejemplos

del mismo incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, *n*-hexano y *n*-heptano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Estos disolventes no polares pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

5 El compuesto polar usado en el momento de la polimerización de α -metilestireno es un compuesto que tiene un heteroátomo tal como un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno en la molécula, que no tiene un grupo funcional que reaccione con una especie aniónica (un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo o similares), y los ejemplos del mismo incluyen éter dietílico, tetrametiletilendiamina, 1,2-dimetoxietano y tetrahydrofurano. Estos compuestos polares pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

10 La concentración del compuesto polar en el sistema de reacción es preferiblemente 0,1% en masa a 10% en masa, y más preferiblemente 0,5% en masa a 4% en masa, desde el punto de vista de polimerizar α -metilestireno en una relación de conversión alta, y controlar la cantidad de enlaces 1,4 de la parte del bloque polimérico de dieno conjugado cuando se polimeriza después el monómero de dieno conjugado.

15 La concentración de α -metilestireno en el sistema de reacción es preferiblemente 5% en masa a 50% en masa, y más preferiblemente 25% en masa a 40% en masa, desde el punto de vista de polimerizar α -metilestireno en una relación de conversión alta, y desde el punto de vista de la viscosidad de la disolución de reacción en la etapa más tardía de polimerización. A la vez, la relación de conversión descrita anteriormente significa la relación a la que el α -metilestireno no polimerizado es convertido en un copolímero de bloques como resultado de polimerización, y el grado de la relación de conversión ratio según la presente invención es preferiblemente 70% o más, y más preferiblemente 85% o más.

20 Las condiciones de temperatura empleadas en el momento de la polimerización de α -metilestireno son preferiblemente -30°C a 30°C , más preferiblemente -20°C a 10°C , e incluso más preferiblemente -15°C a 0°C , desde los puntos de vista de la temperatura techo (temperatura a la que la reacción de polimerización alcanza un estado de equilibrio y no tiene lugar sustancialmente) del α -metilestireno, la velocidad de polimerización del α -metilestireno, las características vivas, y similares. Cuando la temperatura de polimerización se ajusta a 30°C o más baja, el α -metilestireno puede ser polimerizado en una relación de conversión alta, y la proporción en la que el polímero vivo así producido es desactivado es también pequeña, la incorporación de homopoli- α -metilestireno en el copolímero de bloques así obtenible es suprimida, y las propiedades físicas no son afectadas. También, cuando la temperatura de polimerización se ajusta a -30°C o más alta, la disolución de reacción puede ser agitada sin alcanzarse una viscosidad alta en la etapa más tardía de la polimerización del α -metilestireno, y el coste requerido para mantener un estado de temperatura baja no aumenta. Por lo tanto, es preferible también en vista de la eficacia económica.

30 Con respecto a los métodos descritos anteriormente, puede incorporarse otro monómero a base de vinilo aromático en el momento de la polimerización de α -metilestireno, y este monómero puede copolimerizarse con α -metilestireno, siempre y cuando las características del bloque polimérico de α -metilestireno no sean afectadas. Los ejemplos del monómero a base de vinilo aromático incluyen estireno, *o*-metilestireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno.

35 Dado que se produce poli- α -metilestiril-litio vivo por la polimerización del α -metilestireno usando un compuesto de organolitio como iniciador, se polimeriza posteriormente un monómero de dieno conjugado con este poli- α -metilestiril-litio vivo.

40 El monómero de dieno conjugado se suministra a la polimerización mediante adición al sistema de reacción. El método para añadir un monómero de dieno conjugado al sistema de reacción no está limitado particularmente, y el monómero de dieno conjugado puede añadirse directamente a una disolución de poli- α -metilestiril-litio vivo, o puede añadirse después de diluirse con un disolvente.

45 Con respecto al método para añadir un monómero de dieno conjugado después de diluir el monómero con un disolvente, el sistema de reacción puede diluirse con un disolvente después de añadirse el monómero de dieno conjugado al mismo, el monómero de dieno conjugado y un disolvente pueden incorporarse simultáneamente, o el monómero de dieno conjugado puede añadirse después de diluirse el monómero con un disolvente. Preferiblemente, se recomienda un método para añadir un monómero de dieno conjugado en una cantidad correspondiente a 1 equivalente molar a 100 equivalentes molares, y más preferiblemente 5 equivalentes molares a 50 equivalentes molares, al poli- α -metilestiril-litio vivo, polimerizar el monómero de dieno conjugado para formar de este modo un bloque de dieno conjugado (en lo sucesivo, este puede denominarse bloque polimérico G1) y modificar los terminales activos vivos del polímero, diluir posteriormente el sistema con un disolvente, incorporar posteriormente la cantidad restante del monómero de dieno conjugado, realizar una reacción de polimerización a una temperatura por encima de 30°C , y preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 40°C a 80°C , y formar adicionalmente un bloque de dieno conjugado (en lo sucesivo, este puede denominarse bloque polimérico G2).

55 A la vez, en el momento de modificar los terminales activos del poli- α -metilestiril-litio vivo, también puede usarse un monómero a base de vinilo aromático tal como estireno, *o*-metilestireno, *m*-metilestireno, *p*-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno o 1,1-difeniletieno en lugar del monómero de dieno conjugado.

Aquí, los ejemplos del disolvente que puede usarse para la dilución incluyen hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, metilciclohexano, *n*-hexano y *n*-heptano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y

xileno. Estos disolventes pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

5 Cuando el polímero vivo de un copolímero de bloques compuesto de un bloque polimérico de α -metilestireno y un bloque polimérico de dieno conjugado obtenido copolimerizando un monómero de dieno conjugado con el poli- α -metilestiril-litio se hace reaccionar con, por ejemplo, un agente de acoplamiento polifuncional, puede producirse un copolímero de bloques a base de vinilo aromático de tipo tribloque o telebloque radial (a-1).

El copolímero de bloques en este caso puede ser una mezcla que incluye copolímeros de bloques de tipo dibloque, tribloque y telebloque radial, que son obtenibles ajustando la cantidad del agente de acoplamiento polifuncional usado, en proporciones arbitrarias.

10 Los ejemplos del agente de acoplamiento polifuncional incluyen benzoato de fenilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, acetato de etilo, acetato de metilo, pivalato de metilo, pivalato de fenilo, pivalato de etilo, α, α' -dicloro-*o*-xileno, α, α' -dicloro-*m*-xileno, α, α' -dicloro-*p*-xileno, éter bis(clorometílico), dibromometano, diyodometano, ftalato de dimetilo, diclorodimetilsilano, diclorodifenilsilano, triclorometilsilano, tetraclorosilano y divinilbenceno. A la vez, la cantidad del agente de acoplamiento polifuncional usado puede ajustarse apropiadamente según el peso molecular medio ponderal del copolímero de bloques (a), y no hay limitaciones en un sentido estricto.

15 En un caso en el que el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) compuesto de un bloque polimérico de α -metilestireno y un bloque polimérico de dieno conjugado esté hidrogenado, un copolímero de bloques a base de vinilo aromático hidrogenado (a-1) puede obtenerse polimerizando el poli- α -metilestiril-litio vivo con el monómero de dieno conjugado, terminando posteriormente la reacción de polimerización añadiendo un compuesto de hidrógeno activo tal como un alcohol, un ácido carboxílico o agua, e hidrogenando el producto de reacción en un disolvente orgánico inerte en presencia de un catalizador de hidrogenación según el método conocido descrito más adelante.

20 Además, en un caso en el que el copolímero de bloques a base de vinilo aromático de tipo tribloque o telebloque radial (a-1) obtenible haciendo reaccionar un polímero vivo de un copolímero de bloques compuesto de un bloque polimérico de α -metilestireno y un bloque polimérico de dieno conjugado con un agente de acoplamiento polifuncional esté hidrogenado, un copolímero de bloques a base de vinilo aromático hidrogenado (a-1) puede obtenerse terminando la reacción de acoplamiento añadiendo opcionalmente un compuesto de hidrógeno activo tal como un alcohol, un ácido carboxílico o agua, e hidrogenando posteriormente el producto de reacción en un disolvente orgánico inerte en presencia de un catalizador de hidrogenación según el método conocido descrito más adelante.

25 Un copolímero de bloques no hidrogenado compuesto de un bloque polimérico de α -metilestireno y un bloque polimérico de dieno conjugado, o un copolímero de bloques de tipo tribloque o telebloque radial no hidrogenado obtenible haciendo reaccionar un polímero vivo de un copolímero de bloques compuesto de un bloque polimérico de α -metilestireno y un bloque polimérico de dieno conjugado con un agente de acoplamiento polifuncional (ambos están incluidos en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) usado para la presente invención), puede suministrarse directamente a la hidrogenación sin reemplazar el disolvente usado para la producción del mismo.

30 La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación en las condiciones de una temperatura de reacción de 20°C a 100°C y una presión de hidrógeno de 0,1 MPa a 10 MPa.

35 Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; catalizadores heterogéneos que tienen un metal tal como Pt, Pd, Ru, Rh o Ni soportado en un vehículo tal como carbono, alúmina o tierra de diatomeas; catalizadores de Ziegler compuestos de combinaciones de un compuesto de metal de transición (octato de níquel, naftenato de níquel, acetilacetato de níquel, octato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de cobalto o similares) y un compuesto de organoaluminio tal como trietilaluminio o triisobutilaluminio, o un compuesto de organolitio; y catalizadores de metaloceno compuestos de combinaciones de un compuesto de bis(ciclopentadienilo) de un metal de transición tal como titanio, circonio o hafnio y un compuesto organometálico de litio, sodio, potasio, aluminio, cinc, magnesio o similar. Es preferible que el copolímero de bloques a base de vinilo aromático no hidrogenado (a-1) se hidrogene hasta que esté saturado en 70% en moles o más, y de manera particularmente preferible 90% en moles o más, de dobles enlaces carbono-carbono en el bloque polimérico G, y de este modo la resistencia a la intemperie del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) pueda ser aumentada.

40 Con respecto al copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) usado para la invención, se usa preferiblemente un copolímero de bloques obtenido por el método descrito anteriormente. Particularmente, un copolímero de bloques obtenido polimerizando α -metilestireno en una concentración de 5% en masa a 50% en masa en un disolvente no polar en presencia de un compuesto polar en una concentración de 0,1% en masa a 10% en masa a una temperatura de -30°C a 30°C usando un compuesto de organolitio como iniciador; añadir posteriormente primero un monómero de dieno conjugado en una cantidad de 1 equivalente molar a 100 equivalentes molares a un poli- α -metilestiril-litio vivo en el momento de la polimerización del monómero de dieno conjugado; polimerizar de este modo el monómero de dieno conjugado a la vez de modificar los terminales activos vivos para formar un bloque polimérico G1; añadir posteriormente además el monómero de dieno conjugado al sistema de reacción a una temperatura por encima de 30°C para polimerizar el monómero de dieno conjugado; y formar de este modo un bloque polimérico G2, se prefiere desde el punto de vista de que las características de baja temperatura del copolímero de bloques son excelentes. Esto es, en este caso, el bloque polimérico G está compuesto del bloque polimérico G1 y el bloque

polimérico G2.

El peso molecular medio numérico del bloque polimérico F en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) es 1.000 a 50.000, y preferiblemente 2.000 a 40.000. Además, el peso molecular medio numérico del bloque polimérico G1 en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) es 1.000 a 30.000, y preferiblemente 2.000 a 25.000, mientras que la cantidad de enlaces 1,4 de la unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado, que constituye el bloque polimérico G1, es menos que 30%.

Además, el peso molecular medio numérico del bloque polimérico G2 en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) es 25.000 a 190.000, y preferiblemente 30.000 a 100.000, mientras que la cantidad de enlaces 1,4 de la unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado, que constituye el bloque polimérico G2, es 30% o más, preferiblemente 35% a 95%, y más preferiblemente 40% a 80%.

A la vez, el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contiene al menos una estructura (F-g1-g2).

Además, en general, en un caso en el que el bloque polimérico G del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contenga una unidad estructural derivada de un monómero de isobutileno como componente principal, el bloque polimérico G puede obtenerse por polimerización viva catiónica convencional usando 1,4-di(2-metoxi-2-propil)benceno, 1,4-di(2-cloro-2-propil)benceno o similares.

Por ejemplo, puede producirse un copolímero de tribloques de poli(α -metilestireno)-poliisobutileno-poli(α -metilestireno) polimerizando catiónicamente isobutileno en un disolvente hidrocarbonado tal como hexano o metilciclohexano, o en un disolvente hidrocarbonado halogenado tal como cloruro de metilo o cloruro de metileno en las condiciones de temperatura de -10°C a -90°C usando un iniciador producido combinando 1,4-di(2-metoxi-2-propil)benceno o 1,4-di(2-cloro-2-propil)benceno con un ácido de Lewis tal como tetracloruro de titanio, y añadiendo además piridina, 2,6-di-*t*-butilpiridina o similares como sea necesario, obteniendo de este modo un polímero vivo, y posteriormente polimerizar catiónicamente α -metilestireno.

El copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) obtenido como se describió anteriormente puede obtenerse solidificando el líquido de la reacción de polimerización en metanol o similares, y calentando después la mezcla o secando la mezcla a presión reducida, o sometiendo el líquido de la reacción de polimerización a la llamada depuración por vapor, por la que el líquido de la reacción de polimerización se vierte en agua hirviendo, y se retira el disolvente hirviendo azeotrópicamente el disolvente, y calentando después el residuo o secando el residuo a presión reducida.

Polímero acrílico (a-2)

El polímero acrílico (a-2) es un polímero acrílico compuesto principalmente de una unidad estructural derivada de un monómero de éster de ácido metacrílico, y no contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de olefina. El término "principalmente", como se emplea en la presente memoria, significa que una unidad estructural derivada de un monómero de éster de ácido (met)acrílico está incluida en el polímero acrílico (a-2) en una proporción de preferiblemente 70% en masa o más, más preferiblemente 75% en masa o más, e incluso más preferiblemente 80% en masa o más.

Desde el punto de vista de la compatibilidad entre el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) y el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3), que son componentes constituyentes de la composición polimérica termoplástica de la invención, y desde el punto de vista de potenciar la adhesividad entre la capa formada a partir de la composición polimérica termoplástica de la invención y la capa que contiene un adhesivo acrílico sensible a la presión, el polímero acrílico es un homopolímero de un éster de ácido metacrílico, o un copolímero obtenido copolimerizando un éster de ácido metacrílico como componente principal con otro monómero (excepto para un monómero a base de olefina).

Los ejemplos del éster de ácido metacrílico incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de *n*-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de *sec*-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de amilo, metacrilato de isoamilo, metacrilato de *n*-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-metoxietilo. Entre ellos, desde el punto de vista de la procesabilidad del moldeo por co-extrusión y similares de la composición polimérica termoplástica de la invención, el éster de ácido metacrílico es preferiblemente un éster alquílico de ácido metacrílico tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de ciclohexilo o metacrilato de isobornilo; y más preferiblemente metacrilato de metilo. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

En un caso en el que el polímero acrílico (a-2) sea un copolímero que contenga una unidad éster de ácido metacrílico como componente principal, el otro monómero (excepto para un monómero a base de olefina) que puede copolimerizarse con el éster de ácido metacrílico que constituye el copolímero no está limitado particularmente; sin embargo, los ejemplos del mismo incluyen ésteres de ácidos acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-propilo, acrilato de isopropilo, 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 ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo,

acrilato de pentadecilo, acrilato de dodecilo, acrilato de isobornilo, acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de glicidilo y acrilato de alilo; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico anhídrido; compuestos de vinilo aromático tales como estireno, α -metilestireno, p -metilestireno, y m -metilestireno; acetato de vinilo, vinilpiridina, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, vinilcetona, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, acrilamida y metacrilamida. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

Con respecto al copolímero obtenido copolimerizando un éster de ácido metacrílico y otro monómero (excepto para un monómero a base de olefina), la proporción del otro monómero (excepto para un monómero a base de olefina) es preferiblemente una proporción que no cambia significativamente las propiedades del polímero acrílico (a-2), y específicamente, la proporción es preferiblemente 30% en masa o menos, más preferiblemente 25% en masa o menos, e incluso más preferiblemente 20% en masa o menos.

Además, siempre y cuando el propósito y los efectos de la invención no sean afectados, el monómero de éster de ácido metacrílico que constituye el polímero acrílico (a-2) puede incluir, por ejemplo, un monómero polimerizable que tiene un grupo reactivo, tal como metacrilato de glicidilo o metacrilato de alilo, como componente constituyente en una cantidad de preferiblemente 40% en masa o menos, y más preferiblemente 20% en masa o menos.

Cuando el polímero acrílico (a-2) es un copolímero, el modo de la copolimerización no está limitado particularmente, y se usa generalmente copolimerización aleatoria, copolimerización de bloques, copolimerización alternante y similares. Con respecto a la composición polimérica termoplástica de la invención y un laminado formado a partir de la misma, cuando se usa un copolímero de bloques, preferiblemente un copolímero de bloques binario, compuesto de un bloque polimérico de éster de ácido metacrílico y un bloque polimérico de éster de ácido acrílico, como polímero acrílico (a-2), puede obtenerse una composición polimérica termoplástica que tiene una procesabilidad de moldeo por co-extrusión excelente y un laminado formado a partir de la misma.

Además, no hay limitaciones particulares en la estereorregularidad del polímero acrílico (a-2), y puede usarse un polímero isotáctico, un polímero heterotáctico o un polímero sindiotáctico.

El peso molecular medio ponderal del polímero acrílico (a-2) no está limitado particularmente; sin embargo, el peso molecular medio ponderal es preferiblemente 50.000 a 1.000.000, y más preferiblemente 80.000 a 500.000. También, el polímero acrílico (a-2) usado para la invención puede usarse en solitario, o pueden usarse dos o más tipos del mismo en combinación. A la vez, todos los "pesos moleculares medios ponderales" descritos en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones son pesos moleculares medios ponderales determinados por un análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) y calculados en relación a patrones de poliestireno.

La velocidad de flujo en fusión del polímero acrílico (a-2) a 230°C bajo una carga de 3,8 kg es preferiblemente 0,5 g/10 min a 40 g/10 min, más preferiblemente 1 g/10 min a 40 g/10 min, incluso más preferiblemente 5 g/10 min a 30 g/10 min, y de manera particularmente preferible 10 g/10 min a 25 g/10 min, desde el punto de vista de potenciar la procesabilidad de moldeo por co-extrusión de la composición polimérica termoplástica de la invención.

El polímero acrílico (a-2) puede producirse por una técnica de polimerización general tal como polimerización en disolución, polimerización en emulsión o polimerización en suspensión, y no hay limitaciones particulares en el método de producción. Además, según la invención, puede usarse como polímero acrílico (a-2) cualquier producto que se produzca industrialmente y esté disponible en el mercado sin ninguna limitación particular. Los ejemplos del mismo incluyen la serie ACRYPET (marca registrada) fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.; la serie DELPET (marca registrada) fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corp.; la serie SUMIPEX (marca registrada) fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; y la serie PARAPET (marca registrada) fabricada por Kuraray Co., Ltd.

Polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3)

La composición polimérica termoplástica de la invención necesita contener una cantidad predeterminada de un polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3). Los ejemplos de los grupos polares incluyen un grupo anhídrido de ácido derivado de anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido fumárico o similares; un grupo carboxilo o un grupo sal de ácido carboxílico derivado de ácido acrílico, ácido metacrílico o similares; un grupo éster derivado de un éster de ácido acrílico, un éster de ácido metacrílico o similares; un grupo aciloxi derivado de acetato de vinilo o similares; un grupo sililo; un grupo hidroxilo; y un grupo glicidilo.

Los ejemplos del polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) incluyen un copolímero de una olefina y un monómero que contiene un grupo polar, tal como un anhídrido de ácido tal como anhídrido maleico, anhídrido succínico o anhídrido fumárico; un ácido carboxílico tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, o una sal metálica del mismo (ejemplos del metal: Na); un éster de ácido (met)acrílico tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, o metacrilato de glicidilo; o acetato de vinilo; y un polímero a base de olefina modificado obtenido por polimerización de adición o polimerización de injerto de un polímero a base de olefina con un compuesto que contiene un grupo sililo tal como vinilsilano, anhídrido maleico, ácido maleico o metacrilato de glicidilo.

Los ejemplos del copolímero de una olefina y un monómero que contiene un grupo polar incluyen un copolímero de

etileno-acrilato de metilo (resina EMA), un copolímero de etileno-acrilato de etilo, un copolímero de etileno-acrilato de *n*-propilo, un copolímero de etileno-acrilato de isopropilo, un copolímero de etileno-acrilato de *n*-butilo, un copolímero de etileno-acrilato de *t*-butilo, un copolímero de etileno-acrilato de isobutilo, un copolímero de etileno-ácido acrílico y sales metálicas de los mismos, un copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un copolímero de etileno-metacrilato de etilo, un copolímero de etileno-metacrilato de *n*-propilo, un copolímero de etileno-metacrilato de isopropilo, un copolímero de etileno-metacrilato de *n*-butilo, un copolímero de etileno-metacrilato de *t*-butilo, un copolímero de etileno-metacrilato de isobutilo, un copolímero de etileno-ácido metacrílico (resina EMAA) y sales metálicas de los mismos, un copolímero de etileno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-buteno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-propileno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-hexeno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-octeno-anhídrido maleico, un copolímero de propileno-anhídrido maleico, un copolímero de etileno-acetato de vinilo (resina EVA), un copolímero de etileno-metacrilato de glicidilo, un copolímero de etileno-acetato de vinilo-metacrilato de glicidilo, y un copolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

El polímero a base de olefina modificado se obtiene, por ejemplo, fundiendo un polímero a base de olefina en presencia de un iniciador de radicales o similar, añadiendo anhídrido maleico, ácido maleico, metacrilato de glicidilo o un compuesto que contiene un grupo sililo tal como vinilsilano al mismo, y dejando que reaccionen los compuestos.

Los ejemplos del polímero a base de olefina modificado incluyen productos de modificación con anhídrido maleico de polipropileno (PP), polietileno (PE), un copolímero de etileno-acrilato de etilo, un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS), un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno (SIS), un copolímero de bloques de poliestireno-poli(etileno/butileno)-poliestireno (SEBS), un copolímero de bloques de poliestireno-poli(etileno/propileno)-poliestireno (SEPS), y un copolímero de etileno-acrilato de etilo; un copolímero de injerto de un polímero a base de poliolefina-vinilo; y un copolímero obtenido copolimerizando por injerto metacrilato de glicidilo a un caucho de etileno-propileno. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

Desde los puntos de vista de la compatibilidad con el polímero acrílico (a-2), que es un componente constituyente de la composición polimérica termoplástica, y de la manipulabilidad, se prefieren un copolímero de etileno-acetato de vinilo (resina EVA), un copolímero de etileno-éster de ácido (met)acrílico, un copolímero de etileno-ácido metacrílico (resina EMAA), y un polímero de olefina modificado con anhídrido maleico, y desde el punto de vista del coste, se prefieren más un copolímero de etileno-acetato de vinilo (resina EVA) y un copolímero de etileno-éster de ácido (met)acrílico (particularmente, un copolímero de etileno-acrilato de metilo (resina EMA)). Desde el punto de vista de la resistencia al calor, el contenido de la unidad estructural que tiene un grupo polar en el polímero a base de olefina que contiene grupos polares es preferiblemente 5% en masa a 50% en masa, más preferiblemente 5% en masa a 35% en masa, e incluso más preferiblemente 10% en masa a 30% en masa.

Es preferible que la olefina que constituye el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) incluya etileno o propileno como componente principal, desde el punto de vista del coste.

Para el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3), también pueden usarse productos disponibles en el mercado, y los ejemplos de los mismos incluyen un copolímero de etileno-acrilato de metilo (resina EMA), un copolímero de etileno-acrilato de etilo (resina EEA), un copolímero de etileno-acrilato de butilo (resina EBA) y un copolímero de etileno ácido metacrílico (resina EMMA) fabricados por DuPont-Mitsui Polichemicals Co., Ltd.; y un copolímero de etileno-acetato de vinilo (resina EVA) fabricado por Tosoh Corp.

Agente de ablandamiento (a-4)

La composición polimérica termoplástica de la invención puede incluir además un agente de ablandamiento (a-4). Los ejemplos del agente de ablandamiento (a-4) incluyen agentes de ablandamiento conocidos, que incluyen aceites a base de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos; aceites vegetales tales como aceite de cacahuete y rosina; ésteres de ácido fosfórico; polietilenglicol de bajo peso molecular; parafina líquida; y aceites sintéticos a base de hidrocarburos tales como polietileno de bajo peso molecular, un oligómero copolimerizado de etileno- α -olefina, polibuteno líquido, poliisopreno líquido o un producto de hidrogenación del mismo, y polibutadieno o un producto de hidrogenación del mismo. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Entre ellos, se usan preferiblemente aceites a base de hidrocarburos parafínicos y aceites sintéticos a base de hidrocarburos tales como un oligómero copolimerizado de etileno- α -olefina.

Desde el punto de vista de la procesabilidad de moldeo, la viscosidad dinámica a 40°C del agente de ablandamiento (a-4) es preferiblemente 50 mm²/s a 1.000 mm²/s, más preferiblemente 50 mm²/s a 800 mm²/s, e incluso más preferiblemente 80 mm²/s a 600 mm²/s.

Contenidos de diversos componentes

La composición polimérica termoplástica de la invención incluye, como se describió anteriormente, el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4) en proporciones que satisfacen las siguientes Expresiones (1) a (3):

$$0,05 \leq W_{(a-2)} / W_{(a-1)} \leq 9 \quad (1)$$

$$0,15 \leq W_{(a-3)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,9 \quad (2)$$

$$0 \leq W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,5 \quad (3)$$

en donde $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ y $W_{(a-4)}$ representan los contenidos (en base a masa) del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3), y el agente de ablandamiento (a-4), respectivamente, en la composición polimérica termoplástica.

- 5 Con respecto a la Expresión (1), si el valor de " $W_{(a-2)} / W_{(a-1)}$ ", esto es, la relación (relación en masa) del contenido del polímero acrílico (a-2) al contenido del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), es menos que 0,05, la fuerza de adhesión al adhesivo acrílico sensible a la presión que se describirá más adelante se hace insuficiente, y si el valor es más que 9, la fuerza de adhesión al polímero a base de poliolefina que se describirá más adelante se hace insuficiente. Desde un punto de vista similar, el valor de " $W_{(a-2)} / W_{(a-1)}$ " es preferiblemente 0,1 a 5, y más
10 preferiblemente 0,6 a 2.

- Además, con respecto a la Expresión (2), si el valor de " $W_{(a-3)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ " es 0,1 o menos, la procesabilidad de moldeo por co-extrusión disminuye en gran medida, y si el valor es más que 0,9, la fuerza de adhesión al adhesivo acrílico sensible a la presión se hace insuficiente. Desde un punto de vista similar, el valor de " $W_{(a-3)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ " es 0,15 a 0,9, preferiblemente 0,15 a 0,7, más preferiblemente 0,2 a 0,6, e
15 incluso más preferiblemente 0,2 a 0,55.

- Además, con respecto a la Expresión (3), el límite inferior de " $W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ " es 0, y el agente de ablandamiento (a-4) puede no incluirse; sin embargo, desde el punto de vista de la procesabilidad de moldeo, la composición polimérica termoplástica puede incluir el agente de ablandamiento (a-4). Sin embargo, si el valor es más que 0,5, la procesabilidad de co-extrusión disminuye, la resistencia a la deslaminación disminuye, y las características
20 mecánicas pueden hacerse insuficientes. Desde un punto de vista similar, el valor de " $W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ " es preferiblemente 0,3 o menos, y más preferiblemente 0,1 o menos. Desde el punto de vista de exhibir el efecto del agente de ablandamiento (a-4), el límite inferior es preferiblemente 0,01, y más preferiblemente 0,02.

- Es preferible que la composición polimérica termoplástica de la invención incluya el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3), y el agente de ablandamiento (a-4) en una cantidad total de 60% en masa o más, y más preferiblemente, la composición polimérica termoplástica es una composición polimérica termoplástica que incluye los componentes en una cantidad total de 80% en masa o más, incluso más preferiblemente en una cantidad total de 90% en masa o más, y de manera particularmente preferible en una cantidad de sustancialmente 100% en masa. Siempre y cuando los efectos de la invención no sean afectados, la composición polimérica termoplástica puede incluir otro polímero o similar como sea
30 necesario, además del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4).

- Los ejemplos del otro polímero incluyen polietilenos tales como polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad; polipropilenos tales como polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico, y polipropileno sindiotáctico; copolímeros de etileno- α -olefina tales como un copolímero de etileno-1-buteno, un copolímero de etileno-1-hexeno, un copolímero de etileno-1-hepteno, un copolímero de etileno-1-octeno, un copolímero de poli-4-metil-1-penteno, un copolímero de etileno-1-noneno, y un copolímero de etileno-1-deceno; polímeros a base de olefina tales como un copolímero aleatorio de etileno-propileno y polinorborno; resinas a base de estireno tales como poliestireno, poli(α -metilestireno), poliestireno de alto impacto, una resina AS, una resina ABS, una resina AES, una resina AAS, una resina ACS, y una resina MBS; un copolímero de metacrilato de metilo-estireno; resinas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), y poli(ácido láctico); resinas de poliamida tales como nylon 6, nylon 66 y un elastómero de poliamida; resinas de poliuretano tales como un elastómero de poliuretano a base de éster, un elastómero de poliuretano a base de éter, un elastómero de poliuretano a base de éster no amarilleante, un elastómero de poliuretano a base de éter no amarilleante y un elastómero de poliuretano a base de carbonato no amarilleante; policarbonato, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), poli(acetal, poli(fluoruro de vinilideno), un poli(fenilenéter) modificado, poli(sulfuro de fenileno), un polímero modificado con caucho de silicona. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Entre ellos, desde el punto de vista de la compatibilidad, se prefieren polietileno, polipropileno, un copolímero de metacrilato de metilo-estireno y un polímero de poliuretano, y se prefieren más polipropileno y un copolímero de metacrilato de metilo-estireno.

- 50 En un caso en el que el otro polímero se incluya, el contenido del polímero es preferiblemente 40% en masa o menos, y más preferiblemente 20% en masa o menos, en relación a la cantidad total de la composición polimérica termoplástica.

- Además, la composición polimérica termoplástica de la invención puede incluir componentes distintos a los componentes descritos anteriormente, hasta el punto en que los efectos de la invención no sean afectados. Los ejemplos de tales otros componentes incluyen cargas inorgánicas tales como talco, arcilla, mica, silicato de calcio,
55

5 vidrio, esferas de vidrio huecas, fibra de vidrio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de magnesio básico, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, borato de cinc, dawsonita, poli(fosfato de amonio), aluminato de calcio, hidrotalcita, sílice, tierra de diatomeas, alúmina, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de antimonio, ferrita de bario, ferrita de estroncio, negro de humo, grafito, fibra de carbono, carbón activado, esferas de carbono huecas, titanato de calcio, titanato de plomo, circonita, carburo de silicio y mica; cargas orgánicas tales como polvo de madera y almidón; y pigmentos orgánicos. Además, la composición polimérica termoplástica puede incluir además un estabilizador térmico, un fotoestabilizador, un absorbente de ultravioleta, un inhibidor de la oxidación, un agente lubricante, un colorante, un agente antiestático, un retardante de llama, un agente espumante, un repelente del agua, un agente impermeabilizante, una resina de pegajosidad, un agente conductor, un agente conductor térmico, un agente protector contra las ondas electromagnéticas, un agente fluorescente, un agente anti-bloqueo, y un agente antibacteriano como sea necesario. Entre estos componentes, es preferible en la práctica añadir un estabilizador térmico, un inhibidor de la oxidación y similares, a fin de mejorar adicionalmente la durabilidad.

15 En un caso en el que la composición polimérica termoplástica incluya esos otros componentes, no hay limitaciones particulares en los contenidos de los mismos, siempre y cuando los efectos de la invención no sean afectados notablemente; sin embargo, habitualmente, el contenido de cada uno de los componentes es preferiblemente 30 partes en masa o menos, más preferiblemente 20 partes en masa o menos, e incluso más preferiblemente 10 partes en masa o menos, en relación a 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (a-1) a (a-4).

Método para producir la composición polimérica termoplástica

20 El método para producir la composición polimérica termoplástica de la invención no está limitado particularmente; sin embargo, a fin de aumentar la dispersibilidad de los diversos componentes que constituyen la composición polimérica termoplástica, se prefiere un método para mezclar la composición por amasado en estado fundido. Con respecto al método de producción, por ejemplo, puede usarse un método para amasar en estado fundido simultáneamente el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4), y según la necesidad, pueden amasarse en estado fundido simultáneamente el otro polímero descrito anteriormente y otros componentes con esos componentes.

30 La operación de amasado puede implementarse usando un aparato de mezcla o amasado existente tal como un Kneaderuder, un extrusor, un rodillo mezclador, o un mezclador Banbury. Particularmente, desde el punto de vista de potenciar la capacidad de amasado y la compatibilidad del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4), es preferible usar un extrusor de doble husillo. La temperatura en el momento de mezclar y amasar puede regularse apropiadamente según las temperaturas de fusión del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4) usados, y es deseable habitualmente mezclar los componentes a una temperatura de 110°C a 300°C. De esta manera, la composición polimérica termoplástica de la invención puede obtenerse en una forma arbitraria tal como gránulos y polvos. Una composición polimérica termoplástica en la forma de gránulos o un polvo es adecuada para usarse como material de moldeo.

40 Para la composición polimérica termoplástica de la invención, la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ea} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Eb} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C (η_{Ea}/η_{Eb}) es preferiblemente 10 o menos, y más preferiblemente 7 o menos. Cuando tales características se satisfacen, la procesabilidad de moldeo por co-extrusión es mejorada. Si la relación " η_{Ea}/η_{Eb} " es mayor que 10, la dependencia de la velocidad de cizallamiento de la viscosidad de cizallamiento de la composición polimérica termoplástica aumenta, y durante la producción de un laminado por procesamiento de moldeo por co-extrusión, el equilibrio en la moldeabilidad de las diversas capas puede ser alterado fácilmente incluso por ligeros cambios en las condiciones. Por tanto, tiende a ser difícil producir un laminado homogéneo que tenga una resistencia a la deslaminación satisfactoria con alta productividad industrial. A la vez, el método para medir η_{Ea} y η_{Eb} sigue el método descrito en los Ejemplos.

Laminado

50 El laminado de la invención es un laminado que incluye una capa formada a partir de la composición polimérica termoplástica de la invención (A), una capa adhesiva sensible a la presión (B) que contiene un adhesivo acrílico sensible a la presión, y una capa de sustrato (C) que contiene un polímero a base de poliolefina, en el que estas capas están laminadas en el orden de (B)-(A)-(C). El laminado tiene resistencia a la deslaminación incluso si el laminado se produce por procesamiento de moldeo por co-extrusión.

55 Dado que el laminado de la invención no se deslaminado fácilmente, la capa adhesiva sensible a la presión (B) de la capa superficial puede exhibir suficientemente características adhesivas sensibles a la presión. Además, dado que se produce menos adherencia cuando el laminado se procesa en una forma de rollo, el laminado puede producirse con alta productividad industrial por procesamiento de moldeo por co-extrusión.

Aquí, la patente japonesa N° 3887341 sugiere, para el fin de mejorar la resistencia a los arañazos, la resistencia a la

abrasión y la flexibilidad, que una capa formada a partir de una composición polimérica que incluye un copolímero de bloques (a) que tiene un bloque polimérico que contiene una unidad estructural derivada de α -metilestireno como componente principal y un bloque polimérico que contiene una unidad estructural derivada de un monómero de dieno conjugado o un monómero de isobutileno como componente principal, una resina acrílica (b) y un agente de ablandamiento (c) en proporciones particulares, se proporciona como capa más externa. El párrafo [0051] de la publicación describe que pueden incorporarse diversas resinas a base de poliolefina tales como polipropileno, un copolímero aleatorio de etileno-propileno y un copolímero de etileno-acetato de vinilo en la capa más externa, y se describe que el contenido de las resinas a base de poliolefina es preferiblemente 10% en masa o menos. Sin embargo, no hay descripción en un Ejemplo de incorporar realmente un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Además, después de todo, la invención se ha desarrollado como un material para una capa más externa, y por tanto no está claro si el material puede funcionar también como material para una capa adhesiva entre una capa adhesiva sensible a la presión y una capa de sustrato. Los inventores de la presente invención realizaron una exhaustiva investigación, y como resultado, se ha encontrado que cuando una composición polimérica que incluye un polímero a base de olefina que contiene grupos polares, que es representado por un copolímero de etileno-acetato de vinilo o similar, en una cantidad de 10% en masa o menos, se emplea como capa adhesiva, ocurre un problema de que se produce resonancia de estirado cuando la composición polimérica es sometida a procesamiento de moldeo por co-extrusión, la uniformidad superficial de la capa adhesiva sensible a la presión o la capa de sustrato se deteriora, y el espesor del laminado cambia cuando el laminado es extraído en una forma de rollo (véanse los Ejemplos descritos más adelante).

Capa adhesiva sensible a la presión (B)

La capa adhesiva sensible a la presión (B) del laminado de la invención contiene un adhesivo acrílico sensible a la presión, y el adhesivo acrílico sensible a la presión es preferiblemente un adhesivo acrílico sensible a la presión que contiene un copolímero de bloques acrílico (b-1) que tiene al menos un bloque polimérico (I-1) compuesto de una unidad éster de ácido metacrílico (en lo sucesivo, puede denominarse simplemente bloque polimérico (I-1)) y al menos un bloque polimérico (I-2) compuesto de una unidad éster de ácido acrílico (en lo sucesivo, puede denominarse simplemente bloque polimérico (I-2)). El contenido del copolímero de bloques acrílico (b-1) en el adhesivo acrílico sensible a la presión es preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 70% en masa o más, incluso más preferiblemente 80% en masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, y de manera particularmente preferible, sustancialmente 100 % en masa.

A la vez, el adhesivo acrílico sensible a la presión puede contener un polímero acrílico distinto al copolímero de bloques acrílico (b-1). Los ejemplos del polímero acrílico distinto al copolímero de bloques acrílico (b-1) incluyen un homopolímero de éster de ácido (met)acrílico tal como poli(metacrilato de metilo), un copolímero aleatorio de ésteres de ácido (met)acrílico, un copolímero de etileno-éster de ácido acrílico, un copolímero de etileno-ácido metacrílico (resina EMAA), una resina AS, una resina ABS, una resina AES, una resina AAS, una resina ACS, una resina MBS, y un copolímero de estireno-metacrilato de metilo. Sin embargo, los ejemplos no se limitan particularmente a estos, y está incluido un polímero obtenido usando ácido (met)acrílico o un éster de ácido (met)acrílico como al menos uno de los componentes de la materia prima.

El peso molecular medio ponderal (Mw) del copolímero de bloques acrílico (b-1) es habitualmente preferiblemente 30.000 a 300.000, y más preferiblemente 45.000 a 150.000. Cuando el Mw del copolímero de bloques acrílico (b-1) es 30.000 o más, la viscosidad en estado fundido del copolímero de bloques acrílico (b-1) no se hace extremadamente pequeña, se obtiene una retirabilidad en una forma de rollo satisfactoria, y el procesamiento de moldeo por co-extrusión se consigue fácilmente. Cuando el Mw del copolímero de bloques acrílico (b-1) es 300.000 o menos, la viscosidad en estado fundido del copolímero de bloques acrílico (b-1) no se hace extremadamente grande, y hay menos riesgo de formación de rugosidad en la superficie de un producto moldeado obtenible por procesamiento de moldeo por co-extrusión. Además, en el caso de realizar un procesamiento de moldeo por co-extrusión mediante un método de boquilla en T, la expansión en los dos bordes se produce de manera insuficiente, y puede no obtenerse un laminado satisfactorio. También, desde el punto de vista de las características sensibles a la presión tales como un aumento en la fuerza cohesiva de la capa adhesiva sensible a la presión (B) formada a partir del adhesivo acrílico sensible a la presión, la relación entre el Mw y el peso molecular medio numérico (Mn) del copolímero de bloques acrílico (b-1) (Mw/Mn) es preferiblemente 1,0 a 2,0, más preferiblemente 1,0 a 1,8, incluso más preferiblemente 1,0 a 1,5, y de manera particularmente preferible 1,0 a 1,3.

Los ejemplos del éster de ácido metacrílico como unidad constituyente del bloque polimérico (I-1) 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 grupos funcionales, tales 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.

Entre estos, desde el punto de vista de potenciar la transparencia, la resistencia al calor y la durabilidad del adhesivo acrílico sensible a la presión, se prefieren ésteres de ácido metacrílico que no tienen grupos funcionales, y se prefiere incluso más metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato

de isobornilo y metacrilato de fenilo, e incluso se prefiere más metacrilato de metilo. El bloque polimérico (I-1) puede estar compuesto de un tipo de estos ésteres de ácido metacrílico, o puede estar compuesto de dos o más tipos de los mismos.

5 Es preferible también que el copolímero de bloques acrílico (b-1) contenga dos o más bloques poliméricos (I-1), desde el punto de vista de aumentar la durabilidad. En ese caso, esos bloques poliméricos (I-1) pueden ser idénticos o diferentes.

10 El peso molecular medio ponderal (Mw) del bloque polimérico (I-1) no está limitado particularmente; sin embargo, habitualmente, el peso molecular medio ponderal es preferiblemente 1.000 a 50.000, y más preferiblemente 4.000 a 20.000. Cuando el peso molecular medio ponderal (Mw) del bloque polimérico (I-1) es 1.000 o más, hay menos riesgo de que la fuerza cohesiva del copolímero de bloques acrílico (b-1) así obtenible o la fuerza cohesiva del adhesivo acrílico sensible a la presión que contiene el copolímero de bloques acrílico (b-1) puedan ser insuficientes. Además, cuando el peso molecular medio ponderal (Mw) del bloque polimérico (I-1) es 50.000 o menos, la viscosidad en estado fundido del adhesivo acrílico sensible a la presión así obtenible no aumenta excesivamente, y la productividad o la procesabilidad de moldeo por co-extrusión del copolímero de bloques acrílico (b-1) es mejorada. La proporción de la unidad éster de ácido metacrílico incluida en el bloque polimérico (I-1) es preferiblemente 60% en masa o más, más preferiblemente 80% en masa o más, e incluso más preferiblemente 90% en masa o más, del bloque polimérico (I-1).

15 El contenido del bloque polimérico (I-1) en el copolímero de bloques acrílico (b-1) es preferiblemente 5% en masa a 50% en masa. Desde el punto de vista de un rendimiento de adhesión sensible a la presión excelente, y desde el punto de vista de que el copolímero de bloques acrílico (b-1) o el adhesivo acrílico sensible a la presión que contiene el copolímero de bloques acrílico (b-1) pueda ser suministrado en una forma que pueda ser manejada fácilmente (por ejemplo, forma de gránulos), el contenido del bloque polimérico (I-1) es preferiblemente 10% en masa a 45% en masa, y más preferiblemente 15% en masa a 40% en masa.

20 Los ejemplos de la unidad éster de ácido acrílico que constituye el bloque polimérico (I-2) incluyen ésteres de ácido acrílico que no tienen grupos funcionales, tales como acrilato de *n*-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de *sec*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo, acrilato de fenilo y acrilato de bencilo; ésteres de ácido acrílico que tienen grupos funcionales, tales como acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de glicidilo, acrilato de tetrahydrofurfurilo y acrilato de fenoxietilo. Entre estos, desde el punto de vista de potenciar la transparencia, flexibilidad, resistencia al frío y características a baja temperatura del adhesivo acrílico sensible a la presión que contiene el copolímero de bloques acrílico (b-1) así obtenible, se prefieren ésteres de ácido acrílico que no tienen grupos funcionales. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

25 En un caso en el que dos o más tipos de ésteres de ácido acrílico que constituyen el bloque polimérico (I-2) se usen en combinación, desde el punto de vista de potenciar la transparencia, flexibilidad, resistencia al frío y características de baja temperatura del adhesivo acrílico sensible a la presión que contiene el copolímero de bloques acrílico (b-1) así obtenible, y potenciar la procesabilidad de moldeo por co-extrusión, es preferible usar un éster de ácido acrílico (i-1) representado por la fórmula: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ (P) (en donde R^1 representa un grupo orgánico que tiene 4 a 6 átomos de carbono) (en lo sucesivo, denominado simplemente éster de ácido acrílico (i-1)) y un éster de ácido acrílico (i-2) representado por la fórmula: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (Q) (en donde R^2 representa un grupo orgánico que tiene 7 a 12 átomos de carbono) (en lo sucesivo, denominado simplemente éster de ácido acrílico (i-2)) en combinación.

30 Los ejemplos del éster de ácido acrílico (i-1) incluyen ésteres de ácido acrílico que no tienen grupos funcionales, tales como acrilato de *n*-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de *sec*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de ciclohexilo y acrilato de fenilo; y ésteres de ácido acrílico que tienen grupos funcionales, tales como acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de glicidilo y acrilato de tetrahydrofurfurilo. Entre ellos, se prefieren más ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de *n*-butilo y acrilato de *n*-hexilo. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

35 Los ejemplos del éster de ácido acrílico (i-2) incluyen acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo, acrilato de bencilo y acrilato de fenoxietilo. Entre ellos, desde el punto de vista de potenciar la transparencia, flexibilidad, resistencia al frío y características a baja temperatura del copolímero de bloques acrílico (b-1) así obtenible o del adhesivo acrílico sensible a la presión que contiene el copolímero de bloques acrílico (b-1), se prefieren ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de laurilo y acrilato de fenoxietilo. Además, desde el punto de vista de que el adhesivo acrílico sensible a la presión tenga características adhesivas sensibles a la presión excelentes (pegajosidad, fuerza adhesiva y similares) a una temperatura baja (-40°C a 10°C) y exhiba una fuerza adhesiva estable en las condiciones de un amplio intervalo de velocidad de pelado, se prefieren más acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-octilo y acrilato de isooctilo. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

40 La relación de masas, (i-1) / (i-2), entre el éster de ácido acrílico (i-1) y el éster de ácido acrílico (i-2) en el bloque polimérico (I-2) es preferiblemente tal que la relación de masas (i-1) / (i-2) es preferiblemente 90/10 a 10/90, y más

preferiblemente 60/40 a 40/60, desde el punto de vista de comunicar características adhesivas sensibles a la presión excelentes y potenciar la compatibilidad con una resina dotadora de pegajosidad. A la vez, la relación de masas entre el éster de ácido acrílico (i-1) y el éster de ácido acrílico (i-2) puede determinarse por el método descrito en los siguientes Ejemplos.

- 5 Cuando dos o más tipos de los ésteres de ácido acrílico que constituyen el bloque polimérico (I-2) se usan en combinación, los ejemplos de la combinación de los ésteres de ácido acrílico incluyen acrilato de *n*-butilo/acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-butilo/acrilato de octilo, acrilato de *n*-hexilo/acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-butilo/acrilato de laurilo, acrilato de *n*-butilo/acrilato de bencilo, y acrilato de *n*-butilo/[acrilato de 2-etilhexilo/acrilato de laurilo]. En este momento, es más preferible que la diferencia entre los parámetros de solubilidad del éster de ácido acrílico (i-1) y el éster de ácido acrílico (i-2) usados sea 1,0 (MPa)^{1/2} a 2,5 (MPa)^{1/2}.

A la vez, el parámetro de solubilidad puede calcularse por los métodos descritos en "POLYMER HANDBOOK, Fourth Edition", VII, págs. 675-714 (Wiley Interscience Publication, publicado en 1999) y "Polymer Engineering and Science", 1974, Vol. 14, págs. 147-154.

- 15 Además, en un caso en el que el copolímero de bloques acrílico (b-1) contenga dos o más bloques poliméricos (I-2), la combinación de las unidades éster de ácido acrílico que constituyen esos bloques poliméricos (I-2) puede ser idéntica o diferente.

- 20 La estructura del bloque polimérico (I-2) puede ser, por ejemplo, un copolímero aleatorio del éster de ácido acrílico (i-1) y el éster de ácido acrílico (i-2), puede ser un copolímero de bloques, o puede ser un copolímero de bloques estrechado. En un caso en el que el copolímero de bloques acrílico (b-1) contenga dos o más bloques poliméricos (I-2), las estructuras de esos bloques poliméricos (I-2) pueden ser idénticas o diferentes. La proporción de las unidades éster de ácido acrílico incluidas en el bloque polimérico (I-2) es preferiblemente 60% en masa o más, más preferiblemente 80% en masa o más, e incluso más preferiblemente 90% en masa o más, del bloque polimérico (I-2).

- 25 El bloque polimérico (I-1) y el bloque polimérico (I-2) pueden contener los componentes uno del otro hasta el punto que los efectos de la invención no sean afectados. En un caso en el que los bloques poliméricos contengan los componentes uno del otro, la forma puede ser una estructura aleatoria, o puede tener una estructura en gradiente (estructura estrechada) en la que la relación de copolimerización del bloque polimérico (I-1) y el bloque polimérico (I-2) cambia gradualmente en uno o dos o más límites. Además, si fuera necesario, los bloques poliméricos también pueden contener otros monómeros. Los ejemplos de los otros monómeros incluyen compuestos de vinilo que tienen grupos carboxilo, tales como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico; monómeros a base de vinilo que tienen grupos funcionales, tales como (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; compuestos de vinilo aromático tales como estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno y *m*-metilestireno; compuestos de dieno conjugado tales como butadieno e isopreno; compuestos de olefina tales como etileno, propileno, isobuteno y octeno; y monómeros a base de lactona tales como ϵ -caprolactona y valerolactona. Cuando los bloques poliméricos contienen estos, el contenido de los mismos es habitualmente una cantidad de preferiblemente 40% en masa o menos, y más preferiblemente 20% en masa o menos, en relación a la masa total de los monómeros usados en cada uno de los bloques poliméricos.

- 35 El copolímero de bloques acrílico (b-1) puede tener otro bloque polimérico si fuera necesario, además del bloque polimérico (I-1) y el bloque polimérico (I-2) descritos anteriormente. Los ejemplos de tales otros bloques poliméricos incluyen bloques poliméricos o bloques copoliméricos compuestos de estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, *m*-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, propileno, isobuteno, butadieno, isopreno, octeno, acetato de vinilo, anhídrido maleico, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; y bloques poliméricos compuestos de poli(terefalato de etileno), poli(ácido láctico), poliuretano y polidimetilsiloxano. Además, el bloque polimérico descrito anteriormente también incluye un producto de hidrogenación de un bloque polimérico que contiene un compuesto de dieno conjugado tal como butadieno o isopreno.

- 45 El método para producir el copolímero de bloques acrílico (b-1) no está limitado particularmente, siempre y cuando se obtenga un polímero que satisfaga las condiciones de la invención en conexión con la estructura química, y puede emplearse cualquier método equivalente a una tecnología conocida. De manera general, con respecto a un método para obtener un copolímero de bloques que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha, se emplea un método para someter un monómero que es una unidad constituyente para la polimerización viva. Los ejemplos de tal técnica de polimerización viva incluyen un método para realizar una polimerización viva usando un complejo orgánico de metal de tierra rara como iniciador de la polimerización (véase el documento JP-A-6-093060); un método para realizar una polimerización aniónica viva en presencia de una sal mineral tal como una sal de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, usando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización (véase el documento JP-T-5-507737); un método para realizar una polimerización aniónica viva en presencia de un compuesto de organoaluminio, usando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización (véase el documento JP-A-11-335432); y una polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) (véase Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, Vol. 201, págs. 1108-1114).

Entre los métodos de producción descritos anteriormente, es preferible el método para producir un copolímero de bloques acrílico (b-1) realizando una polimerización aniónica viva en presencia de un compuesto de organoaluminio

- usando un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización, porque el copolímero de bloques acrílico (b-1) así obtenible tiene alta transparencia, la cantidad de monómeros restantes es pequeña, se suprime cualquier olor, y también la generación de burbujas de aire en la capa adhesiva sensible a la presión (B) puede ser suprimida cuando la composición polimérica se use como adhesivo acrílico sensible a la presión. Además, también es preferible desde el punto de vista de que la estructura molecular del bloque polimérico (I-1) se hace altamente sindiotáctica, y hay un efecto de aumento de la resistencia al calor del adhesivo acrílico sensible a la presión, y desde el punto de vista de que se permite una polimerización viva en condiciones de temperatura relativamente suaves, y cuando el copolímero de bloques acrílico se produce industrialmente, hay menos carga medioambiental (energía eléctrica aplicada principalmente a una máquina de refrigeración para controlar la temperatura de polimerización).
- 5
- 10 Con respecto al compuesto de organoaluminio, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente Fórmula (R):



- en donde cada uno de R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente un grupo alquilo que puede tener un sustituyente, un grupo cicloalquilo que puede tener un sustituyente, un grupo arilo que puede tener un sustituyente, un grupo aralquilo que puede tener un sustituyente, un grupo alcoxi que puede tener un sustituyente, un grupo ariloxi que puede tener un sustituyente, o un grupo amino *N,N*-disustituido, o R³ representa uno cualquiera de los grupos descritos anteriormente, mientras que R⁴ y R⁵ están unidos entre sí y forman un grupo arilendioxi que puede tener un sustituyente.
- 15

- Los ejemplos preferidos del compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula (R) incluyen isobutilbis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio, isobutilbis(2,6-di-*terc*-butilfenoxi)aluminio e isobutil[2,2'-metileno-bis(4-metil-6-*terc*-butilfenoxi)]aluminio, desde el punto de vista de que las características vivas de la polimerización son altas, y el manejo es fácil.
- 20

- Los ejemplos del compuesto orgánico de metal alcalino 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 *p*-tolil-litio y litio naftaleno; aralquil-litios y aralquil-dilitios tales como bencil-litio, difenilmetil-litio y un dilitio producido por una reacción entre diisopropenilbenceno y butil-litio; amidas de litio tales como dimetilamida de litio; y alcóxidos de litio tales como metoxilítio y etoxilítio. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Entre ellos, se prefieren los alquil-litios desde el punto de vista de tener una alta eficacia de iniciación de la polimerización, y entre ellos, se prefieren más el *terc*-butil-litio y el *sec*-butil-litio, e incluso se prefiere más el *sec*-butil-litio.
- 25

- Además, la polimerización aniónica viva se lleva a cabo habitualmente en presencia de un disolvente que es 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.
- 30

- El copolímero de bloques acrílico (b-1) puede producirse, por ejemplo, repitiendo un procedimiento para formar bloques poliméricos deseados (bloque polimérico (I-1), bloque polimérico (I-2) y similares) en terminales poliméricos deseados obtenidos polimerizando un monómero, para un número deseado de veces, y terminando después la reacción de polimerización. Específicamente, por ejemplo, el copolímero de bloques acrílico (b-1) puede producirse obteniendo un polímero mediante etapas plurales de procedimientos de polimerización que incluyen una primera etapa de polimerización de un monómero que forma un primer bloque polimérico en presencia de un compuesto de organoaluminio usando un iniciador de polimerización compuesto de un compuesto orgánico de metal alcalino; una segunda etapa de polimerización de un monómero que forma un segundo bloque polimérico; y opcionalmente una tercera etapa de polimerización de un monómero que forma un tercer bloque polimérico, reaccionado los terminales activos del polímero así obtenido con un alcohol o similar, y terminando de este modo la reacción de polimerización. Según un método tal como el descrito anteriormente, puede producirse un copolímero de bloque binario (dibloque) compuesto del bloque polimérico (I-1)-bloque polimérico (I-2), un copolímero de bloque terciario (tribloque) compuesto del bloque polimérico (I-1)-bloque polimérico (I-2)-bloque polimérico (I-1), un copolímero de bloques cuaternario compuesto del bloque polimérico (I-1)-bloque polimérico (I-2)-bloque polimérico (I-1)-bloque polimérico (I-2), y similares.
- 35
- 40
- 45

- La temperatura de polimerización empleada en el momento de realizar la polimerización aniónica viva es preferiblemente 0°C a 100°C cuando se forma el bloque polimérico (I-1), y preferiblemente -50°C a 50°C cuando se forma el bloque polimérico (I-2). Si la temperatura de polimerización es más baja que el intervalo mencionado anteriormente, el progreso de la reacción tiende a ser lento. Por otra parte, si la temperatura de polimerización es más alta que el intervalo mencionado anteriormente, la desactivación de los terminales del polímero vivo aumenta, y hay ocasiones en las que la distribución de pesos moleculares se hace ancha, o puede no obtenerse un copolímero de bloques deseado.
- 50
- 55

El adhesivo acrílico sensible a la presión puede incluir además un tipo o dos o más tipos de aditivos tales como una resina dotadora de pegajosidad, un agente de ablandamiento, un plastificante, un estabilizador térmico, un fotoestabilizador, un agente antiestático, un retardante de llama, un agente espumante, un colorante, un agente de

tinción, un agente de ajuste del índice de refracción, una carga y un agente de curado, hasta el punto en que los efectos de la invención no sean afectados.

Los ejemplos de la resina dotadora de pegajosidad incluyen rosinas tales como rosina de goma, rosina de aceite de bogol y rosina de madera; rosinas modificadas tales como rosina hidrogenada, rosina desproporcionada y rosina polimerizada; resinas a base de rosina, tales como ésteres de rosina tales como ésteres de glicerina y ésteres de pentaeritritol de estas rosinas y rosinas modificadas; resinas a base de terpeno tales como resinas de terpeno que contienen α -pineno, β -pineno y dipenteno como componentes principales, resinas de terpeno modificadas aromáticamente, resinas de terpeno hidrogenadas y resinas de terpenofenol; resinas de petróleo (hidrogenadas) tales como resinas de petróleo (basadas en C5) alifáticas (hidrogenadas), resinas de petróleo (basadas en C9) aromáticas (hidrogenadas), (hidrogenadas) resinas de petróleo (basadas en C5/C9) a base de copolímero, resinas de petróleo a base de dicitropentadieno (hidrogenadas), y resinas de hidrocarburos saturados alicíclicos; polímeros a base de estireno tales como poli- α -metilestireno, un copolímero de α -metilestireno/estireno, un copolímero de monómero a base de estireno/monómero alifático, un copolímero de monómero a base de estireno/ α -metilestireno/monómero alifático, un copolímero de monómero a base de estireno, y un copolímero de monómero a base de estireno/monómero aromático; y resinas sintéticas tales como una resina a base de cumarona-indeno, una resina fenólica y una resina a base de xileno. Entre las resinas dotadoras de pegajosidad, se prefieren resinas a base de rosina, resinas a base de terpeno, resinas de petróleo (hidrogenadas) y resinas a base de estireno desde el punto de vista de exhibir una fuerza adhesiva alta. Sobre todo, se prefieren rosinas desde el punto de vista de aumentar la adhesividad, y se prefieren más rosinas desproporcionadas o hidrogenadas que han sido purificadas por operaciones tales como destilación, recristalización y extracción, desde el punto de vista de la resistencia al fotodeterioro o desde el punto de vista de suprimir la coloración y la generación de burbujas de gas causadas por impurezas. Estas pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de las mismas. También, el punto de ablandamiento de la resina dotadora de pegajosidad es preferiblemente 50°C a 150°C desde el punto de vista de exhibir una fuerza adhesiva alta.

Además, en el caso de incorporar una resina dotadora de pegajosidad, el contenido de la resina dotadora de pegajosidad es preferiblemente 1 parte a 100 partes en masa, más preferiblemente 3 partes a 70 partes en masa, incluso más preferiblemente 5 partes a 50 partes en masa, de manera particularmente preferible 5 partes a 40 partes en masa, y lo más preferiblemente 5 partes a 35 partes en masa, en relación a 100 partes en masa del copolímero de bloques acrílico (b-1), desde los puntos de vista de la fuerza adhesiva y la durabilidad.

Con respecto a las resinas a base de rosina, pueden usarse productos disponibles en el mercado tales como "PINE CRYSTAL (marca registrada) KE-100", "PINE CRYSTAL (marca registrada) KE-311", "PINE CRYSTAL (marca registrada) KE-359", "PINE CRYSTAL (marca registrada) KE-604", y "PINE CRYSTAL (marca registrada) D-6250" (todos fabricados por Arakawa Chemical Industries, Ltd.). Con respecto a las resinas a base de terpeno, pueden usarse productos disponibles en el mercado tales como "TAMANOL (marca registrada) 901" (fabricado por Arakawa Chemical Industries, Ltd.). Con respecto a las resinas a base de estireno, pueden usarse productos disponibles en el mercado tales como la serie FTR6000 y la serie FTR7000 (fabricados por Mitsui Chemicals, Inc.).

Los ejemplos del agente de ablandamiento o plastificante incluyen ésteres de ácidos alifáticos, que incluyen ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dibutilo, ftalato de di-*n*-octilo, ftalato de bis-2-etilhexilo, ftalato de di-*n*-decilo y ftalato de diisodecilo, ésteres de ácido adípico tales como adipato de bis-2-etilhexilo y adipato de di-*n*-octilo, ésteres de ácido sebácico tales como sebacato de bis-2-etilhexilo y sebacato de di-*n*-butilo, y ésteres de ácido azelaico tales como azelato de bis-2-etilhexilo; parafinas tales como parafina clorada; glicoles tales como polipropilenglicol; plastificantes poliméricos a base de epoxi tales como aceite de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado; ésteres de ácido fosfórico tales como fosfato de trioctilo y fosfato de trifenilo; ésteres de ácido fosforoso tales como fosfito de trifenilo; oligómeros acrílicos tales como poli((met)acrilato de *n*-butilo) y poli((met)acrilato de 2-etilhexilo); polibuteno; poliisobutileno; poliisopreno; aceites de proceso; y aceites a base de nafteno. Estos pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

Los ejemplos de la carga incluyen fibras inorgánicas tales como fibra de vidrio y fibra de carbono; fibras orgánicas; y cargas inorgánicas tales como carbonato de calcio, talco, negro de humo, óxido de titanio, sílice, arcilla, sulfato de bario y carbonato de magnesio.

Los ejemplos del agente de curado incluyen agentes de fotocurado tales como un agente de curado por UV, y agentes de curado térmico, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen benzoínas tales como benzoína, α -metilolbenzoína y α -*t*-butilbenzoína; éteres de benzoína tales como éter metílico de benzoína, éter etílico de benzoína, éter *n*-propílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína, éter metílico de α -metilolbenzoína, éter metílico de α -metoxibenzoína y éter fenílico de benzoína; benzofenona; antraquinonas tales como 9,10-antraquinona y 2-etil-9,10-antraquinona; bencilo; acetofenonas tales como 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona); y diacetilo. Estos agentes de curado pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Cuando se incorpora un agente de curado, el adhesivo sensible a la presión puede usarse adecuadamente como adhesivo sensible a la presión curable tal como un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente curable por UV.

La capa adhesiva sensible a la presión (B) contiene el adhesivo acrílico sensible a la presión en una cantidad de preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 70% en masa o más, incluso más preferiblemente 80% en

masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, y de manera particularmente preferible sustancialmente 100% en masa. A la vez, la capa adhesiva sensible a la presión (B) puede contener además otro polímero además del agente acrílico sensible a la presión.

5 Los ejemplos del otro polímero incluyen polímeros a base de olefina tales como polietileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo (resina EVA), polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno, polipropileno modificado con anhídrido maleico, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1 y polinorborneno; ionómeros a base de etileno; resinas a base de estireno tales como poliestireno, un copolímero de estireno-anhídrido maleico, y poliestireno de alto impacto; resinas de poliéster tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); poliamidas tales como nylon 6, nylon 66, y un elastómero de poliamida; policarbonato; poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); poli(alcohol vinílico); un copolímero de etileno-alcohol vinílico; poli(acetal); poli(fluoruro de vinilideno); poliuretano; poliéteres de fenileno modificados; poli(sulfuro de fenileno); polímeros modificados con caucho de silicona; cauchos acrílicos; cauchos a base de silicona; y cauchos a base de olefina tales como caucho de isopreno (IR), caucho de etileno-propileno (EPR), y caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM).

15 El método para producir un adhesivo acrílico sensible a la presión no está limitado particularmente, y por ejemplo, un adhesivo acrílico sensible a la presión puede producirse mezclando los diversos componentes habitualmente a 100°C a 250°C usando un aparato de mezcla o amasado existente tal como un Kneaderuder, un extrusor, un rodillo mezclador, o un mezclador Banbury. El adhesivo acrílico sensible a la presión así obtenido puede utilizarse para la formación de la capa adhesiva sensible a la presión (B) calentando y fundiendo el adhesivo acrílico sensible a la presión.

20 Con respecto al adhesivo acrílico sensible a la presión incluido en la capa adhesiva sensible a la presión (B), la relación (η_{Ex}/η_{Ey}) entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ex} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Ey} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C es preferiblemente 25 o menos, más preferiblemente 15 o menos, e incluso más preferiblemente 10 o menos. Cuando se satisfacen tales características, puede obtenerse un laminado que tiene una variación de espesor más pequeña. Si la relación η_{Ex}/η_{Ey} excede de 25, la dependencia de la velocidad de cizallamiento aumenta, y durante la producción de un laminado por procesamiento de moldeo por co-extrusión, el equilibrio en la moldeabilidad de las diversas capas puede ser alterado fácilmente incluso por ligeros cambios en las condiciones. Por tanto, se hace difícil obtener un laminado satisfactorio. A la vez, el método para medir la viscosidad de cizallamiento sigue el método descrito en los Ejemplos que se describirán más adelante.

30 Además, desde el punto de vista de la procesabilidad de moldeo por co-extrusión, el valor absoluto de la diferencia entre el valor de η_{Ea}/η_{Eb} de la composición polimérica termoplástica y el valor de η_{Ex}/η_{Ey} del adhesivo acrílico sensible a la presión es preferiblemente 10 o menos, y más preferiblemente 8 o menos.

Capa de sustrato (C)

La capa de sustrato (C) contiene un polímero a base de poliolefina.

35 Los ejemplos del polímero a base de poliolefina incluyen homopolímeros o copolímeros de olefinas; y polímeros a base de olefina que contienen grupos polares. El polímero a base de poliolefina también puede ser un producto obtenido usando monómeros insaturados distintos a olefinas [a condición de que se excluyan ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico] en combinación como materias primas. Además, la unidad monomérica que constituye el polímero puede tener un grupo halógeno, un grupo sulfona o un grupo sililo.

40 Ejemplos más específicos del polímero a base de poliolefina incluyen polímeros a base de polietileno tales como polietileno, un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno, y polietileno clorado; polímeros a base de polipropileno tales como polipropileno, copolímeros de etileno y propileno tales como un copolímero aleatorio de propileno-etileno, un copolímero de bloques de propileno-etileno y un copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado, y polipropileno clorado; y (co)polímeros de olefinas cíclicas, tales como poli-1-buteno, poliisobutileno y polimetilpenteno.

45 Los polímeros a base de poliolefina pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

Desde el punto de vista de la procesabilidad de moldeo por co-extrusión, es preferible que la capa de sustrato (C) contenga un polímero a base de poliolefina que tenga un punto de fusión de 90°C o superior, y es preferible que la capa de sustrato (C) contenga un polímero a base de poliolefina que tenga un punto de fusión de 100°C o superior. Aquí, el punto de fusión hace referencia a un pico máximo de temperatura de una curva endotérmica medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

El contenido del polímero a base de poliolefina en la capa de sustrato (C) es preferiblemente 50% en masa o más, más preferiblemente 70% en masa o más, incluso más preferiblemente 80% en masa o más, aún más preferiblemente 90% en masa o más, y de manera particularmente preferible sustancialmente 100 partes en masa.

55 La composición polimérica a base de poliolefina puede incluir apropiadamente diversos aditivos tales como un fotoestabilizador, un absorbente de ultravioleta, un agente lubricante, un inhibidor de la oxidación y una carga, como

sea necesario. Esto es, la capa de sustrato (C) puede estar en la forma de una capa que contiene una composición polimérica a base de poliolefina.

Los ejemplos del fotoestabilizador incluyen compuestos fenólicos, compuestos a base de fósforo, y compuestos a base de aminas impedidas. Los ejemplos del absorbente de ultravioleta incluyen compuestos a base de benzotriazol, compuestos a base de benzofenona, y compuestos a base de ésteres de ácido salicílico. Los ejemplos del agente lubricante incluyen amida de ácido erúxico, etilenbisoleilamida, amida de ácido oleico y amida de ácido metilbisesteárico. Los ejemplos del inhibidor de la oxidación incluyen compuestos a base de fenol impedido, compuestos a base de fósforo, compuestos a base de lactona y compuestos a base de hidroxilo. Los ejemplos de la carga incluyen cargas inorgánicas tales como carbonato de calcio, talco, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, mica, arcilla, ácido silícico natural, ácido silícico sintético, óxido de titanio, negro de humo, sulfato de bario, globo de vidrio y fibra de vidrio.

La capa de sustrato (C) que contiene el polímero a base de poliolefina es tal que, desde los puntos de vista de la procesabilidad de moldeo por co-extrusión, y las características adhesivas sensibles a la presión y la resistencia a la deslaminación del laminado así obtenible, el módulo a la tracción a 23°C y a una velocidad de tracción de 300 mm/min es preferiblemente 300 MPa a 1.800 MPa, y más preferiblemente 800 MPa a 1.500 MPa. Cuando el módulo a la tracción es 300 MPa o más, el laminado no se deforma fácilmente en el momento de ser estirado por procesamiento de co-extrusión, y puede obtenerse fácilmente un laminado satisfactorio. También, la flexibilidad del laminado así obtenido no aumenta demasiado, y se obtiene una manejabilidad satisfactoria durante el proceso de unión a un adherendo. Cuando el módulo a la tracción es 1.800 MPa o menos, no es probable que ocurran defectos tales como fractura o grietas en el proceso de unión a un adherendo o desprendimiento de un adherendo, y hay menos riesgo de dañar el adherendo.

Aquí, el módulo a la tracción de la capa de sustrato (C) que contiene el polímero a base de poliolefina es un valor medido en las condiciones de 23°C y una velocidad de tracción de 300 mm/min, según el método descrito en ISO 527-3.

Desde el punto de vista tal como el descrito anteriormente, el polímero a base de poliolefina es preferiblemente un polímero a base de poliolefina que tiene un módulo a la tracción a 23°C y una velocidad de tracción de 300 mm/min que satisface la condición de 300 MPa a 1.800 MPa, y desde el punto de vista del equilibrio entre el coste de producción y las propiedades físicas de la capa de sustrato (C), se prefiere un polímero a base de polietileno, un polímero a base de polipropileno, o una mezcla de los mismos. Desde los puntos de vista de la resistencia al calor y la manejabilidad, se prefiere más un polímero a base de polipropileno, y se prefiere particularmente polipropileno.

Características del laminado

Con respecto al laminado de la invención, la resistencia al pelado a 180° a una velocidad de pelado de 300 mm/min contra una placa de resina acrílica (particularmente, resina PMMA), que se mide a temperatura ambiente (23°C) según ISO 29862, es preferiblemente 0,1 N/25 mm a 25 N/25 mm, más preferiblemente 2 N/25 mm a 15 N/25 mm, e incluso más preferiblemente 5 N/25 mm a 15 N/25 mm.

Por ejemplo, en el caso de usar el laminado de la invención como película protectora, si la resistencia al pelado contra una placa de resina acrílica (adherendo) es pequeña, el laminado no se une al adherendo con suficiente fuerza en el momento de la operación de unión a la placa de resina acrílica, y el laminado puede desprenderse fácilmente. Si la resistencia al pelado es demasiado grande, la operación de pelado se hace difícil, y si se intenta desprender el laminado a la fuerza, el propio adherendo puede deformarse.

Método para producir el laminado

No hay limitaciones particulares en el método para producir el laminado de la invención; sin embargo, por ejemplo, se puede usar preferiblemente un método de procesamiento de moldeo por co-extrusión para usar un bloque de alimentación, una boquilla multi-colector o similares, y usar un aparato formador de película tal como una máquina de moldeo por extrusión de boquilla en T una máquina de moldeo por inflado.

El espesor del laminado de la invención no está limitado particularmente; sin embargo, habitualmente, el espesor es preferiblemente 0,01 mm a 2,0 mm, más preferiblemente 0,02 mm a 0,5 mm, e incluso más preferiblemente 0,03 mm a 0,2 mm.

Para el laminado de la invención, la forma en la etapa previa, en la que el laminado se aplica a diversas aplicaciones, no está limitada particularmente; sin embargo, puede emplearse una forma en la que se superponen láminas del laminado, o una forma en la que el laminado se enrolla en una forma de rollo. En el laminado de la invención, las capas (A) a (C) se laminan en el orden de (B)-(A)-(C). Dado que la fuerza adhesiva de la capa adhesiva sensible a la presión (B) a la capa de sustrato (C) es pequeña, se produce menos adherencia cuando el laminado se procesa en una forma de rollo, y por lo tanto, el laminado puede ser almacenado en la forma de estar enrollado en una forma de rollo. Un laminado en la forma de estar enrollado en una forma de rollo se prefiere desde el punto de vista de que se permite un procesamiento de unión continuo, y la productividad es potenciada. Si fuera necesario, puede laminarse adicionalmente otra capa tal como una capa de pelado en la superficie del lado opuesto a la superficie de la capa (B)

que se lleva al contacto con la capa (A), o puede laminarse otra capa tal como una capa impresa en el lado de la superficie que se lleva al contacto con la capa (A).

Aplicaciones

- 5 El laminado de la invención puede usarse para diversas aplicaciones. Los ejemplos de las mismas incluyen cintas y películas adhesivas sensibles a la presión para protección de superficies, enmascaramiento, agrupamiento, envasado, uso para oficinas, etiquetado, decoración/presentación, unión, cintas para troceado, sellado, protección/impermeabilización contra la corrosión, higiene clínica, prevención de la dispersión del vidrio, aislamiento eléctrico, mantenimiento y fijación de equipos electrónicos, producción de semiconductores, películas de pantallas ópticas, películas ópticas adhesivas, protección contra las ondas electromagnéticas, y materiales sellantes para componentes eléctricos/electrónicos. Los ejemplos específicos se describirán más adelante.
- 10 Las cintas o películas adhesivas sensibles a la presión para protección de superficies pueden usarse para diversos materiales tales como metales, plásticos, caucho y madera, y específicamente, esas cintas o películas pueden usarse para revestir superficies, en el momento del trabajado plástico o estiramiento profundo de metales, y la protección de superficies de miembros de automóviles y miembros ópticos. Los ejemplos de los miembros de automóviles incluyen paneles exteriores revestidos, ruedas, espejos, ventanas, faros y cubiertas de faros. Los ejemplos de los miembros ópticos incluyen dispositivos tales como pantallas de cristal líquido, pantallas orgánicas EL, pantallas de plasma y pantallas de emisión de campo; películas constituyentes de discos ópticos tales como películas polarizantes, placas polarizantes, placas de retardo, placas de guía de luz, placas de difusión y DVDs; y placas de superficies con revestimiento fino preciso para aplicaciones electrónicas/ópticas.
- 15 Los ejemplos de las aplicaciones tales como cintas o películas sensibles a la presión para enmascaramiento incluyen enmascaramiento en el momento de la producción de placas impresas o placas impresas flexibles; enmascaramiento en el momento del chapado o tratamiento de soldadura en equipos electrónicos; y la producción de vehículos tales como automóviles, revestimiento de vehículos y construcciones, impresión de tejidos, y enmascaramiento en el momento del abandono de obras públicas y construcción.
- 20 Los ejemplos de las aplicaciones de agrupamiento incluyen además de cables, cables eléctricos, cables, fibras, tuberías, bobinas, cables de enrollado, materiales de acero, conductos, bolsas de polietileno, alimentos, vegetales, y flores ornamentales.
- 25 Los ejemplos de las aplicaciones de envasado incluyen envasado de artículos pesados, envasado para exportación, sellado de cajas de cartón corrugado y sellado de latas.
- 30 Los ejemplos del uso para oficinas incluyen aplicaciones de oficina de uso general, sellado, reparación de libros, redacción y memorándum.
- Los ejemplos de las aplicaciones de etiquetado incluyen precios, indicadores de mercancías, etiquetas, POPs, pegatinas, bandas, placas de nombres, ornamentos y anuncios.
- 35 Los ejemplos del adherendo para etiquetado incluyen productos plásticos tales como botellas de plástico y estuches de plástico espumado; productos de papel/cartón corrugado tales como cajas de papel corrugado; productos de vidrio tales como botellas de vidrio; productos de metal; y otros productos de material inorgánico tales como cerámica.
- Los ejemplos de las aplicaciones de decoración/presentación incluyen sellos para señales de peligro, cintas de embalaje, marcas para cables, cintas luminosas y láminas reflectantes.
- 40 Los ejemplos de las aplicaciones de películas ópticas adhesivas sensibles a la presión incluyen una película óptica que forma una capa adhesiva sensible a la presión en al menos una parte o la totalidad de una superficie o ambas superficies de una película polarizante, una placa polarizante, una película de retardo, una película de expansión del ángulo de visión, una película para la mejora de la luminancia, una película antireflectante, una película antideslumbrante, un filtro de color, una placa de guía de luz, una película de difusión film, una lámina de prismas, una película protectora de las ondas electromagnéticas, una película de absorción del infrarrojo cercano, una película óptica funcional de material compuesto, una película de unión a ITO, una película que comunica resistencia al impacto, una película que aumenta la luminancia y una película que mejora la visibilidad. Tales películas ópticas sensibles a la presión incluyen una película formada a partir del laminado de la invención sobre una película protectora usada para la protección superficial de las películas ópticas. Las películas ópticas adhesivas sensibles a la presión se usan adecuadamente en diversos dispositivos de presentación de imágenes tales como dispositivos de pantallas de cristal líquido, PDPs, dispositivos de pantallas orgánicas EL, papeles electrónicos, máquinas de juegos y terminales de móviles.
- 45 50 Los ejemplos de las aplicaciones de aislamiento incluyen revestimientos protectores o aislamiento de bobinas, y aislamiento intercapa de motores/transformadores.
- 55 Los ejemplos de las aplicaciones para mantenimiento y sujeción de equipos electrónicos incluyen cintas portadoras, empaquetado, sujeción de tubos de rayos catódicos, empalme, y refuerzo de nervaduras.

Los ejemplos de las aplicaciones para la producción de semiconductores incluyen protección de obleas de silicio.

Los ejemplos de las aplicaciones de unión incluyen diversos campos de adhesión, una adhesión a automóviles, trenes eléctricos, equipos eléctricos, sujeción de placas de impresión, construcción, sujeción de placas de nombres, uso doméstico general, superficies rugosas, superficies corrugadas y superficies curvas.

- 5 Los ejemplos de las aplicaciones de sellado incluyen sellado para aislamiento térmico, protección contra las vibraciones, impermeabilización, protección contra la humedad, insonorización y protección contra el polvo.

Los ejemplos de las aplicaciones de protección contra la corrosión/impermeabilización incluyen protección contra la corrosión de tuberías de gas y agua, protección contra la corrosión de tuberías de diámetro grande y protección contra la corrosión de obras públicas/construcciones.

- 10 Los ejemplos de las aplicaciones clínicas/de higiene incluyen aplicaciones de fármacos de absorción transdérmica para agentes antiinflamatorios analgésicos (apósitos y PAPs), agentes terapéuticos para enfermedades cardíacas isquémicas, suplementos hormonales femeninos, broncodilatadores, agentes mitigantes del dolor por cáncer, agentes para dejar de fumar, parches adhesivos para el resfriado común, parches antipruríticos y suavizantes de queratina; diversas aplicaciones de bandas tales como bandas adhesivas de primeros auxilios (que incluyen esterilizantes),
 15 vendas quirúrgicas/bandas quirúrgicas, tiritas adhesivas, uniones hemostáticas, bandas para elementos de montaje para el tratamiento de excrementos humanos (bandas de fijación de anos artificiales), bandas para suturas, bandas antibacterianas, bandas de sujeción, vendas autoadhesivas, bandas adhesivas para la mucosa oral, bandas para deportes y bandas depilatorias; aplicaciones cosméticas tales como mascarillas faciales, láminas humectantes para los ojos y mascarillas exfoliantes de queratina; láminas refrescantes, bolsas de calor pequeñas, y aplicaciones para la
 20 protección contra el polvo, impermeabilización y captura de plagas.

Los ejemplos de las aplicaciones para materiales de sellado de componentes electrónicos/eléctricos incluyen monitores de cristal líquido y células solares.

Ejemplos

- 25 En lo sucesivo, la invención se explicará específicamente por medio de Ejemplos y similares, pero la invención no pretende limitarse a estos Ejemplos. A la vez, las diversas propiedades físicas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se midieron o evaluaron por los siguientes métodos.

Métodos para medida o evaluación

- 30 <1. Pesos moleculares medios ponderales (Mw), pesos moleculares medios numéricos (Mn) y distribuciones de peso molecular (Mw/Mn) del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) y el copolímero de bloques acrílico (b-1)>

Estos se determinaron como pesos moleculares en relación a patrones de poliestireno por cromatografía de permeación en gel (en lo sucesivo, abreviado a GPC).

- Aparato: aparato GPC "HLC-8020" (fabricado por Tosoh Corp.)
- Columnas de separación: "TSKgel GMHXL", "G4000HXL" y "G5000HXL" fabricadas por Tosoh Corp., se conectaron en serie.
- Eluyente: Tetrahidrofurano
- Caudal de eluyente: 1,0 ml/min
- Temperatura de las columnas: 40°C
- Método de detección: Índice de refracción (RI) diferencial

- 40 <2. Contenido del bloque polimérico F y cantidad de enlaces 1,4 del bloque polimérico G en el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), y contenidos de diversos bloques poliméricos en el copolímero de bloques acrílico (b-1)>

Estos se determinaron por un análisis de ¹H-NMR.

- Aparato: Aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" (fabricado por JEOL, Ltd.)
- Disolvente: Cloroformo deuterado

- 45 <3. Punto de fusión>

Una muestra que había sido fundida calentando la muestra de 30°C a 250°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min se enfrió de 250°C a 30°C a una velocidad de disminución de temperatura de 10°C/min, y

después se calentó de nuevo la muestra de 30°C a 250°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min, usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) "TGA/DSC1 Star System" (fabricado por Mettler Toledo International, Inc.). El pico máximo de temperatura de un pico endotérmico medido durante el procedimiento se designó como el punto de fusión.

5 <4. Módulo a la tracción del polímero a base de poliolefina>

Un polímero a base de poliolefina se moldeó hasta una lámina que tenía un espesor de 1 mm a 200°C usando una máquina de moldeo por prensado, y el módulo a la tracción de la misma se midió según el método descrito en ISO 527-3 en las condiciones de temperatura ambiente (23°C) y una velocidad de tracción de 300 mm/min.

<5. Velocidad de flujo en fusión>

10 La velocidad de flujo en fusión se midió según ISO 1133 a la temperatura y carga descritas en la tabla.

<6. Relación de velocidades de cizallamiento (η_{Ea}/η_{Eb}) de la composición polimérica termoplástica>

15 Una lámina que tenía un espesor de 1 mm obtenida moldeando una composición polimérica termoplástica a 200°C usando una máquina de moldeo por prensado se interpuso entre discos paralelos (diámetro 25 mm) usando un reómetro de tipo rotatorio "ARES" (fabricado por Rheometric Scientific, Inc.), y la viscosidad de cizallamiento se calculó designando el valor de la viscosidad compleja η^* a 210°C y la velocidad de cizallamiento 1 (1/s), que se midió en las condiciones de un esfuerzo de 5%, una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min, y una temperatura de medida de 170°C a 250°C, como viscosidad de cizallamiento η_{Ea} (Pa·s), y designando el valor de la viscosidad compleja η^* a 210°C y la velocidad de cizallamiento 100 (1/s), que se midió en las condiciones de 170°C a 250°C, como viscosidad de cizallamiento η_{Eb} (Pa·s).

20 <7. Relación de viscosidades de cizallamiento (η_{Ex}/η_{Ey}) del adhesivo acrílico sensible a la presión>

25 Una lámina que tenía un espesor de 1 mm obtenida moldeando un adhesivo acrílico sensible a la presión a 200°C usando una máquina de moldeo por prensado se interpuso entre discos paralelos (diámetro 25 mm) usando un reómetro de tipo rotatorio "ARES" (fabricado por Rheometric Scientific, Inc.), y la viscosidad de cizallamiento se calculó designando el valor de la viscosidad compleja η^* a 210°C y la velocidad de cizallamiento 1 (1/s), que se midió en las condiciones de un esfuerzo de 5%, una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min, y una temperatura de medida de 170°C a 250°C, como viscosidad de cizallamiento η_{Ex} (Pa·s), y designando el valor de la viscosidad compleja η^* a 210°C y la velocidad de cizallamiento 100 (1/s), que se midió en las condiciones de 170°C a 250°C, como viscosidad de cizallamiento η_{Ey} (Pa·s).

<8. Procesabilidad de moldeo por co-extrusión>

30 El laminado de la invención se produjo usando un co-extrusor de boquilla en T de tipo bloque de alimentación de tres capas y tres componentes alimentando una composición polimérica termoplástica, un adhesivo acrílico sensible a la presión y un polímero a base de poliolefina respectivamente en diferentes boquillas en T, en las condiciones de procesamiento de moldeo por co-extrusión descritas a continuación.

Condiciones del procesamiento de moldeo por co-extrusión:

35 • Configuraciones de capas y espesores de las diversas capas

El laminado se moldeó de tal modo que la relación de espesores de la capa adhesiva sensible a la presión (B) del adhesivo acrílico sensible a la presión / la capa (A) formada a partir de la composición polimérica termoplástica / la capa de sustrato (C) formada a partir del polímero a base de poliolefina = 10 μ m / 10 μ m a 40 μ m.

• Especificaciones del extrusor y temperatura de extrusión

40 Se usó un extrusor de husillo simple. Las temperaturas de moldeo en los extrusores respectivos en el momento de la extrusión de las diversas capas fueron como sigue: la capa (A) formada a partir de la composición polimérica termoplástica: 200°C, la capa adhesiva sensible a la presión (B) formada a partir del adhesivo acrílico sensible a la presión: 190°C, y la capa de sustrato (C) formada a partir del polímero a base de poliolefina: 210°C

45 • Especificaciones de las boquillas en T, bloques de alimentación y rodillos de enfriamiento, temperatura en el momento del moldeo, intervalo de condiciones de retirada

La anchura de las boquillas en T fue 300 mm, las temperaturas del adaptador (AD) a una unión de una composición de tres componentes (dos componentes), las boquillas en T y el bloque de alimentación de tres capas y tres componentes (aparato de moldeo en la unión) se ajustaron todas a 200°C. La temperatura del rodillo de enfriamiento para retirar un laminado expulsado de las boquillas en T fue 40°C, y la velocidad de retirada fue 4,0 m/min.

50 El surgimiento (en el que la cantidad de extrusión en el procesamiento de moldeo por co-extrusión no es constante, y la forma o dimensión del producto se hace irregular o varía regularmente) del laminado así obtenido, la tersura

superficial y la capacidad de retirada en el momento del moldeo se evaluaron según los criterios de evaluación descritos a continuación, y estos se tomaron como indicadores de la procesabilidad de moldeo por co-extrusión.

Surgimiento

5 Se dividió un laminado uniformemente en 10 partes en la dirección de la anchura, y se observaron las secciones transversales con un microscopio óptico "Digital Microscope VHX-900" (fabricado por Keyence Corp.). Se midió el espesor de cada una de las capas en el centro de cada sección transversal, y se determinó el valor medio de los espesores de cada una de las capas (en lo sucesivo, denominado espesor medio).

10 A continuación, para los fragmentos respectivos obtenidos dividiendo el laminado, los sitios en cada capa en los que se obtuvieron el espesor máximo y el espesor mínimo se seleccionaron por comprobación con un microscopio, y se midieron esos espesores. Estos se tomaron respectivamente como el espesor máximo y el espesor mínimo de cada capa. En el laminado usado para la medida, el coeficiente de variación de espesor de cada capa se calculó por la siguiente fórmula, usando uno cualquiera del espesor máximo o el espesor mínimo, que dieron una diferencia más grande con el espesor medio.

$$\text{Coeficiente de variación del espesor (\%)} = 100 \times \frac{|(\text{espesor medio}) - (\text{espesor máximo o espesor mínimo})|}{(\text{espesor medio})}$$

15 en donde $|(\text{espesor medio}) - (\text{espesor máximo o espesor mínimo})|$ significa el valor absoluto de la diferencia entre el (espesor medio) y el (espesor máximo o el espesor mínimo).

++: Entre los coeficientes de variación de espesor de las diversas capas que constituyen el laminado, el valor máximo es menos que 10%.

20 +: Entre los coeficientes de variación de espesor de las diversas capas que constituyen el laminado, el valor máximo es 10% o más pero menos que 20%.

-: Entre los coeficientes de variación de espesor de las diversas capas que constituyen el laminado, el valor máximo es 20% o más.

Tersura superficial

Esto se determinó por inspección visual.

25 ++: Cuando el laminado así obtenido se enfrentó a la luz visible y se observó visualmente, no hubo irregularidades superficiales, y la superficie estaba lisa.

+: Cuando el laminado así obtenido se enfrentó a la luz visible y se observó visualmente, se observaron irregularidades superficiales tales como fracturas de fusión por inspección visual, y cuando el laminado no se enfrentó a la luz, esas irregularidades superficiales no se observaron por inspección visual.

30 -: Incluso en un caso en el que el laminado así obtenido no se enfrentó a la luz, se observaron visualmente irregularidades superficiales similares a estampados o irregularidades superficiales tales como rayas en la dirección del flujo.

Retirabilidad

35 Para un laminado que había sido retirado hasta un rollo (1 m/min en la dirección del flujo), se midió el espesor con un medidor de espesores en cada 10 cm desde una posición 5 cm separada de un extremo en la dirección del flujo del laminado, respectivamente en la posición 5 cm separada de cada extremo en la dirección de la anchura del laminado y en la posición en el centro en la dirección de la anchura. En el laminado así analizado, el coeficiente de variación de espesor (%) se calculó por la siguiente fórmula, usando uno cualquiera del valor máximo del espesor (espesor máximo) o el valor mínimo del espesor (espesor mínimo) de cada capa, lo que dio una diferencia más grande con el valor medio del espesor (espesor medio) de los valores medidos.

$$\text{Coeficiente de variación del espesor (\%)} = 100 \times \frac{|(\text{espesor medio}) - (\text{espesor máximo o espesor mínimo})|}{(\text{espesor medio})}$$

en donde $|(\text{espesor medio}) - (\text{espesor máximo o espesor mínimo})|$ significa el valor absoluto de la diferencia entre el (espesor medio) y el (espesor máximo o espesor mínimo).

++: El coeficiente de variación del espesor del laminado es menos que 10%.

45 +: El coeficiente de variación del espesor del laminado es 10% o más pero menos que 20%.

-: El coeficiente de variación del espesor del laminado es 20% o más.

<9. Resistencia a la deslaminación de la capa de sustrato (C) y la capa (A)>

5 Un laminado producido de la misma manera que el método descrito en la sección 8 anterior. excepto que no se usó un adhesivo acrílico sensible a la presión, se cortó en un tamaño de una anchura de 25 mm y una longitud de 100 mm, y la muestra así obtenida se almacenó durante 24 horas a temperatura ambiente (23°C). Posteriormente, se midió la resistencia a la deslaminación pelando el laminado en la dirección de 180° a una velocidad de 300 mm/min a 23°C según ISO 29862 usando un instrumento de medida "tipo 5566" (fabricado por Instron Corp.), y la resistencia a la deslaminación se evaluó según los siguientes criterios de evaluación.

++: más que 16 N/25 mm

10 +: 5 N/25 mm a 16 N/25 mm

-: menos que 5 N/25 mm

<10. Resistencia a la deslaminación entre la capa (A) y la capa adhesiva sensible a la presión (B)>

15 Un laminado producido de la misma manera que el método descrito en la sección 8 anterior. excepto que no se usó un polímero base de poliolefina, se cortó en un tamaño de una anchura de 25 mm y una longitud de 100 mm, y la muestra así obtenida se almacenó durante 24 horas a temperatura ambiente (23°C). Posteriormente, se midió la resistencia a la deslaminación pelando el laminado en la dirección de 180° a una velocidad de 300 mm/min a 23°C según ISO 29862 usando un instrumento de medida "tipo 5566" (fabricado por Instron Corp.), y la resistencia a la deslaminación se evaluó según los siguientes criterios de evaluación.

++: más que 16 N/25 mm

20 +: 5 N/25 mm a 16 N/25 mm

-: menos que 5 N/25 mm

<11. Resistencia al pelado a 180° del laminado contra una placa de resina acrílica>

25 Un laminado producido por el método descrito anteriormente se cortó en un tamaño de una anchura de 25 mm y una longitud de 100 mm, y se unió a una placa de resina acrílica (PMMA). La muestra se almacenó durante 24 horas a temperatura ambiente (23°C), y después se midió la resistencia al pelado a 180° pelando el laminado en la dirección de 180° a una velocidad de 300 mm/min a 23°C según ISO 29862 usando un instrumento de medida "tipo 5566" (fabricado por Instron Corp.).

Polímeros materias primas usados en los Ejemplos

30 Los detalles de los polímeros materias primas usados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se muestran a continuación. Además, sus propiedades físicas se muestran en las Tablas 1 a 6.

Copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1)

Ejemplo de Producción 1 Producción de un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (1)

35 Se introdujeron 800 g de ciclohexano, 30 g de estireno y 5,2 ml de *sec*-butil-litio (disolución 1,3 M en ciclohexano) en un recipiente resistente a la presión purgado con nitrógeno equipado con un aparato de agitación, y se polimerizaron los componentes durante 60 minutos a 50°C.

Posteriormente, se añadieron 140 g de isopreno a esta mezcla líquida de reacción, y se llevó a cabo una polimerización durante 60 minutos. Se añadieron además 30 g de estireno a la misma, y se llevó a cabo una polimerización durante 60 minutos. Posteriormente, se añadió metanol al final para terminar la reacción, y así se sintetizó un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

40 En la disolución de reacción de polimerización obtenida como se describió anteriormente, se añadió en una atmósfera de hidrógeno un catalizador de hidrogenación de Ziegler formado a partir de octato de níquel y trietilaluminio, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación durante 5 horas a 80°C a una presión de hidrógeno de 0,8 MPa. Así, se obtuvo un producto de hidrogenación de un copolímero de tribloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno.

45 El copolímero de bloques hidrogenado así obtenido se analizó por GPC, y como resultado, se encontró lo siguiente: pico máximo de peso molecular del componente principal (Mt) = 59.000, peso molecular medio numérico (Mn) = 57.600, peso molecular medio ponderal (Mw) = 58.000, Mw/Mn = 1,01. También, se llevó a cabo un análisis de ¹H-NMR, y como resultado, el contenido del bloque de poliestireno en el copolímero de tribloques de poliestireno fue 31% en masa, la cantidad de enlaces 1,4 del bloque de poliisopreno fue 93% en moles, y la relación de hidrogenación fue 98%.

La velocidad de flujo en fusión a 230°C bajo una carga de 2,16 kg fue 50 g/10 min.

Ejemplo de Producción 2 Producción de un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (2)

Se introdujeron 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano, y 3,2 g de tetrahidrofurano en un recipiente resistente a la presión purgado con nitrógeno equipado con un aparato de agitación. Se añadieron 9,8 ml de *sec*-butil-litio (disolución 1,3 M en ciclohexano) a esta mezcla líquida, y se llevó a cabo una polimerización durante 3 horas a -10°C. El peso molecular medio numérico (Mn) del poli- α -metilestireno después de 3 horas del inicio de la polimerización fue 6.600, y la relación de conversión de polimerización del α -metilestireno fue 89%.

Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno a esta mezcla líquida de reacción, se realizó una polimerización agitando la mezcla líquida de reacción durante 30 minutos a -10°C, y después se añadieron 930 g de ciclohexano a la misma. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto de tiempo fue 89%, y el peso molecular medio numérico (medido por GPC, y calculado en relación a patrones de poliestireno) de un bloque de polibutadieno (g1) así formado fue 3.700, mientras que la cantidad de enlaces 1,4 determinada por un análisis de ¹H-NMR fue 19% en moles.

A continuación, se añadieron además 141,3 g de butadieno al presente líquido de reacción, y se llevó a cabo una reacción de polimerización durante 2 horas a 50°C. El peso molecular medio numérico (Mn) de un bloque de polibutadieno (g2) de un copolímero de bloques (estructura: F-g1-g2) obtenido muestreando en este punto de tiempo fue 29.800, y la cantidad de enlaces 1,4 determinada por un análisis de ¹H-NMR fue 60% en moles.

Posteriormente, se añadieron 12,2 ml de diclorodimetilsilano (disolución en tolueno 0,5 M) a esta disolución de reacción de polimerización, y se agitó la mezcla durante 1 hora a 50°C. Así, se obtuvo un copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. Cuando la eficacia de acoplamiento obtenible en este momento se calculó a partir de una relación de área de absorción de UV en GPC entre un cuerpo acoplado (copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: F-g1-g2-X-g2-g1-F; en donde X representa un residuo acoplado (-Si(Me)₂-); peso molecular medio numérico (Mn) = 81.000) y un copolímero de bloques no reaccionado (copolímero de bloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno: F-g1-g2, peso molecular medio numérico (Mn) = 41.000), la eficacia de acoplamiento fue 94% en masa. Además, según los resultados de un análisis de ¹H-NMR, el contenido de un bloque de poli- α -metilestireno en el copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno fue 30% en masa, y la cantidad de enlaces 1,4 de la totalidad de los bloques de polibutadieno, esto es, el bloque (g1) y el bloque (g2), fue 60% en moles.

Se añadió en una atmósfera de hidrógeno un catalizador de hidrogenación de Ziegler formado a partir de octato de níquel y trietilaluminio a la disolución de reacción de polimerización obtenida como se describió anteriormente, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación durante 5 horas a 80°C en una presión de hidrógeno de 0,8 MPa. Así, se obtuvo un producto de hidrogenación del copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno.

El copolímero de bloques hidrogenado así obtenido se analizó por GPC, y como resultado, un componente principal del mismo fue un producto de hidrogenación (cuerpo acoplado) de un copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno con un pico máximo de peso molecular (Mt) = 81.000, peso molecular medio numérico (Mn) = 78.700, peso molecular medio ponderal (Mw) = 79.500, y Mw/Mn = 1,01. Se encontró a partir de la relación de área de la absorción de UV (254 nm) en GPC que el cuerpo acoplado estaba incluido en una cantidad de 94% en masa. Además, se encontró que la relación de hidrogenación del bloque de polibutadieno compuesto del bloque (g1) y el bloque (g2) por un análisis de ¹H-NMR fue 97% en moles.

La velocidad de flujo en fusión a 230°C bajo una carga de 2,16 kg fue 5,0 g/10 min.

Ejemplo de Producción 3 Producción de un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (3)

Se introdujeron 90,9 g de α -metilestireno, 138 g de ciclohexano, 15,2 g de metilciclohexano y 5,4 g de tetrahidrofurano en un recipiente resistente a la presión purgado con nitrógeno equipado con un aparato de agitación. Se añadieron 9,8 ml de *sec*-butil-litio (disolución 1,3 M en ciclohexano) a esta mezcla líquida, y la mezcla se polimerizó durante 3 horas a -10°C. Así, se formó un bloque polimérico F. El peso molecular medio numérico (Mn) del poli- α -metilestireno (bloque polimérico F) después de 3 horas del inicio de la polimerización fue 6.600, y la relación de conversión de polimerización del α -metilestireno fue 89%.

Posteriormente, se añadieron 23 g de butadieno a esta mezcla líquida de reacción, se realizó una polimerización agitando la mezcla líquida de reacción durante 30 minutos a -10°C, y después se añadieron 930 g de ciclohexano a la misma. La relación de conversión de polimerización del α -metilestireno en este punto de tiempo fue 89%, el peso molecular medio numérico (medido por GPC y calculado en relación a patrones de poliestireno) del bloque de polibutadieno (g1) así formado fue 3,700, y la cantidad de enlaces 1,4 determinada a partir de un análisis de ¹H-NMR fue 19% en moles.

A continuación, se añadieron además 141,3 g de butadieno a este líquido de reacción, y se llevó a cabo una reacción de polimerización durante 2 horas a 50°C. El peso molecular medio numérico (Mn) del bloque de polibutadieno (g2)

del copolímero de bloques (estructura: A-g1-g2) obtenido por muestreo en este punto de tiempo fue 29.800, y la cantidad de enlaces 1,4 determinada por un análisis de ¹H-NMR fue 47% en moles.

Posteriormente, se añadieron 12,2 ml de diclorodimetilsilano (disolución 0,5 M en tolueno) a esta disolución de reacción de polimerización, y se agitó la mezcla durante 1 hora a 50°C. Así, se obtuvo un copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno. Cuando la eficacia de acoplamiento obtenible en este momento se calculó a partir de la relación de área de la absorción de UV en GPC entre un cuerpo acoplado (copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno: F-g1-g2-X-g2-g1-F; en donde X representa un residuo acoplado (-Si(Me)₂-); peso molecular medio numérico (Mn) = 81.000) y un copolímero de bloques no reaccionado (copolímero de bloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno: F-g1-g2, peso molecular medio numérico (Mn) = 41.000), la eficacia de acoplamiento fue 94% en masa. Además, según los resultados de un análisis de ¹H-NMR, el contenido del bloque de poli- α -metilestireno en el copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno fue 30% en masa, y la cantidad de enlaces 1,4 de la totalidad de los bloques de polibutadieno (bloque polimérico (B)), esto es, el bloque (g1) y el bloque (g2), fue 47% en moles.

Se añadió en una atmósfera de hidrógeno un catalizador de hidrogenación de Ziegler formado a partir de octato de níquel y trietilaluminio a la disolución de reacción de polimerización obtenida como se describió anteriormente, y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación durante 5 horas a 80°C en una presión de hidrógeno de 0,8 MPa. Así, se obtuvo un producto de hidrogenación del copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno [en lo sucesivo, este se denomina simplemente copolímero de bloques (I)-1].

El copolímero de bloques (I)-1 así obtenido se analizó por GPC, y como resultado, un componente principal del mismo fue un producto de hidrogenación (cuerpo acoplado) de un copolímero de tribloques de poli- α -metilestireno-polibutadieno-poli- α -metilestireno con un pico máximo de peso molecular (Mt) = 81.000, peso molecular medio numérico (Mn) = 78.700, peso molecular medio ponderal (Mw) = 79.500, y Mw/Mn = 1,01. Se encontró a partir de la relación de área de la absorción de UV (254 nm) en GPC que el cuerpo acoplado estaba incluido en una cantidad de 94% en masa. Además, se encontró que la relación de hidrogenación del bloque de polibutadieno compuesto del bloque (g1) y el bloque (g2) por un análisis de ¹H-NMR fue 97% en moles.

La velocidad de flujo en fusión a 230°C bajo una carga de 2,16 kg fue 17 g/10 min.

Los detalles de los copolímeros de bloques a base de vinilo aromático (a-1) obtenidos en los Ejemplos de Producción 1 a 3 se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1)	(1)	(2)	(3)
Tipo de bloque polimérico F	Poliestireno	Poli(α -metilestireno)	Poli(α -metilestireno)
Contenido del tipo de bloque polimérico F (% en moles)	31	30	30
Tipo de bloque polimérico G	Poliisopreno	Polibutadieno	Polibutadieno
Relación de hidrogenación del bloque polimérico G (% en moles)	98	97	97
Cantidad de enlaces 1,4 del bloque polimérico G (% en moles)	93	60	47
Peso molecular medio numérico (Mn)	57.600	78.700	78.700
MFR (230°C, 2,16 kg) (g/10 min)	50	5,0	17

30

Polímero acrílico (a-2)

(4) "PARAPET GF" (nombre comercial, resina metacrílica fabricada por Kuraray Co., Ltd.)

(5) "PARAPET G" (nombre comercial, resina metacrílica fabricada por Kuraray co., Ltd.)

Las velocidades de flujo en fusión de los polímeros acrílicos (a-2) mencionados anteriormente se presentan en la Tabla 2.

35

Tabla 2

Polímero acrílico (a-2)	(4)	(5)
MFR (230°C, 3,8 kg) (g/10 min)	15	8,0

Polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3)

5 (6) "ULTRACENE #680" (nombre comercial, copolímero de etileno-acetato de vinilo (resina EVA) fabricado por Tosoh Corp., contenido de acetato de vinilo en el copolímero: 20% en masa)

(7) "ELVALOYAC 12024S" (nombre comercial, copolímero de etileno-acrilato de metilo (resina EMA) fabricado por DuPont-Mitsui Polichemicals Co., Ltd., contenido de acrilato de metilo en el copolímero: 24% en masa)

(8) "NUCREL N1525" (nombre comercial, fabricado por DuPont-Mitsui Polichemicals Co., Ltd., copolímero de etileno-ácido metacrílico (resina EMAA), contenido de ácido metacrílico en el copolímero: 15% en masa)

10 Las velocidades de flujo en fusión de los polímeros a base de olefina que contienen grupos polares (a-3) se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3)	(6)	(7)	(8)
Tipo	resina EVA	resina EMA	resina EMAA
MFR (190°C, 2,16 kg) (g/10 min)	160	20	25

resina EVA: copolímero de etileno-acetato de vinilo

15 resina EMA: copolímero de etileno-acrilato de metilo

resina EMAA: copolímero de etileno-ácido metacrílico

Agente de ablandamiento (a-4)

(9) "DIANA PROCESS OIL PW380" (nombre comercial, aceite de proceso parafínico fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd., viscosidad dinámica (40°C) = 386,1 mm²/s)

20 Tabla 4

Agente de ablandamiento (a-4)	(9)
Tipo	Aceite de proceso parafínico

Adhesivo acrílico sensible a la presión: copolímero de bloques acrílico (b-1) (para la capa adhesiva sensible a la presión)

25 Como copolímero de bloques acrílico (b-1), se usó un producto obtenido realizando una polimerización aniónica viva en tolueno en presencia de 1,2-dimetoxietano e isobutilbis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)aluminio usando *sec*-butil-litio como iniciador de la polimerización.

(10) Copolímero de bloques acrílico

30 Como se muestra en la siguiente Tabla 5, se usó un copolímero de tribloques de bloque polimérico de metacrilato de metilo (PMMA)-bloque polimérico de acrilato de *n*-butilo (PnBA)-bloque polimérico de metacrilato de metilo (PMMA) que tenía un contenido de PMMA de 20% en masa, un Mw de 81.000, y una distribución de pesos moleculares de 1,15.

(11) Copolímero de bloques acrílico

35 Como se muestra en la siguiente Tabla 5, se usó un copolímero de tribloques de bloque polimérico de metacrilato de metilo (PMMA)- bloque polimérico de acrilato de *n*-butilo/acrilato de 2-etilhexilo (P(nBA/2EHA))- bloque polimérico de metacrilato de metilo (PMMA) que tenía un contenido de PMMA de 20% en masa, una relación de masas de acrilato

de *n*-butilo/acrilato de 2-etilhexilo de 50/50, un peso molecular medio ponderal de 80.000, y una distribución de pesos moleculares (peso molecular medio ponderal/peso molecular medio numérico) de 1,14.

(12) Copolímero de bloques acrílico

- 5 Como se muestra en la siguiente Tabla 5, se usó un copolímero de tribloques de bloque polimérico de metacrilato de metilo (PMMA)- bloque polimérico de acrilato de *n*-butilo (PnBA)-bloque polimérico de metacrilato de metilo (PMMA) que tenía un contenido de PMMA de 20% en masa, un Mw de 160.000, y una distribución de pesos moleculares de 1,18.

Los detalles de los copolímeros de bloques acrílicos (b-1) se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Adhesivo acrílico sensible a la presión: copolímero de bloques acrílico (b-1)	(10)	(11)	(12)
Forma	Copolímero de tribloques	Copolímero de tribloques	Copolímero de tribloques
Bloque polimérico (I-1): 1 ^{er} bloque	PMMA	PMMA	PMMA
Bloque polimérico (I-2): 2 ^o bloque	PnBA	P(nBA/2EHA)	PnBA
Bloque polimérico (I-1): 3 ^{er} bloque	PMMA	PMMA	PMMA
Mw	81.000	80.000	160.000
Mw/Mn	1,15	1,14	1,20
Componentes copolimerizados en el copolímero de bloques (relación de masas)	MMA/nBA = 20/80	MMA/nBA/2EHA = 20/40/40	MMA/nBA = 20/80
Características de viscosidad de cizallamiento (η_{Ex}/η_{Ey})	1,6	1,3	35

- 10 MMA: metacrilato de metilo

nBA: acrilato de *n*-butilo

2EHA: acrilato de 2-etilhexilo

Polímero a base de poliolefina (para la capa de sustrato)

- 15 (13) "PRIME POLIPRO J715M" (nombre comercial, resina de polipropileno fabricada por Prime Polymer Co. Ltd., punto de fusión: 160°C, módulo a la tracción: 1.300 MPa)

(14) "NOVATEC HF560" (nombre comercial, resina de polietileno fabricada por Japan Polietileno Corp., punto de fusión: 134°C, módulo a la tracción: 1.050 MPa)

(15) "NOVATEC LC600A" (nombre comercial, resina de polietileno fabricada por Japan Polietileno Corp., punto de fusión: 106°C, módulo a la tracción: 120 MPa)

- 20 Tabla 6

Polímero a base de poliolefina	(13)	(14)	(15)
Tipo	PP	PE	PE
Punto de fusión (°C)	160	134	106
MFR (190°C, 2,16 kg)	-	7,0	7,0
MFR (230°C, 2,16 kg)	9,0	-	-
Módulo a la tracción a 23°C (MPa)	1.300	1.050	120

PP: resina de polipropileno

ES 2 748 111 T3

PE: resina de polietileno

Ejemplos 1 a 11 y Ejemplos Comparativos 1 a 8: producción de las composiciones poliméricas termoplásticas (16) a (34)

5 Se produjeron gránulos de composiciones poliméricas termoplásticas usando los materiales descritos en las Tablas 1 a 6 anteriores, amasando en estado fundido los materiales a 230°C en las relaciones de mezcla indicadas en la siguiente Tabla 7 usando un extrusor de doble husillo, extruyendo posteriormente los materiales, y cortando los productos.

Ejemplos 12 a 26 y Ejemplos Comparativos 9 a 16: producción de laminados compuestos de tres capas

10 Se produjeron laminados por el método descrito en la sección <8. Procesabilidad de moldeo por co-extrusión> anterior usando los gránulos de las composiciones poliméricas termoplásticas obtenidas por el método descrito anteriormente, y los copolímeros de bloques acrílicos (b-1) y los polímeros a base de poliolefina descritos en las Tablas 5 y 6. Se recogieron especímenes de los laminados así obtenidos, y se evaluó la procesabilidad de moldeo por co-extrusión, la resistencia a la deslaminación y la resistencia al pelado a 180° contra placas de resina acrílica. Los resultados se presentan en la Tabla 8 y la Tabla 9.

15

[Tabla 7]

	Ejemplo								Ejemplo Comparativo										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8
Composición de resina termoplástica	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)
(1)	35	25	10										50						
Copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1)	(2)			35		33	35	25	10	35	35	45		50	35	50			
(3)					35														
Resina acrílica (a-2)	(4)	35	25	40	35	35	33	25	40	35	35	45	50	50	35	50			
(5)							35												
Polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3)	(6)	30	50	50	30	29	30	50	50			10				50	50	100	
(7)										30									100
(8)											30								
Polímero a base de poliolefina (que no contiene grupos polares)	(13)														30				
Agente de ablandamiento (a-4)	(9)					5													

Tabla 8

		Ejemplo																
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26		
Laminado	Capa de sustrato (C)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(14)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(15)		
	Capa (A)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(19)	(19)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(19)	(19)		
	Capa adhesiva sensible a la presión (B)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(11)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(12)	(10)		
	($\eta E_a/\eta E_b$) de la composición de resina termoplástica	8	6	7	7	6	7	7	6	9	6	5	9	9	7	7		
	Valor absoluto de la diferencia entre ($\eta E_a/\eta E_b$) de la composición de resina termoplástica y ($\eta E_x/\eta E_y$) del adhesivo acrílico sensible a la presión	6	4	5	5	4	6	5	4	7	4	3	7	7	28	5		
Evaluación	Procesabilidad de co-extrusión	Surgimiento	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
		Tersura superficial	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	+	++	++
	Resistencia a la deslaminación entre la capa de sustrato (C) y la capa (A)	Retirabilidad	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	+	+	+
		Resistencia a la deslaminación entre la capa (A) y la capa adhesiva sensible a la presión (B)	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	+	+	++	++	+	+
		Resistencia al pelado a 180° contra una placa de PMMA (N/25 mm)	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
		9	9	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	7	6	6		

Tabla 9

		Ejemplo Comparativo											
		9	10	11	12	13	14	15	16				
Laminado	Capa de sustrato (C)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)
	Capa (A)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)				
	Composición de resina termoplástica	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)
	Capa adhesiva sensible a la presión (B) sensible a la presión (ηEa/ηEb) de la composición de resina termoplástica	14	22	15	9	8	7	2	4				
	Valor absoluto de la diferencia entre (ηEa/ηEb) de la composición de resina termoplástica y (ηEx/ηEy) del adhesivo acrílico sensible a la presión	12	20	13	7	6	6	0.4	2				
Evaluación	Procesabilidad de co-extrusión	Surgimiento	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
		Tersura superficial	-	-	-	++	-	-	++	++	++	++	++
	Resistencia a la deslaminación entre la capa de sustrato (C) y la capa (A)	Retirabilidad	-	-	-	++	++	++	+	+	+	+	+
		Resistencia a la deslaminación entre la capa (A) y la capa adhesiva sensible a la presión (B)	No evaluable	No evaluable	No evaluable	++	+	+	++	++	++	++	++
Resistencia al pelado a 180° contra una placa de PMMA (N/25 mm)	No evaluable	No evaluable	No evaluable	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Resistencia al pelado a 180° contra una placa de PMMA (N/25 mm)	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	No mensurable	

5 Las composiciones poliméricas termoplásticas (16) a (26) producidas en los Ejemplos 1 a 11 tuvieron viscosidades en estado fundido que fueron ventajosas para el procesamiento de co-extrusión, y los laminados de los Ejemplos 12 a 26, cada uno de los cuales incluyó una capa formada a partir de las respectivas composiciones poliméricas termoplásticas (A) entre una capa adhesiva sensible a la presión (B) y una capa de sustrato (C), tuvieron un equilibrio excelente entre la procesabilidad de moldeo por co-extrusión, la resistencia a la deslaminación y la resistencia al pelado a 180° contra una placa de resina acrílica.

10 Por otra parte, las composiciones poliméricas termoplásticas (27) a (29) producidas en los Ejemplos Comparativos 1 a 3 tuvieron una alta dependencia de la velocidad de cizallamiento, y los laminados de los Ejemplos Comparativos 9 a 11, cada uno de los cuales incluyó una capa formada a partir de las respectivas composiciones poliméricas termoplásticas, tuvieron una procesabilidad de moldeo por co-extrusión deficiente. Además, las composiciones poliméricas termoplásticas (30) a (34) producidas en los Ejemplos Comparativos 4 a 8 tuvieron una baja dependencia de la velocidad de cizallamiento, pero tuvieron una baja afinidad con los adhesivos acrílicos sensibles a la presión. En los laminados de los Ejemplos Comparativos 12 a 16, cada uno de los cuales tenía una capa formada a partir de las respectivas composiciones poliméricas termoplásticas, se produjo una deslaminación entre la capa formada a partir de una composición polimérica termoplástica y la capa adhesiva sensible a la presión que contenía un adhesivo acrílico sensible a la presión.

15 El laminado de la invención puede usarse adecuadamente como películas protectoras, bandas adhesivas sensibles a la presión, etiquetas y similares, que se usan en los campos de la óptica, la industria del automóvil, la electrónica, la medicina, la construcción, el medio ambiente, y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica termoplástica, que comprende:

un copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) que tiene un peso molecular medio numérico de 30.000 a 200.000, conteniendo el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) un bloque polimérico F que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 50.000 y que contiene una unidad estructural derivada de un monómero a base de vinilo aromático como componente principal; y un bloque polimérico G que contiene un bloque polimérico G1, que es un bloque polimérico que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 30.000 y en el que el contenido de la unidad estructural de enlace 1,4 derivada de un monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico es menos que 30% en moles, y un bloque polimérico G2, que es un bloque polimérico que tiene un peso molecular medio numérico de 25.000 a 190.000 y en el que el contenido de una unidad estructural de enlace 1,4 derivada de un monómero de dieno conjugado que constituye el bloque polimérico es 30% en moles o más, y el copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1) contiene al menos una estructura (F-g1-g2);

un polímero acrílico (a-2);

un polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3); y

un agente de ablandamiento (a-4),

en las proporciones que satisfacen las siguientes Expresiones (1) a (3):

$$0,05 \leq W_{(a-2)} / W_{(a-1)} \leq 9 \quad (1)$$

$$0,15 \leq W_{(a-3)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,9 \quad (2), \text{ y}$$

$$0 \leq W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0,5 \quad (3)$$

en donde $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ y $W_{(a-4)}$ representan los contenidos (en base a masa) del copolímero de bloques a base de vinilo aromático (a-1), el polímero acrílico (a-2), el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) y el agente de ablandamiento (a-4), respectivamente, en la composición polimérica termoplástica.

2. La composición polimérica termoplástica según la reivindicación 1, en donde la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{EB} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Eb} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C, (η_{Ea}/η_{Eb}), es 10 o menos.

3. La composición polimérica termoplástica según la reivindicación 1 o 2, en donde el monómero a base de vinilo aromático es α -metilestireno.

4. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero a base de olefina que contiene grupos polares (a-3) es al menos uno seleccionado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-éster de ácido (met)acrílico, y un copolímero de etileno-ácido (met)acrílico.

5. Un laminado que comprende:

una capa (A) formada a partir de la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

una capa adhesiva sensible a la presión (B) que contiene un adhesivo acrílico sensible a la presión; y

una capa de sustrato (C) que contiene un polímero a base de poliolefina,

teniendo el laminado estas capas laminadas en el orden de (B)-(A)-(C).

6. El laminado según la reivindicación 5, en donde el adhesivo acrílico sensible a la presión contiene un copolímero de bloques acrílico (b-1) que tiene al menos un bloque polimérico (l-1) compuesto de una unidad estructural derivada de un éster de ácido metacrílico; y al menos un bloque polimérico (l-2) compuesto de una unidad estructural derivada de un éster de ácido acrílico.

7. El laminado según la reivindicación 6, en donde el contenido del bloque polimérico (l-1) en el copolímero de bloques acrílico (b-1) es 5% en masa a 50% en masa.

8. El laminado según la reivindicación 6 o 7, en donde la unidad estructural derivada de un éster de ácido acrílico que constituye el bloque polimérico (l-2) deriva de un éster de ácido acrílico (i-1) representado por la fórmula: $CH_2=CH-COOR^1$ (P) (en donde R^1 representa un grupo orgánico que tiene 4 a 6 átomos de carbono) y un éster de ácido acrílico (i-2) representado por la fórmula: $CH_2=CH-COOR^2$ (Q) (en donde R^2 representa un grupo orgánico que tiene 7 a 12 átomos de carbono), y la relación de masas del éster de ácido acrílico (i-1) y el éster de ácido acrílico (i-2), $[(i-1)/(i-2)]$,

es 90/10 a 10/90.

- 5 9. El laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde la relación entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ex} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Ey} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C, (η_{Ex}/η_{Ey}), del adhesivo acrílico sensible a la presión es 25 o menos.
- 10 10. El laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde el valor absoluto de la diferencia entre la relación (η_{Ea}/η_{Eb}) entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ea} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Eb} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C de la composición polimérica termoplástica; y la relación (η_{Ex}/η_{Ey}) entre la viscosidad de cizallamiento η_{Ex} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 1 (1/s) medida a 210°C y la viscosidad de cizallamiento η_{Ey} (Pa·s) a una velocidad de cizallamiento 100 (1/s) medida a 210°C del adhesivo acrílico sensible a la presión, es 10 o menos.
- 15 11. El laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en donde el polímero a base de poliolefina que constituye la capa de sustrato (C) es un polímero a base de polipropileno.
12. El laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en donde las capas de (A) a (C) se han laminado según un método de procesamiento de moldeo por co-extrusión.
13. Una película protectora que comprende el laminado según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12.