



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0821239-2 B1**

**(22) Data do Depósito:** 15/12/2008

**(45) Data de Concessão:** 05/06/2018



\* B R P I 0 8 2 1 2 3 9 B 1 \*

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO ADESIVA RETICULÁVEL POR AQUECIMENTO

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/48; C08G 18/10; C08G 18/75; C08L 75/04; C09J 7/35; C09J 175/08; C08G 18/71; C08L 25/00

**(52) CPC:** C08G 18/4866, C08G 18/10, C08G 18/4825, C08G 18/755, C08L 75/04, C09J 7/35, C09J 175/08, C08G 18/718, C08L 25/00, C08G 2170/20, C08G 2170/40, C08L 2666/06, C08L 2666/26, C09J 2203/334, C09J 2425/005, C09J 2467/006, C09J 2475/00, C09J 2475/005

**(30) Prioridade Unionista:** 21/12/2007 FR 07 09027

**(73) Titular(es):** BOSTIK S.A.

**(72) Inventor(es):** DAVID GOUBARD; SYLWIA POIVET

**COMPOSIÇÃO ADESIVA RETICULÁVEL POR AQUECIMENTO**

A presente invenção tem por objeto uma composição adesiva reticulável por aquecimento, e um suporte autoadesivo revestido de um adesivo sensível à pressão consistindo na referida composição reticulada. O referido suporte autoadesivo é útil para a fabricação de etiquetas e/ou fitas autoadesivas e possui vantajosamente um poder adesivo que pode ser mantido em um largo domínio de temperatura.

Os adesivos sensíveis à pressão (igualmente designados colas autoadesivas ou ainda, em inglês, "Pressure Sensitive Adhesives" ou PSA) são substâncias conferindo ao suporte que é revestido um poder colante imediato em temperatura ambiente (frequentemente designado sob o termo de "tack"), o qual permite sua adesão instantânea a um substrato sob o efeito de uma pressão ligeira e curta. Os PSA são largamente utilizados para a fabricação de etiquetas autoadesivos que são fixadas sobre artigos para apresentação de informações (tais como código de barra, denominação, preço) e/ou para fins decorativos. Os PSA são igualmente aplicados para a fabricação de fitas autoadesivas de utilizações variadas. Pode-se citar, por exemplo, além da fita adesiva transparente largamente utilizada na vida diária: a formação e montagem de embalagens de papelão; a proteção de superfícies para os trabalhos de pintura na construção; a manutenção de cabos elétricos na indústria dos transportes; a colagem de carpetes por fitas adesivas dupla face.

Com o propósito da fabricação de etiquetas e/ou fitas autoadesivas, os PSA são frequentemente aplicados por processos de revestimento contínuo sobre a totalidade da

superfície de uma camada suporte (se for caso imprimível) de grandes dimensões, em razão de uma quantidade (geralmente expressa em g/m<sup>2</sup>) e designada a seguir pelo termo de "gramagem". A camada suporte é constituída de papel ou filme  
5 de um material polimérico com uma ou várias camadas. A camada de adesivo que recobre a camada suporte pode ser recoberta de uma camada antiaderente protetora (frequentemente designada pela denominação inglesa de "release liner"), por exemplo, constituída de um filme siliconado. O sistema  
10 multicamada obtido é geralmente condicionado por enrolamento sob a forma de largas bobinas tendo até 2 m de largura e 1 m de diâmetro, que podem ser armazenadas e transportadas.

Estes sistemas multicamadas podem ser posteriormente convertidos em etiquetas autoadesivas aplicáveis pelo  
15 usuário final, através de processos de transformação que incluem a impressão dos elementos informativos e/ou decorativos desejados sobre a face imprimível da camada suporte, em seguida o corte ao formato e dimensões desejadas. A camada antiaderente protetora pode ser facilmente retirada  
20 sem modificação da camada de adesivo que continua fixada sobre a camada suporte. Após separação de sua camada antiaderente protetora, a etiqueta é aplicada sobre o artigo a ser revestido seja manualmente, seja com a ajuda de etiquetadoras sobre cadeias automatizadas de  
25 condicionamento.

Estes sistemas multicamadas podem ser igualmente transformados em fitas autoadesivas por corte e condicionamento em rolos de largura e de comprimento determinados.

30 Os PSA permitem, devido a sua aderência elevada em

temperatura ambiente, uma colocação ou união rápida da etiqueta e/ou fita autoadesiva sobre o substrato (ou artigo) a ser revestido (por exemplo, tratando-se de etiquetas, sobre garrafas ou, tratando-se de fitas, sobre papelões de  
5 embalagem a montar), próprio à obtenção de ritmos de produção industrial importantes.

Existe um domínio de aplicação dos PSA para o qual é desejável que o poder adesivo das etiquetas e/ou fitas sobre o substrato seja igualmente mantido quando a junta de cola  
10 assegurando a fixação é exposta (do mesmo modo, por conseguinte, que o artigo revestido da etiqueta e/ou fita) a uma temperatura suscetível variar em um largo domínio. Pode-se citar, a título de exemplo, a colocação de etiquetas sobre certos elementos dos automóveis (ou outros veículos)  
15 situados perto do motor, ou sobre embalagens concebidas para receber durante seu condicionamento um líquido quente, ou ainda sobre artigos (tais como os pneumáticos) que são etiquetados à quente na saída das cadeias de fabricação. Pode-se igualmente citar a aplicação fitas autoadesivas para  
20 a montagem de peças para as quais um bom comportamento térmico é um necessário como no caso, por exemplo, do forramento interno dos aviões ou outros veículos.

Os PSA frequentemente utilizados para este domínio de aplicação compreendem polímeros (ou copolímeros) do tipo  
25 acrilato de massa molar muito elevada. Estes se apresentam sob a forma de emulsão aquosa, ou de solução orgânica. No entanto, o revestimento de tais PSA sobre uma camada suporte é complicado no plano industrial, pelo fato que é necessário prever seja uma etapa suplementar de secagem da emulsão, ou  
30 instalações específicas considerando os problemas de higiene

e de segurança industrial ligados à evaporação do solvente orgânico. Nos 2 casos, os inconvenientes ligados ao odor desagradável dos acrílicos devem igualmente ser considerados.

5           Conhece-se os PSA que não compreendem solvente nem água. Assim, os adesivos termofundíveis sensíveis à pressão (igualmente designados em inglês Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive ou HMPSA) são substâncias sólidas em temperatura ambiente, que são depositadas (ou impregnadas) sobre o  
10 suporte ao estado fundido, e asseguram a este último após resfriamento uma aderência e um poder adesivo importantes sobre diversos substratos. Contudo, as composições correspondentes compreendem geralmente um polímero termoplástico, de modo que a junta de cola assegurando a  
15 fixação do suporte ao substrato não apresenta em temperatura elevada toda a coesão necessária para o domínio de aplicação visado previamente.

A patente US 6486229 descreve uma composição adesiva termofundível reticulável ao UV compreendendo uma resina  
20 taquificante , um fotoiniciador e um copolímero multibloco radial estireno-butadieno, cujo bloco butadieno tem um teor elevado em grupo vinil pendente. Esta composição é revestida ao estado não reticulado sobre uma camada suporte, em seguida reticulada por exposição a uma radiação ultravioleta. O  
25 suporte autoadesivo assim obtido convém particularmente para as aplicações das fitas e etiquetas para as quais uma boa coesão com temperatura elevada é necessária. O pedido internacional WO 2004/011559 descreve uma composição acrílica suscetível de ser revestida compreendendo um  
30 copolímero acrílico, um fotoiniciador e um (met)acrilato

multifuncional. Esta composição pode igualmente ser reticulada por exposição a uma radiação ultravioleta para dar um PSA de grande desempenho.

Estas técnicas de obtenção de PSA apresentam contudo  
5 inconvenientes que decorrem dos problemas de higiene industrial ligados às lâmpadas UV e custos associados à baixa duração de vida destas. Além disso, no caso de suportes autoadesivos com alta gramagem em PSA, por exemplo, uma gramagem superior à 70 g/m<sup>2</sup>, é difícil assegurar a manutenção  
10 do poder adesivo em um largo domínio de temperatura, e especificamente em temperatura elevada.

O pedido de patente EP 0106330 descreve uma composição que oferece especificamente boas propriedades de aderência e resistência ao calor, e que compreende uma resina  
15 taquificante e poliéter ao grupo terminal hidrolisável silil. Este pedido descreve igualmente a produção de um produto adesivo sensível à pressão por depósito sobre um suporte da referida composição na qual foi incorporado um catalisador, em seguida reticulação a uma temperatura  
20 variando entre a temperatura ambiente e 150°C. O pedido de patente CA 2554743 ensina uma composição que compreende uma resina taquificante, um catalisador e um polímero oxialquileno contendo de 0,3 a 0,7 equivalente do grupo silil hidrolisável em cada molécula de massa molar compreendida  
25 entre 15.000 e 100.000. A referida composição é aplicada sobre um suporte por meio de um impregnador e reticulada a quente para dar um produto autoadesivo.

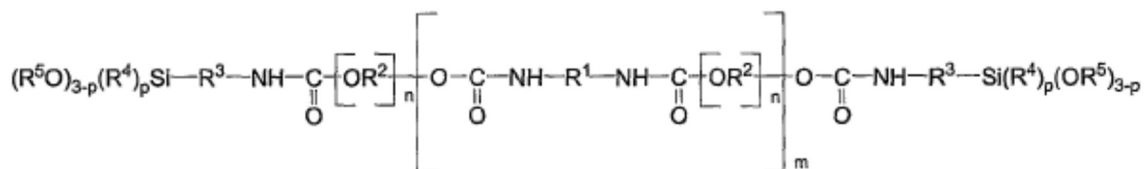
Os produtos autoadesivos descritos por estes 2 últimos pedidos apresentam contudo o inconveniente que a manutenção  
30 da temperatura de seu poder adesivo sobre um substrato é

insuficiente para gramagens elevadas.

A presente invenção tem por objetivo fornecer uma composição adesiva reticulável por aquecimento que conduz após revestimento sobre um suporte em seguida reticulação, a um adesivo sensível à pressão possuindo propriedades melhoradas o poder adesivo e de aderência. Outro objetivo da invenção é que a junta de cola assegurando a fixação do suporte autoadesivo assim obtido sobre um substrato, guarde a coesão requerida sobre um largo domínio de temperatura, incluindo para gramagens elevados em PSA.

A presente invenção tem portanto, por objeto em primeiro lugar uma composição adesiva reticulável por aquecimento compreendendo:

- de 20 a 85% de um poliuretano compreendendo 2 grupos terminais do tipo alcóxisilano hidrolisáveis e tendo por fórmula (I):



na qual:

- R<sup>1</sup> representa um radical divalente de hidrocarboneto compreendendo de 5 a 15 átomos de carbono que pode ser aromático ou alifático, linear, ramificado ou cíclico;

- R<sup>2</sup> representa um radical divalente de alquilenos linear ou ramificado compreendendo de 1 a 4 átomos de carbono;

- R<sup>3</sup> representa um radical divalente alquilenos linear compreendendo de 1 a 3 átomos de carbono;

- R<sup>4</sup> e R<sup>5</sup>, idênticos ou diferentes, representam cada um radical alquila linear ou ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, com a possibilidade quando há vários radicais R<sup>4</sup>

(ou R<sup>5</sup>) que estes sejam idênticos ou diferentes;

- n é um número inteiro, tal como a massa molar média em número de bloco poliéter de fórmula  $-[OR^2]_n$  é compreendido entre 300 Da e 30 kDa;

5 - m é um número inteiro tal que a massa molar média em número do polímero de fórmula (I) é compreendida entre 600 Da e 60 kDa;

- p é um número inteiro igual a 0,1 ou 2;

- de 15 a 80% de uma resina taquificante compatível, de  
10 massa molar média em número compreendida entre 200 Da e 5 kDa, e escolhida entre as resinas suscetíveis de serem obtidas:

- (i) por polimerização de hidrocarbonetos terpênicos e de fenóis, na presença de catalisadores de Friedel-Crafts,  
15 ou

- (ii) por polimerização de alfa-metil estireno, e eventualmente por reação com fenóis; e

- de 0,01 a 3% de um catalisador de reticulação.

No presente texto e na ausência de indicação contrária:

20 - as quantidades expressas sob forma de porcentagem correspondem às porcentagens peso/peso;

- os radicais R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup>, bem como os inteiros n, m e p conservam nas diferentes fórmulas químicas o mesmo significado que o definido acima;

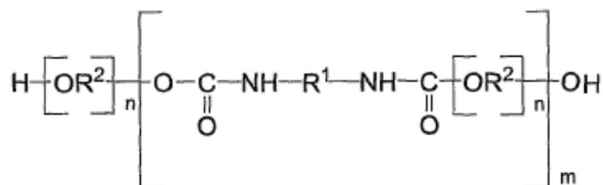
25 - as massas molares médias em número e peso são expressas em Dalton (Da) e determinadas por cromatografia por permeação de gel, a coluna sendo calibrada com padrões de Polietileno Glicol (PEG).

30 O polímero de fórmula (I) compreendido na composição de acordo com a invenção pode ser obtido de acordo com o

processo seguinte.

Em uma primeira etapa, prepara-se um poliuretano compreendendo 2 grupos terminais hidroxilas e tendo por fórmula (II):

5

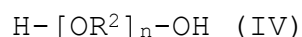


fazendo reagir um mol de diisocianato de fórmula (III):



10

com cerca de dois mols de poliéter diol de fórmula (IV):

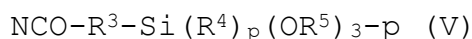


que corresponde a uma razão de várias funções NCO/OH igual a cerca de 0,5.

A reação se efetua a uma temperatura compreendida entre 15 60 e 90°C, durante um tempo de cerca de 2 a 8 horas, e eventualmente na presença de um catalisador.

O poliuretano de fórmula (II) está em uma segunda etapa convertido em poliuretano de fórmula (I) por uma reação de sililação com um isocianatosilano de fórmula (V):

20



com razão de cerca de um mol de poliuretano de fórmula (II) para 2 mols do composto de fórmula (V).

Os poliéteres dióis de fórmula (IV) estão largamente disponíveis comercialmente, e os isocianatosilanos de 25 fórmula (V) estão igualmente. Pode-se citar a título de exemplo o gama-isocianato-n-propil-trimetóxisilano que está disponível sob a denominação Geniosil® GF 40 ou ainda o alfa-isocianato-n-metil-metildimetóxisilano que está disponível sob a denominação comercial Geniosil® XL 42, todos os dois 30 da sociedade Wacker.

Estas 2 etapas de sínteses são conduzidas em condições anidras, de maneira a evitar a hidrólise dos grupos alcóxisilanos. Um domínio de temperatura típico para a aplicação destas reações é de 30° a 120°C e mais particularmente 60 a 90°C. Uma ligeira variação em relação às estequiometrias dadas previamente pode ser prevista sem inconveniente, com a condição contudo de não exceder 10% na primeira etapa (síntese do poliuretano de fórmula II) e 2% na segunda etapa (síntese do poliuretano de fórmula I).

É feito referência à patente europeia EP 0.931.800 para mais detalhes relativos à preparação do poliuretano de fórmula (I) com grupos terminais do tipo alcóxisilano.

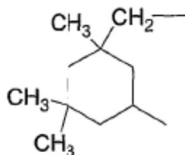
A massa molar média em número de poliuretano de fórmula (I) é compreendida entre 600 Da e 60 kDa, o que corresponde a um valor de  $n$  que varia de cerca de 1 a 10.

De acordo com uma alternativa preferida da composição de acordo com a invenção, o poliuretano de fórmula (I) é tal que sua massa molar média em número é compreendida entre 4 e 50 kDa (o que corresponde sensivelmente a um valor de  $n$  variando de 1 a 4), e a massa molar média em número de bloco poliéter de fórmula  $-[OR^2]_n$  é compreendida entre 2 e 25 kDa.

De acordo com outra variante preferida, feita eventualmente em combinação com a precedente, o poliuretano de fórmula (I) é tal que:

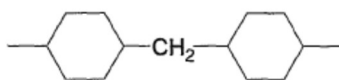
-  $R^1$  é escolhido entre um dos radicais divalentes seguintes cujas fórmulas abaixo indicam 2 valências livres:

a) o radical divalente derivado da isoforona:



30

- b)



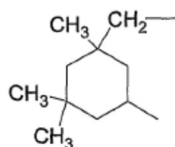
- c)

5

- 10 e)  $-(\text{CH}_2)_6-$  (ou radical hexametileno);
- $\text{R}^2$  é o radical divalente etileno e/ou isopropileno;
  - $\text{R}^3$  é o radical divalente metileno e/ou n-propileno;
  - $\text{R}^4$  e  $\text{R}^5$  representam cada um o radical metil ou etil.

De acordo com uma variante mais particularmente  
 15 preferida da composição de acordo com a invenção, o  
 poliuretano de fórmula (I) é tal que:

- $\text{R}^1$  é o radical divalente de fórmula:



20

derivando da isoforona; e

- $\text{R}^2$  é o radical divalente isopropileno;
- $\text{R}^3$  é o radical divalente n-propileno;
- o grupo  $-\text{Si}(\text{R}^4)_p(\text{OR}^5)_{3-p}$  é o radical trimetóxisilil.

25 De acordo com uma variante igualmente vantajosa do PSA  
 de acordo com a invenção, o poliuretano de fórmula (I) tem  
 um índice de polimolecularidade compreendido entre 1,1 e  
 2,0. O índice de polimolecularidade é a razão da massa  
 molecular média em peso para massa molecular média em número.

30 Tal poliuretano pode ser preparado a partir de poliéter diol

de fórmula (IV) tendo o mesmo um índice de polimolecularidade compreendido entre 1 e 1,6. Tal poliéter pode ser obtido, de maneira conhecida, por polimerização do óxido de alquilenos correspondendo na presença de um catalisador à base de um duplo complexo metal-cianureto.

Quando  $R^2$  é o radical isopropileno, o poliuretano de fórmula (I) tem vantajosamente um índice de polimolecularidade compreendido entre 1,3 e 1,6. Tal poliuretano pode ser preparado a partir de um poli(isopropóxi) diol (ainda designado polipropileno glicol ou polióxiiisopropileno diol) cujo índice de polimolecularidade pode variar de 1 a 1,4. De tais polipropileno glicóis estão comercialmente disponíveis. Pode-se citar a título de exemplos os polipropilenos glicóis tendo um índice de polimolecularidade de cerca de 1,1 que estão disponíveis sob a marca ACCLAIM® da sociedade Bayer, tais como ACCLAIM®8200 tendo por massa molar média em número cerca de 8250 Da, ACCLAIM®12200 de massa molar média em número 11225 Da e o ACCLAIM® 18200 de massa molar média em número 18100 Da.

Com relação às resinas taquificantes que podem ser compreendidas na composição de acordo com a invenção, propõe-se designar pelos termos "resina taquificante compatível" uma resina taquificante que, quando é misturada nas proporções 50%/50% com o polímero de fórmula (I), dá uma mistura substancialmente homogênea. Tais resinas estão comercialmente disponíveis e entre as susceptíveis de serem obtidas pelos processos (i) e (ii) definidos acima, pode-se citar os produtos seguintes:

- processo (i): Dertophene® 1510 disponível da sociedade

DRT possuindo uma massa molar Mn de cerca de 870 Da; Dertophene® H150 disponível da mesma sociedade de massa molar Mn igual à cerca de 630 Da; Sylvarez® TP 95 disponível da sociedade Arizona Chemical tendo uma massa molar Mn de cerca  
5 de 1200 Da;

- processo (ii): Norsolene® W100 disponível da sociedade Cray Valley, que é obtido por polimerização de alfa-metil estireno sem ação de fenóis, com uma massa molar em número de 900 Da; Sylvarez® 510 que está igualmente  
10 disponível da sociedade Arizona Chemical com uma massa molar Mn de cerca de 1740 Da, cujo processo de obtenção compreende a ação de fenóis.

Em conformidade com uma variante preferida da composição adesiva reticulável à quente de acordo com a  
15 invenção, as resinas taquificantes aplicadas são suscetíveis de serem obtidas pelo processo (i) tal como foi definido acima.

O catalisador de reticulação utilizável na composição de acordo com a invenção pode ser todo catalisador conhecido  
20 pelo homem do ofício para a condensação de silanol. Pode-se citar como exemplos de tais catalisadores dos derivados orgânicos do titânio como o acétacetil acetato de titânio (disponível comercialmente sob a denominação TYZOR® AA75 da sociedade DuPont), do alumínio como o quelato de alumínio  
25 (disponível comercialmente sob a denominação K-KAT® 5218 da sociedade King Industries), das aminas como o 1,8-diazobiciclo (5.4.0) undeceno-7 ou DBU

De acordo com uma variante preferida, a composição adesiva reticulável a quente compreende de 40 a 65% do  
30 poliuretano de fórmula (I) e 35 a 60% de resina taquificante.

A título opcional, a composição de acordo com a invenção pode igualmente incluir em combinação com o poliuretano com grupos terminais hidrolisáveis de fórmula (I) os polímeros termoplásticos frequentemente utilizados na preparação dos  
5 HMPSA, tais como Etileno Vinil Acetato (EVA) ou os copolímeros blocos estirênicos.

A composição adesiva reticulável a quente de acordo com a invenção pode igualmente compreender além de uma resina taquificante suscetível de ser obtida pelo processo (i) ou  
10 (ii) outras resinas taquificantes de massa molar média em número compreendido entre 200 e 5000 Da que podem igualmente ser incorporadas isoladamente ou em mistura. Pode-se citar entre as resinas possíveis:

- (iii) os colofônias de origem natural ou modificadas,  
15 tais como, por exemplo, a colofônia extraída da borracha de pinhos, a colofônia de madeiras extraída das raízes da árvore e seus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados ou esterificados pelos monoálcoois ou polióis como o glicerol;

- (iv) as resinas obtidas por hidrogenação,  
20 polimerização ou copolimerização (com um hidrocarboneto aromático) de misturas de hidrocarbonetos alifáticos insaturados tendo cerca de 5,9 ou 10 átomos de carbono procedentes de cortes petroleiros;

- (V) as resinas terpênicas resultando geralmente da  
25 polimerização de hidrocarbonetos terpênicos como, por exemplo, mono-terpeno (ou pineno) na presença de catalisadores de Friedel-Crafts;

- (vi) os copolímeros à base de terpenos naturais, por exemplo, estireno/terpeno, o alfa-metil estireno/terpeno e  
30 o vinil tolueno/terpeno;

- (vii) as resinas acrílicas.

O teor de tais resinas na composição de acordo com a invenção não deveria contudo exceder 40% do peso total de resinas taquificantes presentes na composição.

5 A composição adesiva reticulável quente de acordo com a invenção pode além disso, compreender até 3% de um derivado alcóxisilano hidrolisável, tanto quanto um agente dessecante, e preferivelmente um derivado de trimetóxisilano. Tal agente prolonga vantajosamente a  
10 duração de conservação da composição de acordo com a invenção durante o armazenamento e o transporte, antes da sua utilização. Pode citar, por exemplo, o gama-metacrilóxi-propil-trimetóxisilano disponível sob a denominação comercial SILQUEST® A-174 da sociedade US  
15 Momentive Performance Materials Inc.

A composição de acordo com a invenção pode também incluir um plastificante, tal como um ftalato ou um benzoato, um óleo parafínico e naftênico (como o Primol®352 da sociedade ESSO) ou ainda uma cera de um homopolímero de  
20 polietileno (como o AC 617 de Honeywell), ou uma cera de um copolímero de polietileno e de acetato de vinila, ou ainda dos pigmentos, os corantes ou as despesas.

Por último, uma quantidade de 0,1 a 2% de um ou vários estabilizantes (ou antioxidantes) é preferivelmente incluído  
25 na composição de acordo com a invenção. Estes compostos são introduzidos para proteger a composição de uma degradação resultando de uma reação com o oxigênio que é suscetível de se formar por ação do calor ou luz. Estes compostos podem incluir os antioxidante primários que prendem os radicais  
30 livres e são especificamente fenóis substituídos como

Irganox® 1076 de CIBA. Os antioxidante primários podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com outros antioxidantes secundários ou estabilizantes de UV.

A composição adesiva reticulável a quente de acordo com  
5 a invenção pode ser preparada por um processo compreendendo:

- uma etapa de mistura ao abrigo do ar, de preferência sob atmosfera inerte, do polímero de fórmula (I) com a ou as resinas taquificantes, a uma temperatura compreendida entre 50 e 170°C, de preferência entre 100 e 170°C, em seguida:

10 - uma etapa de resfriamento da referida mistura a uma temperatura indo de 50 a 90°C e vantajosamente de cerca de 70°C, em seguida

- uma etapa de incorporação na referida mistura do catalisador e, se for caso, o agente dessecante e os outros  
15 componentes opcionais.

A presente invenção tem igualmente por objeto um suporte autoadesivo suscetível de ser obtido pelo processo compreendendo:

- (a) pré-aquecer a uma temperatura compreendida entre  
20 50 e 130°C da composição adesiva tal como foi definida previamente, em seguida

- (b) seu revestimento sobre uma camada suporte, em seguida

- (c) sua reticulação, por aquecimento do suporte assim  
25 reveste a uma temperatura compreendida entre 50 e 150°C.

A etapa (b) de revestimento da camada suporte é realizada através de dispositivos de revestimento conhecidos, como por exemplo, um orifício com lábio ou do tipo cortina, ou ainda rolo. Utiliza uma gramagem de  
30 composição adesiva indo de 3 a 500 g/m<sup>2</sup>, de preferência de

10 a 250 g/m<sup>2</sup>. O material utilizável para a camada suporte é, por exemplo, do papel ou um filme de um material polimérico com uma ou várias camadas.

O tempo necessário para a reticulação da etapa (C) pode 5 variar em largos limites, por exemplo, entre 1 segundo e 10 minutos.

Esta etapa de reticulação térmica tem por efeito a criação entre as cadeias poliméricas do poliuretano de fórmula (I) e sob a ação da umidade atmosférica de ligações 10 do tipo siloxano que conduzem à formação de uma rede polimérica tridimensional. A composição adesiva assim reticulada é um adesivo sensível à pressão que confere à camada suporte que é revestida o poder adesivo e o aderência desejáveis.

15 Assim, um suporte de PoliEtilenoTereftalato (PET) revestido em razão de uma gramagem de 20 g/m<sup>2</sup> apresenta uma adesão permanente sobre um substrato de aço inoxidável correspondendo a um poder adesivo (medido pelo teste de pelagem a 180° sobre aço inoxidável descrito a seguir) 20 vantajosamente compreendido entre 1 e 15 N/cm, de preferência entre 2 e 10 N/cm. A aderência deste mesmo suporte em temperatura ambiente (medida pelo teste de adesão instantânea do anel descrita a seguir) é vantajosamente compreendida entre 0,5 e 8, de preferência entre 2 e 6 N/cm<sup>2</sup>.

25 Do mesmo modo, um suporte de PoliEtilenoTereftalato (PET) revestido em razão de uma gramagem de 200 g/m<sup>2</sup> apresenta uma adesão permanente sobre um substrato de aço inoxidável correspondente a um poder adesivo vantajosamente compreendido entre 1 e 50 N/cm, de preferência entre 5 e 30 30 N/cm. A aderência deste mesmo suporte em temperatura ambiente

é vantajosamente compreendida entre 1 e 30 N/cm<sup>2</sup>, de preferência entre 4 e 15 N/cm<sup>2</sup>.

Por último, a junta de cola formada após aplicação sobre um substrato da camada suporte revestida da composição  
5 reticulada assegura a fixação da referida camada suporte em um domínio de temperatura indo de -60°C a +200°C.

O suporte autoadesivo de acordo com a invenção pode igualmente compreender uma camada antiaderente protetora recobrando a camada de PSA, a referida camada protetora sendo  
10 simplesmente colada.

A presente invenção refere-se igualmente à utilização do suporte autoadesivo definido previamente para a fabricação de etiquetas e/ou fitas autoadesivas.

A gramagem de composição adesiva reticulável a quente  
15 necessária para a fabricação de etiquetas autoadesivas pode ir de 10 para 100 g/m<sup>2</sup>, de preferência de 20 a 50 g/m<sup>2</sup>. O necessário para a fabricação de fitas autoadesivas pode variar em um domínio muito mais largo indo de 3 a 500 g/m<sup>2</sup>, de preferência de 15 a 250 g/m<sup>2</sup>.

20 Os exemplos seguintes são dados a título meramente ilustrativo da invenção e não poderiam ser interpretados para limitar o alcance.

Os exemplos A a C ilustram a preparação de poliuretanos de fórmula (I) na qual os 2 grupos terminais do tipo alcóxisilano são constituídos pelo radical trimetóxisilil,  
25 R<sup>2</sup> é o radical isopropileno e R<sup>3</sup> é o radical n-propileno.

Exemplo A: preparação do poliuretano A de fórmula (I) no qual o bloco poliéter de fórmula -[OR<sup>2</sup>]<sup>n</sup>- tem uma massa molar de cerca de 8250 Da.

30 Em um reator de vidro são introduzidos:

- 961,2 g (0,1165 mol) do poli(isopropóxi) diol ACCLAIM®  
8200,

- 12,99 g (0,0582 mol) de isoforona diisocianato (IPDI),  
o que corresponde a uma razão de números de funções NCO/OH  
5 igual a 0,5; e:

- 120 ppm de um catalisador do tipo neodecanoato de  
bismuto e de zinco (disponível comercialmente da sociedade  
Borchers, sob a denominação Borchí Kat VP 0244).

Esta mistura é mantida sob agitação constante a 85 °C  
10 e sob nitrogênio durante 3 horas, até a reação completa das  
funções NCO do IPDI.

Ao poliuretano com terminações hidroxilas assim obtido  
são em seguida acrescentados 24,6 g (0,1165 mol) de gama-  
isocianato-n-propil-trimetóxisilano e a mistura é mantida em  
15 85°C até desaparecimento total das funções NCO.

O poliuretano A obtido tem uma viscosidade de 55 Pa.s  
(medido pelo viscosímetro Brookfield a 23 °C, com uma agulha  
7 tornando com razão de 20 rpm), uma massa molar média em  
número de cerca de 20 kDa e um índice de polimolecularidade  
20 de cerca de 1,3.

Exemplo B: preparação do poliuretano B de fórmula (I)  
na qual o bloco poliéter de fórmula  $-[OR^2]_n-$  tem uma massa  
molar de cerca de 11225 Da:

Repete-se o exemplo A introduzindo no reator de vidro  
25 1100 g (0,098 mol) do poli(isopropóxi) diol ACCLAIM® 12200  
e 10,9 g (0,049 mol) de IPDI, o que corresponde igualmente  
a uma razão dos números de funções NCO/OH igual a 0,5, e  
acrescentando ao poliuretano com terminações hidroxilas  
obtido 20,7 g (0,098 mol) do gama-isocianato-n-propil-  
30 trimetóxisilano.

O poliuretano B obtido tem uma viscosidade de 185 Pa.s (medido nas mesmas condições), uma massa molar média em número de cerca de 30 kDa e um índice de polimolecularidade de cerca de 1,4.

5 Exemplo C: preparação do poliuretano C de fórmula (I) na qual o bloco poliéter de fórmula  $-[OR^2]_n$  tem uma massa molar de cerca de 18100 Da:

Repete-se o exemplo A introduzindo no reator de vidro 1220 g (0,0685 mol) do poli(isopropóxi) diol ACCLAIM® 18200  
10 e 7,03 g (0,0342 mol) de IPDI, o que corresponde igualmente a um razão dos números de funções NCO/OH igual a 0,5, e acrescentando ao poliuretano as terminações hidroxilas obtidas 14,45 g (0,0685 mol) do gama isocianato-n-propil-trimetóxisilano.

15 O poliuretano C obtido tem uma viscosidade de 390 Pa.s (medida nas mesmas condições), uma massa molar média em número de cerca de 40 kDa e um índice de polimolecularidade de cerca de 1,5.

Exemplo 1:

20 1) Preparação de uma composição adesiva reticulável por aquecimento à base de poliuretano A:

A composição figurando na tabela seguinte é preparada introduzindo primeiramente a resina taquificante (Dertophene® 1510) em um reator de vidro no vácuo e aquecido  
25 a cerca de 160°C. Em seguida, uma vez a resina bem fundida, o poliuretano A é acrescentado. A mistura é agitada sob vácuo durante 15 minutos, em seguida resfriada a 70°C. O agente dessecante (SILQUEST® A 174) e o catalisador (K-KAT® 5218) são então introduzidos. A mistura é mantida sob vácuo e sob  
30 agitação durante 10 minutos suplementares.

A viscosidade da mistura é determinada a 100°C, por meio de viscosímetro do tipo Brookfield (equipado do sistema Thermosel destinado às medidas de viscosidade com elevada temperatura) munido de uma agulha A29 rotativa a 10 rpm.

5 O resultado, expresso em Pa.s, é indicado no tabela.

2) Preparação de 2 camadas suporte PET cobertas da composição reticulada, com razão de 2 gramagens iguais a 20 e 200 g/m<sup>2</sup>:

10 Utiliza-se como camada suporte uma folha retangular de PoliEtilenoTereftalato (PET) de espessura 50 µm e de dimensões 20 cm sobre 40 cm.

Pré-aquece a composição obtida em 1) a uma temperatura próxima de 100°C e a introduz em um cartucho onde extruda-se uma corda que é depositada perto da borda da folha  
15 paralelamente a sua largura.

A composição contida nesta corda é repartida em seguida sobre a totalidade da superfície da folha, de maneira a obter uma camada uniforme e de espessura sensivelmente constante. Utiliza-se para isso uma tira de filme (igualmente designada  
20 filmografia) que é deslocada da borda da folha à borda oposta. Deposita-se assim uma camada de composição que corresponde a uma gramagem de 20 g/m<sup>2</sup>, o que representa cerca de uma espessura da ordem de 20 µm.

Repete-se a operação com uma nova camada suporte de PET  
25 de maneira a depositar sobre esta uma camada de composição correspondendo a uma gramagem de 200 g/m, o que representa cerca de uma espessura da ordem de 200 µm.

As 2 folhas de PET assim cobertas são então colocadas em estufa a 130°C durante 5 minutos para reticulação da  
30 composição.

Cada uma das 2 folhas é então colada sobre uma camada antiaderente protetora consistindo em uma folha de filme siliconada, retangular e mesmas dimensões. As 2 camadas suporte PET assim obtidas são submetidas aos testes descritos a seguir.

Teste de pelagem a 180° sobre placa de aço inoxidável:

O poder adesivo é avaliado pelo teste de pelagem (ou peel) a 180° sobre placa de aço inoxidável como descrito no processo FINAT n° 1, publicado no Manual Técnico FINAT 6ª edição, 2001. FINAT é a federação internacional dos fabricantes e transformadores de etiquetas autoadesivas. O princípio deste teste é o seguinte.

Uma amostra sob a forma de banda retangular (25 mm x 175 mm) é recortada na camada suporte PET revestida da composição reticulada obtida previamente. Este amostra é fixada sobre 2/3 de seu comprimento (após retirada a porção de camada antiaderente protetora correspondente), sobre um substrato constituído de uma placa de aço inoxidável. A montagem obtida é deixada 20 minutos em temperatura ambiente. Então é colocada em um aparelho de tração capaz, a partir da extremidade livre da banda retangular, efetuar a pelagem ou delaminação da banda sob um ângulo de 180° e com uma velocidade de separação de 300 mm por minuto. O aparelho mede a força requerida para descolar a banda nestas condições.

Os resultados correspondendo às 2 gramagens, 20 e 200 g/m<sup>2</sup>, são expressos em N/cm e indicados na tabela seguinte.

Teste de adesão instantânea (igualmente designado teste do anel):

O poder adesivo imediato ou aderência é avaliado pelo

teste de adesão instantânea dito do anel, descrito no método FINAT n° 9, cujo princípio é o seguinte.

Uma amostra sob a forma de banda retangular (25 mm x 175 mm) é recortada na camada suporte PET revestida da composição reticulada obtida previamente. Após retirada da totalidade da camada antiaderente protetora, as extremidades desta banda são unidas de maneira a formar um anel cuja camada adesiva é orientada para o exterior. As extremidades unidas são colocadas na garra móvel de um aparelho de tração capaz de impor uma velocidade de deslocamento de 300 mm/minuto de acordo com um eixo vertical com possibilidade de ida e volta. A parte inferior do anel colocado em posição vertical é de abordagem posta em contato com uma placa de vidro horizontal de 25 mm dos 30 mm sobre uma zona quadrada de cerca de 25 mm lado. A partir desta colocação em contato, o sentido de deslocamento da garra é invertido. O poder adesivo imediato é o valor máximo da força necessária para que o anel se descole completamente da placa.

Os resultados correspondendo às 2 gramagens de 20 e 200 g/m<sup>2</sup>, são expressos em N/cm<sup>2</sup> e indicados na tabela seguinte.

Tempo de resistência da junta de cola ao cisalhamento estático em 90°C:

A manutenção com temperatura elevada do poder adesivo da camada suporte PET obtida previamente é avaliada por um teste que determina o tempo de resistência da junta de cola ao cisalhamento estático em 90°C. É feita referência para este teste ao método FINAT n° 8. O princípio é o seguinte.

Uma amostra sob a forma de banda retangular (25 mm x 75 mm) é recortada em cada uma das 2 camadas suporte PET precedentes. Após a retirada da totalidade da camada

antiaderente protetora, uma porção quadrada de 25 mm do lado situado na extremidade da banda adesiva é fixada sobre uma placa de vidro.

A placa de ensaio assim obtida é introduzida, por meio de um suporte adequado, em posição sensivelmente vertical em uma estufa a 90°C, a parte não colada da banda de comprimento 50 mm situando-se debaixo da placa. Após equilíbrio térmico, a parte livre da banda é ligada a uma massa de 1 kg, o conjunto do dispositivo permanecendo sempre durante a duração do teste mantido na estufa a 90°C.

Sob efeito desta massa, a junta de cola que assegura a fixação da banda sobre a placa é submetida a uma tensão de cisalhamento. Para melhor controlar esta tensão, a placa de ensaio é colocada a fim de fazer um ângulo de 2° em relação à vertical.

Nota-se o tempo ao final do qual a banda se desprende da placa na sequência da ruptura da junta de cola sob o efeito desta tensão.

Para as 2 gramagens de 20 e 200 g/m<sup>2</sup>, este tempo é superior a 24 horas de duração do teste.

Temperatura provocando a ruptura da junta de cola ao cisalhamento estático:

A manutenção em temperatura do poder adesivo da camada suporte PET obtida previamente é avaliada a título complementar pelo teste de determinação da temperatura que provoca a ruptura da junta de cola ao cisalhamento estático. Este teste é igualmente conhecido sob sua denominação inglesa de Shear Adhesion Failure Temperatura (SAFT).

Repete-se as operações descritas no teste precedente, exceto que se utiliza uma estufa cuja temperatura inicial é

de 20°C ao mesmo tempo para o equilíbrio térmico inicial da plaque de ensaio, e igualmente para o conjunto do dispositivo com a massa de 1 kg. Esta estufa é submetida a uma elevação em temperatura programada com razão de 1,6°C por minuto.

5 Nota-se a temperatura na qual a banda se desprende da placa na sequência da ruptura da junta de cola sob efeito desta tensão.

Para as 2 gramagens de 20 e 200 g/m<sup>2</sup>, esta temperatura é superior a 180°C.

10 Exemplos 2 a 8:

Repete-se o exemplo 1 com as composições indicadas na tabela seguinte.

15 Obtém-se os mesmos resultados, tratando-se do tempo de resistência da junta de cola ao cisalhamento estático a 90°C e a temperatura provocando a ruptura da junta de cola ao cisalhamento estático.

20 Os resultados do teste de pelagem a 180° sobre placa de aço inoxidável e do teste de adesão instantânea são igualmente indicados na tabela, exceto certos valores não determinados (indicados por nd).

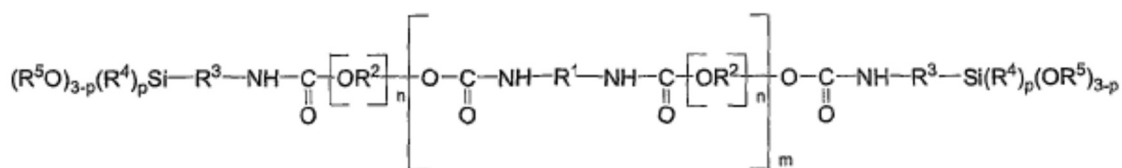
Ingrediente	Teor %							
	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8
Poliuretano A	53,7	53,7	53,7	53,7			59,3	45
Poliuretano B	-	-	-	-	53,7	-	-	-
Poliuretano C	-	-	-	-	-	53,7	-	-
Dertophene® 1510	44,7	-	-	-	44,7	44,7	-	-
Dertophene® H150	-	44,7	-	-	-	-	39,5	54,1
Sylvarez® TP95	-	-	44,7	-	-	-	-	-
Sylvarez® 510	-			44,7	-	-	-	-
K-KAT® 5218	1,1	1,1	1,1	-	-	-	1,2	0,9
TYZOR® AA75	-	-	-	1,1	1,1	1,1	-	-
SILQUEST® A-174	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-

Viscosidade a 100°C (Pa.s)		20	20	5	2	33	86	16	50	
Gramagem (g/m <sup>2</sup> )	20	Pelagem a 180° (N/cm)	9	8	4,2	2,9	nd	nd	nd	nd
		Adesão instantânea (N/cm <sup>2</sup> )	5,8	3,9	2,4	1,9	nd	nd	nd	nd
	200	Pelagem a 180° (N/cm)	18,5	16	7,2	5,4	20	26	8	26
		Adesão instantânea (N/cm <sup>2</sup> )	13	12,5	5,1	4,3	12,4	12,4	6,7	14,4

### REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva reticulável por aquecimento **caracterizada** pelo fato de que compreende:

- de 20 a 85% de um poliuretano compreendendo 2 grupos terminais do tipo alcóxisilano hidrolisáveis e tendo por fórmula (I):



em que:

- R<sup>1</sup> representa um radical divalente hidrocarboneto compreendendo de 5 a 15 átomos de carbono que pode ser aromático ou alifático, linear, ramificado ou cíclico;

- R<sup>2</sup> representa um radical divalente alquilenos linear ou ramificado compreendendo de 1 a 4 átomos de carbono;

- R<sup>3</sup> representa um radical divalente alquilenos linear compreendendo de 1 a 3 átomos de carbono;

- R<sup>4</sup> e R<sup>5</sup>, idênticos ou diferentes, representam cada um radical alquila linear ou ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, com a possibilidade quando há vários radicais R<sup>4</sup> (ou R<sup>5</sup>) que estes sejam idênticos ou diferentes;

- n é um número inteiro tal que a massa molar média em número do bloco poliéter de fórmula  $-[OR_2]_n-$  é compreendida entre 300 Da e 30 kDa;

- m é um número inteiro tal que a massa molar média em número de polímero de fórmula (I) é compreendida entre 600 Da e 60 kDa;

- p é um número inteiro igual a 0, 1 ou 2;

- de 15 a 80% de uma resina taquificante compatível, de massa molar média em número compreendida entre 200 Da e 5

kDa, e escolhida entre as resinas suscetíveis de serem obtidas:

- (i) por polimerização de hidrocarbonetos terpênicos e de fenóis, na presença de catalisadores de Friedel-Crafts,

5 ou

- (ii) por polimerização de alfa-metil estireno, e eventualmente por reação com fenóis; e

- de 0,01 a 3% de um catalisador de reticulação.

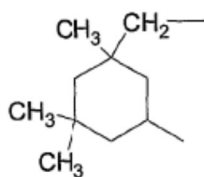
2. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o poliuretano de fórmula (I) é tal que sua massa molar média em número é compreendida entre 4 e 50 kDa e a massa molar média em número de bloco poliéter de fórmula  $-[OR_2]_n-$  é compreendida entre 2 e 25 kDa.

3. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada** pelo fato de que o poliuretano de fórmula (I) é tal que:

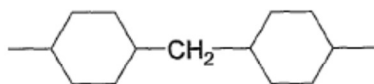
-  $R^1$  é escolhido entre um dos radicais divalentes seguintes cujas fórmulas abaixo indicam 2 valências livres:

- a) o radical divalente derivado da isoforona:

20

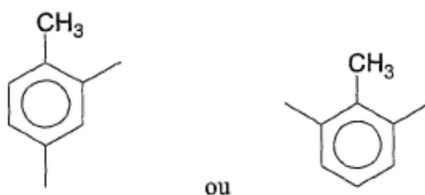


- b)

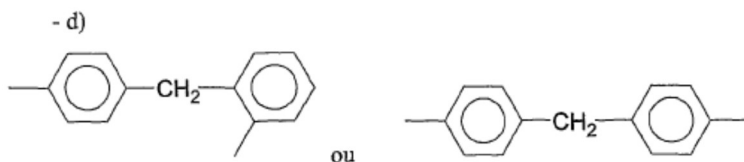


25

- c)



30



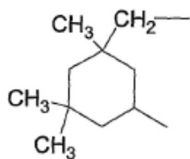
e)  $-(\text{CH}_2)_6-$  (ou radical hexametileno)

- 5
- $\text{R}^2$  é o radical divalente etileno e/ou isopropileno;
  - $\text{R}^3$  é o radical divalente metileno e/ou n-propileno;
  - $\text{R}^4$  e  $\text{R}^5$  representam cada um o radical metil ou etil.

4. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizada** pelo fato de que o poliuretano de fórmula (I) é tal que:

10

-  $\text{R}^1$  é o radical divalente derivando da isoforona de fórmula:



15

- $\text{R}^2$  é o radical divalente isopropileno;
- $\text{R}^3$  é o radical divalente n-propileno;
- o grupo  $-\text{Si}(\text{R}^4)_p(\text{OR}^5)_{3-p}$  é o radical trimetóxisilil.

5. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, **caracterizada** pelo fato de que o poliuretano de fórmula (I) na qual  $\text{R}^2$  é o radical isopropileno e tem um índice de polimolecularidade compreendido entre 1,3 e 1,6.

20

6. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, **caracterizada** pelo fato de que as resinas taquificantes aplicadas são suscetíveis de serem obtidas pelo processo (i).

25

7. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, **caracterizada** pelo fato de que compreende de 40 a 65% do poliuretano de fórmula (I)

30

e de 35 a 60% de resina taquificante.

8. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, **caracterizada** pelo fato de que compreende até 3% de um derivado alcóxisilano hidrolisável, ao mesmo tempo que agente dessecante, e de preferência um derivado de trimetóxisilano.

9. Suporte autoadesivo **caracterizado** pelo fato de ser suscetível de ser obtido pelo processo compreendendo:

- (a) pré-aquecer a uma temperatura compreendida entre 50 e 130°C a composição adesiva tal como foi definida nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, em seguida
- (b) seu revestimento sobre uma camada suporte, em seguida
- (c) sua reticulação, por aquecimento do suporte assim revestido a uma temperatura compreendida entre 50 e 150°C.

10. Utilização do suporte autoadesivo da reivindicação 9 **caracterizada** pelo fato de que é para a fabricação de etiquetas e/ou fitas autoadesivas.