



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

(21) PI 0718253-8 A2



(22) Data de Depósito: 02/11/2007
(43) Data da Publicação: 07/01/2014
(RPI 2244)

(51) *Int.Cl.*:
C09J 133/00
C09J 7/02

(54) Título: ADESIVOS ACRÍLICOS CONTENDO UM PLASTIFICANTE DE AMINA **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 22/06/2007 US 11/767.155,
06/11/2006 US 60/864.514, 06/11/2006 US 60/864.514, 22/06/2007
US 11/767.155

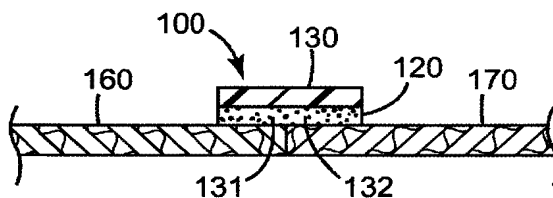
(73) Titular(es): 3M Innovative Properties Company

(72) Inventor(es): Dong-Wei Zhu , Jing-Jing Ma, Peter B. Hall

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel -Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007083460 de
02/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/058002de
15/05/2008



“ADESIVOS ACRÍLICOS CONTENDO UM PLASTIFICANTE DE AMINA”

Campo

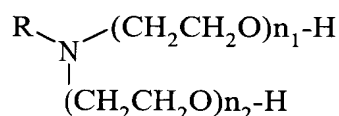
A presente descrição apresenta adesivos acrílicos contendo um plastificante de amina; particularmente, um plastificante de amina ou um plastificante de diamina contendo um segmento de amina terciária di-etoxilada.

Antecedentes da Invenção

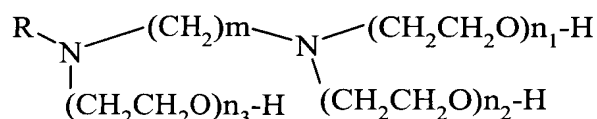
Os adesivos acrílicos são bem conhecidos para uso em uma ampla variedade de aplicações. Genericamente, um adesivo acrílico contém um polímero acrílico e qualquer entre uma variedade de aditivos opcionais. Alguns adesivos acrílicos podem ser, genericamente, adequados a uma ampla variedade de aplicações, enquanto alguns adesivos acrílicos são especificamente formulados de modo a se obter um equilíbrio desejado de propriedades, incluindo, por exemplo, propriedades de composição, processamento e finalidade. Há uma necessidade contínua em identificar as formulações adequadas de adesivo acrílico destinadas tanto a aplicações existentes como a aplicações recentemente identificadas.

Sumário

Resumidamente, em um aspecto, a presente descrição apresenta um adesivo que compreende um polímero acrílico que por sua vez compreende monômeros copolimerizados de um primeiro acrilato de alquila, um segundo acrilato de alquila, um primeiro ácido vinil carboxílico, e um plastificante que compreende um segmento de amina terciária di-etoxilada. O grupo alquila do primeiro acrilato de alquila tem pelo menos 4 átomos de carbono, e o grupo alquila do segundo acrilato de alquila tem de 1 a 3 átomos de carbono. O plastificante é selecionado do grupo que consiste em uma amina de acordo com a fórmula:



e uma diamina de acordo com a fórmula:



sendo que n_1 , n_2 , e n_3 são independentemente selecionados, n_1 e n_2 são maiores que 1, R é um grupo alquila, e m está entre 1 e 4, inclusive. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende de 30 a 70% do primeiro acrilato de alquila, de 15 a 35% do segundo acrilato de alquila, e de 15 a 35% do primeiro ácido vinil carboxílico, em peso.

Em algumas modalidades, o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila tem de 4 a 8 átomos de carbono, e, em algumas modalidades, o primeiro acrilato de alquila consiste em acrilato de butila. Em algumas modalidades, o grupo alquila do segundo acrilato de alquila

tem de 1 a 2 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o primeiro ácido vinil carboxílico consiste em ácido acrílico.

Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende adicionalmente um ou mais monômeros copolimerizados adicionais. Em algumas modalidades, pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais é selecionado do grupo que consiste em um monoéster de ácido acrílico com um álcool, um monoéster de ácido metacrílico com um álcool, acrilamida, N-vinil pirrolidona e N-vinil caprolactama. Em algumas modalidades, pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais consiste em um terceiro acrilato de alquila. Em algumas modalidades, pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais consiste em um segundo ácido vinil carboxílico.

Em algumas modalidades, n_1 e n_2 são menores que 20. Em algumas modalidades, a soma de n_1 e n_2 está entre 5 e 15, inclusive. Em algumas modalidades, R é um grupo alquila que tem de 10 a 18 átomos de carbono.

Em algumas modalidades, o adesivo compreende adicionalmente um agente de neutralização. Em algumas modalidades, o agente de neutralização compreende um hidróxido metálico alcalino, sendo que o hidróxido metálico alcalino consiste, opcionalmente, em hidróxido de potássio. Em algumas modalidades, pelo menos 10 mol por cento do primeiro ácido vinil carboxílico são neutralizados pelo agente de neutralização.

Em algumas modalidades, o adesivo compreende adicionalmente um reticulador. Em algumas modalidades, o reticulador compreende uma poliamida-epicloridrina.

Em algumas modalidades, o adesivo é dispersível em água. Em algumas modalidades, o adesivo é um adesivo sensível à pressão. Em algumas modalidades, o adesivo compreende adicionalmente fibras, sendo que as fibras compreendem, opcionalmente, um material selecionado do grupo consistindo em raiom, celulose, e combinações dos mesmos.

Em um outro aspecto, a presente descrição apresenta uma fita que compreende um suporte e uma primeira camada adesiva aderida a uma primeira superfície principal do suporte. Em algumas modalidades, a fita compreende uma segunda camada adesiva aderida a uma segunda superfície principal do suporte. Em algumas modalidades, a fita é dispersível em água.

Em ainda um outro aspecto, a presente descrição apresenta um método de emenda. Em algumas modalidades, o método de emenda compreende colocar uma fita em contato com uma primeira superfície principal de uma primeira manta, de modo que uma primeira porção da primeira camada adesiva seja ligada à primeira superfície principal da manta; e ligar uma segunda porção da primeira camada adesiva a uma primeira superfície principal de uma segunda manta. Em algumas modalidades, o método de emenda compreende colocar uma fita em contato com uma primeira superfície principal de uma

primeira manta, de modo que pelo menos uma porção da primeira camada adesiva seja ligada à primeira superfície principal da manta, e colocar pelo menos uma porção da segunda camada adesiva em contato com uma primeira superfície principal de uma segunda manta.

5 Breve descrição dos desenhos

A FIGURA 1 ilustra uma fita adesiva de dupla-face exemplificadora de acordo com algumas modalidades da presente descrição.

A FIGURA 2 ilustra uma emenda de topo exemplificadora de acordo com algumas modalidades da presente descrição.

10 A FIGURA 3 ilustra uma emenda por sobreposição exemplificadora de acordo com algumas modalidades da presente descrição.

Descrição Detalhada

15 Para uso na presente invenção, o termo “dispersível em água” significa que a composição respectiva apresenta um grau de no máximo 2 no “teste de dispersibilidade em água,” descrito mais adiante neste documento.

20 Genericamente, os adesivos acrílicos da presente descrição compreendem um polímero acrílico e um plastificante. Em algumas modalidades, os adesivos compreendem um agente de neutralização. Em algumas modalidades, os adesivos compreendem um reticulador. Em algumas modalidades, os adesivos compreendem um acentuador de pegajosidade. Em algumas modalidades, os adesivos compreendem adicionalmente componentes adicionais, como cargas, corantes, pigmentos, retardadores de chamas, agentes espumantes, e similares, que sejam bem conhecidos.

25 Em algumas modalidades, os polímeros acrílicos da presente descrição compreendem monômeros de um primeiro acrilato de alquila e um segundo acrilato de alquila copolimerizado com ácido vinil carboxílico. O grupo alquila do primeiro acrilato de alquila contém pelo menos 4 átomos de carbono, enquanto o grupo alquila do segundo acrilato de alquila contém de 1 a 3 átomos de carbono. Em algumas modalidades, um ou mais monômeros adicionais podem ser copolimerizados com os monômeros do primeiro acrilato de alquila, do segundo acrilato de alquila e do ácido vinil carboxílico.

30 Em algumas modalidades, o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila contém de 4 a 8 átomos de carbono. Genericamente, a dispersibilidade em água de um polímero acrílico pode ser inibida pela presença de grandes teores de acrilatos de alquila de peso molecular mais alto (isto é, acrilatos de alquila que tem um grupo alquila contendo 8 ou mais átomos de carbono). Em algumas modalidades, um polímero acrílico que compreende mais
35 de 80%, em peso, de um acrilato de alquila que tem um grupo alquila contendo 8 ou mais átomos de carbono pode não ser suficientemente dispersível em água. Em algumas modalidades, um polímero acrílico que compreende mais de 70%, em peso, de um acrilato

de alquila que tem um grupo alquila contendo 8 ou mais átomos de carbono pode não ser suficientemente dispersível em água.

Em algumas modalidades, o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila contém menos de 8 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila contém de 4 a 7 átomos de carbono, e, em algumas modalidades, 4 ou 5 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o primeiro acrilato de alquila consiste em acrilato de butila.

Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende de 30 a 70%, em peso, do primeiro acrilato de alquila. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende pelo menos 40%, em peso, ou mesmo pelo menos cerca de 45%, em peso, do primeiro acrilato de alquila. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende não mais que 60%, em peso, ou ainda no máximo 55%, em peso, do primeiro acrilato de alquila. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende cerca de 50%, em peso, do primeiro acrilato de alquila.

Em algumas modalidades, o grupo alquila do segundo acrilato de alquila contém de 1 a 2 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o segundo acrilato de alquila consiste em acrilato de metila. Em algumas modalidades, o segundo acrilato de alquila consiste em acrilato de etila.

Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende de 15 a 35%, em peso, do segundo acrilato de alquila. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende pelo menos 20%, em peso, do segundo acrilato de alquila. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende não mais que 30%, em peso, do segundo acrilato de alquila. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende cerca de 25%, em peso, do segundo acrilato de alquila.

Os ácidos vinil carboxílicos exemplificadores que podem ser úteis em algumas modalidades da presente descrição incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico e β -carbóxi etil acrilato. Genericamente, a dispersibilidade em água de um polímero acrílico pode ser acentuada mediante o aumento do teor de ácido vinil carboxílico. Em algumas modalidades, um polímero acrílico que compreende menos de 15%, em peso, de ácido vinil carboxílico pode não ser suficientemente dispersível em água.

Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende de 15 a 35%, em peso, de ácido vinil carboxílico. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende pelo menos 20%, em peso, de ácido vinil carboxílico. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende não mais que 30%, em peso, de ácido vinil carboxílico. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende cerca de 25%, em peso, de ácido vinil carboxílico.

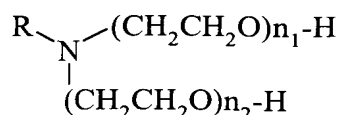
Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende adicionalmente um ou mais monômeros copolimerizados adicionais. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende não mais que 25%, em peso, de um ou mais monômeros copolimerizados adicionais. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende não mais que 20%, não mais que 15%, não mais que 10%, não mais que 5%, e, em algumas modalidades, não mais que 2%, ou mesmo não mais que 1%, em peso, de um ou mais monômeros copolimerizados adicionais.

Em algumas modalidades, um ou mais dos monômeros copolimerizados adicionais podem ser um monoéster de ácido acrílico ou ácido metacrílico com um álcool como, por exemplo, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 2-etil-1-butanol, 3,5,5-trimetil-1-hexanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, álcool isooctílico, 2-etil-1-hexanol, etileno glicol, propileno glicol, e similares. Outros monômeros exemplificadores incluem acrilamida, N-vinil pirrolidona e N-vinil caprolactama.

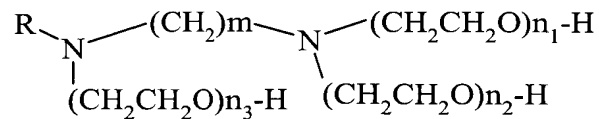
Em algumas modalidades, pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais consiste em um monômero de acrilato de alquila. Os monômeros de acrilato adicionais exemplificadores incluem acrilato de etila, acrilato de isooctila e acrilato de 2-etil hexila. Em algumas modalidades, pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais pode ser um acrilato de hidróxi alquila, por exemplo, acrilato de hidróxi etila. Em algumas modalidades, um ou mais dos monômeros copolimerizados adicionais pode ser um ácido vinil carboxílico como, por exemplo, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico e β -carbóxi etil acrilato.

Para uso na presente invenção, o termo “plastificante” refere-se a um material (por exemplo, um aditivo, um composto ou um oligômero (polímero com baixo peso molecular)), com uma temperatura de transição vítrea menor que a do polímero acrílico. Genericamente, um plastificante confere pegajosidade amolecendo-se um polímero firme, isto é, reduzindo-se, de maneira efetiva, sua temperatura de transição vítrea (Tg). Em algumas modalidades, o uso de um plastificante resulta em um melhor fluxo e rápida molhagem do substrato ao qual se aplica o adesivo plasticizado.

Os plastificantes da presente descrição compreendem um segmento de amina terciária di-etoxilada. Em algumas modalidades, o plastificante consiste em uma amina terciária de alquila di-etoxilada de acordo com a fórmula:



Em algumas modalidades, o plastificante consiste em uma diamina que compreende um segmento de amina terciária di-etoxilada, sendo que a diamina apresenta a seguinte fórmula:



Em ambos os casos, R é um grupo alquila. Em algumas modalidades, R é um grupo alquila contendo de 10 a 18 átomos de carbono, isto é, R é um grupo alquila C10-C18.

Independentemente de ser o plastificante uma amina ou uma diamina, n_1 e n_2 representam independentemente o número de unidades de repetição de óxido de etileno na primeira e na segunda ramificação de óxido de etileno do segmento de amina terciária di-etoxilada do plastificante. Os valores de n_1 e n_2 são maiores que 1 e podem ser independentemente selecionados. Em algumas modalidades, tanto n_1 como n_2 são menores que 20. Em algumas modalidades, a soma de n_1 e n_2 está entre 5 e 15, inclusive.

Genericamente, o plastificante tal como produzido ou comprado pode conter uma mistura de aminas (ou diaminas), sendo que a mistura compreende uma distribuição de unidades de repetição de óxido de etileno. Nesse caso, tanto o valor médio de n_1 como o valor médio de n_2 são maiores que 1. Em algumas modalidades, tanto o valor médio de n_1 como o valor médio de n_2 são menores que 20. Em algumas modalidades, a soma dos valores médios de n_1 e n_2 está entre 5 e 15, inclusive.

Na fórmula da diamina, n_3 representa, independentemente, o número de unidades de repetição de óxido de etileno em uma terceira ramificação de óxido de etileno da diamina. Genericamente, o plastificante tal como produzido ou comprado pode conter uma mistura de diaminas, sendo que a mistura compreende uma distribuição de unidades de repetição de óxido de etileno na terceira ramificação de óxido de etileno. Em algumas modalidades, o valor médio de n_3 ou de n_3 é maior que 1. Em algumas modalidades, o valor médio de n_3 ou de n_3 é menor que 20. Em algumas modalidades, o valor médio de n_3 ou de n_3 está entre 5 e 15, inclusive. Em algumas modalidades, a soma de n_1 , n_2 e n_3 está entre 5 e 15, inclusive, e, em algumas modalidades, entre 6 e 15, inclusive.

Na fórmula da diamina, m representa o número de unidades de metileno no grupo alquila que liga os segmentos de amina. Em algumas modalidades, m varia entre 1 e 4; em algumas modalidades, m é 2; e, em algumas modalidades, m é 3.

Vários agentes de neutralização, como aminas e hidróxidos de metal alcalino, podem ser usados para neutralização dos grupos ácidos do polímero acrílico. Em algumas modalidades, a neutralização não apenas aperfeiçoa a dispersibilidade em água do adesivo, ela também aumenta a força coesiva da composição adesiva. Em algumas modalidades,

pode-se utilizar um hidróxido metálico (por exemplo, sódio e/ou hidróxido de potássio) como um agente de neutralização.

Em algumas modalidades, a força coesiva do adesivo também pode ser ajustada através da adição de reticuladores (por exemplo, reticuladores covalentes). Genericamente, seleciona-se a quantidade e o tipo do reticulador de modo a conferir coesividade até um ponto em que a dispersibilidade em água do adesivo não seja negativamente afetada. A quantidade de reticulador que pode ser adicionada dependerá, em parte, da composição do adesivo acrílico e do(s) reticulador(es) específico(s) escolhido(s), e pode ser determinada por experimentação rotineira.

Pode-se utilizar qualquer entre vários agentes químicos de reticulação bem conhecidos. Os reticuladores exemplificadores incluem bisamidas e compostos de poliamida-epicloridrina. Os agentes de reticulação exemplificadores adicionais incluem aqueles descritos nas patentes US nº 4.418.120 (Kealy et al.) e 4.569.960 (Blake). Em algumas modalidades, pode ser desejável aumentar a resistência interna ou coesividade do adesivo reticulando-se o polímero acrílico através do uso de outros métodos convencionais.

Em algumas modalidades, os adesivos da presente descrição podem compreender um acentuador de pegajosidade. Para uso na presente invenção, o termo “acentuador de pegajosidade” significa um composto que é adicionado ao polímero adesivo básico de modo a conferir ou aumentar a capacidade do adesivo em formar uma ligação de resistência limitada entre duas superfícies diretamente mediante o contato dessas superfícies com, no máximo, uma aplicação de baixa pressão à temperatura ambiente. Genericamente, um acentuador de pegajosidade tem uma Tg maior que a de um polímero básico acrílico, e aperfeiçoa a pegajosidade do adesivo mediante o aumento da Tg e diminuição do módulo do polímero básico.

Os acentuadores de pegajosidade adequados para adesivos dispersíveis em água incluem rosina ou derivados de rosina, rosina acídica ou derivados, e/ou resinas terpeno-fenólicas acídicas. Em algumas modalidades, o acentuador de pegajosidade consiste em um ácido de rosina hidrogenado ou desproporcionado ou derivados dessa substância.

Em algumas modalidades, pode ser desejável minimizar ou eliminar o uso de acentuadores de pegajosidade. Os acentuadores de pegajosidade à base de rosina (por exemplo, FORAL AX e FORAL NC, disponíveis junto à Pinova (uma unidade empresarial da Hercules, Inc., Brunswick, Georgia, EUA) podem ser propensos à cristalização, o que pode levar à perda de adesão durante o armazenamento rotineiro do adesivo ou dos produtos (por exemplo, fitas) que compreendem o adesivo.

Em algumas modalidades, os adesivos da presente descrição podem ser dispersível em água em uma ampla gama de valores de pH. Em algumas modalidades, os adesivos da presente descrição podem apresentar propriedades adesivas equilibradas,

incluindo, por exemplo, adesividade, força de retenção e força de cisalhamento, bem como pegajosidade/aderência aceitável às mantas de papel.

As fitas que incluem as composições adesivas da presente descrição podem ser proporcionadas sem um suporte (por exemplo, uma fita de transferência), ou com um
5 suporte. Se um suporte for empregado, o mesmo pode ser revestido por adesivo em um dos lados do suporte (isto é, uma fita de face única) ou em ambos os lados do suporte (isto é, uma fita de dupla face).

Em algumas modalidades, uma ou ambas as camadas adesivas podem ser diretamente unidas ao suporte. Em algumas modalidades, uma ou ambas as camadas
10 adesivas podem ser indiretamente unidas ao suporte, por exemplo, uma ou mais camadas podem ser colocadas entre o suporte e uma camada adesiva. Em algumas modalidades, uma camada promotora de adesão pode ser colocada entre o suporte e uma camada adesiva. Genericamente, pode-se utilizar qualquer camada promotora de adesão (por exemplo, um iniciador). Em algumas modalidades, a camada promotora de adesão é
15 dispersível em água sob as mesmas condições do adesivo.

Com referência à figura 1, apresenta-se a fita adesiva de dupla-face exemplificadora 10 de acordo com algumas modalidades da presente descrição. A fita 10
inclui um suporte 30 e uma primeira camada adesiva 20 aderida a uma primeira superfície principal do suporte, e uma segunda camada adesiva 50 aderida a uma segunda superfície principal do suporte. A primeira camada adesiva 20 é diretamente aderida ao suporte 30. A
20 segunda camada adesiva 50 é indiretamente aderida ao suporte, já que a camada promotora de adesão opcional 40 se encontra entre o suporte 30 e a segunda camada adesiva 50.

Pelo menos uma entre a primeira camada adesiva 20 e a segunda camada adesiva
25 50 compreende um adesivo acrílico de acordo com a presente descrição. Em algumas modalidades, tanto a primeira camada adesiva 20 como a segunda camada adesiva 50 compreendem um adesivo de acordo com a presente descrição. Em algumas modalidades, o material do suporte pode compreender, ou consistir em, um material que seja dispersível em água sob as mesmas condições da composição adesiva, por exemplo, papel ou outros
30 materiais celulósicos.

Em algumas modalidades, uma camada adesiva pode compreender fibras. Em algumas modalidades, as fibras pode ser dispersível em água sob as mesmas condições da composição adesiva, por exemplo, fibras de celulose e/ou fibras de raiom. Em algumas modalidades, as fitas de transferência adesiva (por exemplo, camadas adesivas sem um
35 suporte) compreendem fibras.

Em algumas modalidades, as fitas da presente descrição podem ser adequadas para unir duas mantas entre si, por exemplo, mantas de um material dispersível em água

(por exemplo, papel). Em algumas modalidades, as fitas da presente descrição podem ser adequadas para emenda de topo. Em algumas modalidades, as fitas da presente descrição podem ser adequadas para junções por sobreposição.

Com referência à figura 2, apresenta-se uma emenda de topo exemplificadora de acordo com algumas modalidades da presente descrição. A fita de face única 100 compreende um suporte 130 e uma camada adesiva 120. A primeira porção 131 da camada adesiva 120 é aderida a uma extremidade da primeira manta 160. A segunda manta 170 é, então, posicionada em relação à primeira manta 160, de tal modo que a segunda porção 132 da camada adesiva 120 seja aderida a uma extremidade da segunda manta 170, formando, assim, uma emenda de topo entre as mantas 160 e 170. Em algumas modalidades, pode-se aplicar uma segunda fita ao lado oposto da primeira manta 160 e da segunda manta 170 na região da emenda de topo para um reforço adicional.

Com referência à figura 3, apresenta-se uma emenda por sobreposição exemplificadora de acordo com algumas modalidades da presente descrição. A fita de dupla face 200 compreende um suporte 230, uma primeira camada adesiva 220 e uma segunda camada adesiva 230 aderidas aos lados opostos do suporte 230. A primeira camada adesiva 220 é aderida à primeira manta 270 e a segunda camada adesiva 250 é aderida à segunda manta 260, formando, assim, uma emenda por sobreposição entre a primeira manta 270 e a segunda manta 260.

Em um outro aspecto, a presente descrição apresenta métodos para formação de junções utilizando-se as modalidades das fitas da presente descrição. Por exemplo, em uma modalidade, pode-se formar uma emenda de topo utilizando-se uma fita de face única que compreende um suporte que tem uma camada adesiva sobre uma superfície principal do suporte. Pode-se formar uma emenda colocando-se a camada adesiva da fita em contato com uma primeira superfície principal de uma primeira manta, de modo que uma primeira porção da camada adesiva seja unida à primeira superfície principal da manta. A emenda de topo pode, então, ser completa unindo-se uma segunda porção da camada adesiva a uma primeira superfície principal de uma segunda manta.

Em outra modalidade, pode-se formar uma emenda por sobreposição utilizando-se uma fita de dupla face que compreende um suporte que tem uma primeira camada adesiva e uma segunda camada adesiva nos lados opostos do suporte. Pode-se formar uma emenda colocando-se a primeira camada adesiva da fita em contato com uma primeira superfície principal de uma primeira manta, de modo que pelo menos uma porção da primeira camada adesiva seja unida à primeira superfície principal da manta. A emenda por sobreposição pode ser completa colocando-se pelo menos uma porção de uma segunda camada adesiva em contato com uma primeira superfície principal de uma segunda manta.

Em algumas modalidades, pode-se utilizar uma fita de transferência no lugar da fita de dupla face. Pode-se formar uma emenda colocando-se uma primeira superfície principal da fita de transferência em contato com uma primeira superfície principal de uma primeira manta. A emenda pode, então, ser completa colocando-se a segunda superfície principal da fita de transferência em contato com uma primeira superfície principal de uma segunda manta.

Em algumas modalidades, a primeira manta compreende papel. Em algumas modalidades, a segunda manta compreende papel.

Os exemplos específicos, mas não-limitadores, a seguir servirão para ilustrar a invenção. Nesses exemplos, todas as porcentagens são partes, em peso, exceto onde indicado em contrário.

Os procedimentos de condicionamento a seguir foram empregados durante a avaliação das amostras de fita descritas nos exemplos. Procedimento A (Temperatura Ambiente): a amostra de fita foi mantida durante pelo menos 30 minutos a 21°C (70°F) e 50% de umidade relativa (RH), seguida pelo teste sob as mesmas condições. Procedimento B (Calor/Umidade): a amostra de fita foi mantida durante 4 horas a 32°C (90°F) e 90% de umidade relativa, seguida pela colocação em uma bolsa plástica vedada e transferida a uma sala a 21°C e 50% de umidade relativa onde foi deixada estabilizar-se até a temperatura ambiente. A amostra de fita foi, então, removida da bolsa vedada e testada a 21°C e 50% de umidade relativa. Procedimento C (Frio): a amostra de fita foi mantida durante 30 minutos a 4,4°C (40°F) e, então, testada nesta temperatura.

A “resistência à adesão da emenda” de uma amostra de fita usada para preparar uma emenda de manta foi medida da seguinte maneira, que está genericamente de acordo com o método de teste descrito em Pressure Sensitive Tape Council PSTC-131 (Rev 10/03) “Tensile Strength and Elongation of Pressure Sensitive Tapes.”

Após o condicionamento de acordo com o procedimento A ou C descrito anteriormente, uma amostra de uma fita sensível à pressão de revestimento único medindo 5 centímetros (cm) de comprimento por 2,5 cm de largura foi utilizada para preparar uma emenda de topo longitudinal entre duas tiras de papel (S20 White Copy Bond, 79 gramas/metro quadrado (gsm), disponível junto à Georgia Pacific, Camas, Washington, EUA) medindo 20 cm de comprimento por 2,5 cm de largura, com porções iguais da fita em cada pedaço de papel. Cada tira de papel foi separadamente reforçada revestindo-se toda sua parte posterior com um pedaço de Fita de Filamento SCOTCH 893 (uma fita de filamento adesivo sensível à pressão de revestimento único, disponível junto à 3M Company, St. Paul, Minnesota, EUA). O artigo unido foi enrolado utilizando-se uma unidade mecânica de enrolamento (Powerroll PR-100, obtida a partir de Instrumentors, Incorporated, Strongsville, Ohio, EUA), tendo um rolo de borracha de 6,8 quilogramas (kg), em uma taxa

de 30,5 centímetros/minuto (cm/min) com a finalidade de garantir um contato íntimo e consistente.

O artigo unido foi, então, diretamente colocado nas garras de um testador de tração (Instron Universal Materials Testing Machine, Modelo 4465, Instron Corporation, Norwood, Massachusetts, EUA) e mediu-se a adesão de emenda utilizando-se os parâmetros a seguir. A distância inicial entre as garras era de 12,7 cm sem frouxidão na amostra, a taxa de separação das garras foi de 1,25 cm/min., e a capacidade da célula de carga foi de 91 kg (200 libras). Registrou-se a força de ruptura. Avaliaram-se três amostras e a resistência à adesão média da emenda foi registrada em unidades de quilonewtons por metro (kN/M).

A “resistência à adesividade em ângulo de 90°” de uma amostra de fita em papel foi medida da seguinte maneira, que está genericamente de acordo com o método de teste descrito em Pressure Sensitive Tape Council PSTC-101 Método F (Rev 10/03) “Peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape.”

A superfície de um painel de teste de aço inoxidável medindo 12,5 cm de comprimento por 5 cm de largura foi revestida com um pedaço de Fita para de Montagem de Placa 3M FLEXMOUNT 411DL (uma fita adesiva sensível à pressão de revestimento duplo, disponível junto à 3M Company, St. Paul, Minnesota, EUA) que foi aparado até atingir as mesmas dimensões. Posteriormente, aplicou-se um pedaço do papel (S20 White Copy Bond) à fita exposta que reveste toda a superfície e, então, aparado até atingir as mesmas dimensões. Utilizou-se um Tape Wiper 3M PA-1 (disponível junto à 3M Company, St. Paul, Minnesota, EUA) para comprimir o papel à fita e a fita ao painel utilizando-se, simultaneamente, uma firme pressão manual. Após o condicionamento de acordo com o procedimento A, B ou C descrito anteriormente, uma amostra de uma fita adesiva sensível à pressão de revestimento único medindo 30 cm de comprimento por 2,5 cm de largura foi dobrada sobre ela mesma (adesivo em adesivo) em uma extremidade para formar uma aba de 1,2 cm de comprimento. A outra extremidade da amostra de fita foi colocada nivelada a uma extremidade do painel de teste e em contato com a superfície de papel exposta. A amostra de fita foi, então, enrolada utilizando-se uma unidade mecânica de enrolamento adaptada para ter um rolo de borracha de 100 gramas, em uma taxa de 61 cm/min. O painel de teste resultante foi, então, colocado em um acessório de teste em ângulo de 90° em um equipamento para teste de adesividade (Equipamento para Teste de Deslizamento/Descolamento, Modelo 3M90, obtido a partir de Instrumentors, Incorporated, Strongsville, Ohio, EUA). A extremidade de aba da amostra de fita foi presa nas garras do equipamento para teste de adesão e a adesividade foi medida em uma taxa de descolamento de 30,5 cm/min. Avaliaram-se os múltiplos painéis de teste registrando-se a força de descolamento média em Newtons por metro (N/m).

A “força de retenção” de uma amostra de fita, aderida ao papel, sob uma tensão constante foi medida utilizando-se um teste de adesividade em ângulo de 90° da seguinte maneira, que está genericamente de acordo com o método de teste descrito em Pressure Sensitive Tape Council PSTC-14 Rev 10/03) “Adhesion of Pressure Sensitive Tapes To Fiberboard at 90° Angle and Constant Stress.”

A superfície de um painel de teste de aço inoxidável medindo 10,2 cm de comprimento por 7,6 cm de largura foi revestida com um pedaço de fita para montagem de placa 3M FLEXMOUNT 411DL, que foi aparado até atingir as mesmas dimensões. Posteriormente, aplicou-se um pedaço do papel (S20 White Copy Bond) à fita exposta que reveste toda a superfície e, então, aparado até atingir as mesmas dimensões. Utilizou-se um Tape Wiper 3M PA-1 para comprimir o papel à fita e a fita ao painel utilizando-se, simultaneamente, uma firme pressão manual. Um pedaço de 0,6 cm de largura de fita adesiva de silicone e poliéster 8402 (3M Company, St. Paul, Minnesota, EUA) foi colocada ao longo da largura de uma extremidade da superfície de papel exposta e esfregada com o uso da pressão dos dedos para que sirva como uma fita de revestimento (isso permite a iniciação do teste sem a delaminação do papel). Após o condicionamento de acordo com o procedimento A, B ou C descrito anteriormente, uma amostra de uma fita adesiva sensível à pressão de revestimento único medindo 25,4 cm de comprimento por 2,5 cm de largura foi colocada nivelada à outra extremidade do painel de teste e em contato longitudinal com a superfície de papel exposta. A amostra de fita foi, então, enrolada duas vezes em cada direção utilizando-se uma unidade mecânica de enrolamento que tem um rolo de borracha de 2 kg, em uma taxa de 61 cm/min com a finalidade de garantir um contato íntimo e consistente. Isto resultou em uma porção de 15,2 cm de fita que se estende além da extremidade da placa que tem a fita de revestimento. Este excesso foi envolvido ao redor de um gancho de metal e sustentado sobre ele mesmo, e, então, grampeado. O painel de teste resultante foi, então, colocado em um acessório de teste horizontal, de modo que a extremidade livre da fita com o gancho fique suspensa a um ângulo de 90° em relação ao painel de teste. Fixou-se, então, um peso de 0,175 kg ao gancho de metal. Registrou-se a quantidade de tempo necessária para que a amostra de fita se descolasse do papel (uma distância de 9,5 cm). Avaliaram-se três amostras e a força média de retenção em minutos foi registrada. Em alguns casos, o teste terminou após 2800 minutos.

O “tempo de cisalhamento,” uma medida da capacidade de uma fita adesiva sensível à pressão em permanecer aderida a um substrato enquanto estiver sob uma carga constante aplicada em uma direção paralela à superfície da fita e do substrato, foi avaliado da seguinte maneira, que está genericamente de acordo com o método de teste descrito em Pressure Sensitive Tape Council PSTC-107 Rev 10/03) “Shear Adhesion of Pressure Sensitive Tape,” Procedimento B. A superfície de um painel de teste de aço inoxidável

medindo 10,2 cm de comprimento por 7,6 cm de largura foi revestida com um pedaço de fita para montagem de placa 3M FLEXMOUNT 411DL, que foi aparado às mesmas dimensões. Posteriormente, aplicou-se um pedaço do papel (S20 White Copy Bond) à fita exposta que reveste toda a superfície e, então, aparado às mesmas dimensões. Utilizou-se um Tape Wiper 3M PA-1 para comprimir o papel à fita e a fita ao painel utilizando-se, simultaneamente, uma firme pressão manual.

Após o condicionamento de acordo com o procedimento A, uma amostra de uma fita adesiva sensível à pressão de revestimento único medindo 15,2 cm de comprimento por 2,5 cm de largura foi colocada em contato longitudinal com a superfície de papel exposta sobre o painel de teste, de modo que existisse pelo menos um comprimento de 2,5 cm da fita sobre o painel e a fita em excesso suficiente que se estende além da borda do painel formasse um laço. A amostra de fita foi, então, enrolada duas vezes em cada direção utilizando-se uma unidade mecânica de enrolamento que tem um rolo de borracha de 2 kg, em uma taxa de 61 cm/min. com a finalidade de garantir um contato íntimo e consistente. Posteriormente, a seção de fita sobre o painel foi aparada em exatamente 2,54 cm de comprimento. A fita em excesso que se estende além da borda do painel foi envolvida ao redor de um gancho de metal e, então, sobre ela mesma, adesivo em adesivo, e presa por grampeamento com a finalidade de fixar o gancho e proporcionar a amostra de teste. A amostra de teste foi diretamente transferida a um acessório e posicionada de tal modo que o painel ficasse disposto em 2° em relação à vertical com a extremidade livre da fita estendida para baixo a um ângulo de 178° em relação ao painel de teste. Colocou-se um peso de um quilo sobre o gancho de metal. A quantidade de tempo que a amostra permaneceu no painel de teste foi registrada em minutos. Avaliaram-se três amostras e o tempo médio de cisalhamento em minutos foi registrado. Em alguns casos, o teste terminou após 2800 minutos.

(A) Preparação Geral de Soluções Poliméricas. As soluções poliméricas foram preparadas em acetato de etila a uma temperatura de reação de 58°C com o uso de um VAZO 67 (um iniciador de radical livre termicamente ativado, obtido a partir de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EUA). A solução de polímero foi diluída com metanol e acetato de etila adicional de modo a fornecer uma mistura de solvente final tendo aproximadamente 40% (em peso) de metanol. O teor de sólidos calculado foi de 22% (em peso). Isto foi verificado secando-se uma amostra a 105°C durante 3 horas com a finalidade de se obter o real teor de sólidos (medido). O valor real foi usado para calcular a quantidade de solução de polímero usada na preparação da solução para revestimento.

(B) Preparação Geral de Soluções para Revestimento. A solução de polímero preparada pelo Método (A) foi misturada com metanol, amina, e hidróxido de potássio aquoso a 45%, e antioxidante a 0,6% (com base no peso combinado entre o polímero e a

amina) (IRGANOX 1076, um antioxidante fenólico impedido monofuncional, disponível junto à Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, Nova York, EUA) na ordem especificada por agitação cuidadosa à temperatura ambiente. Empregou-se metanol suficiente para fornecer um teor de sólidos calculado de 30%, em peso, para a solução para revestimento final. As quantidades de polímero e amina, e os níveis de neutralização calculados do ácido acrílico por hidróxido de potássio são mostrados na tabela abaixo.

(C) Preparação Geral da Fita. A solução para revestimento proveniente do método (B) foi usada para preparar uma fita adesiva sensível à pressão de revestimento único da seguinte maneira. Logo antes da preparação da fita, um agente de reticulação (POLYCUP 172, um agente de reticulação de poliamida-epicloridrina solúvel em água, disponível junto à Hercules, Incorporated, Naperville, Illinois, EUA) foi adicionado à solução para revestimento à temperatura ambiente através de mistura cuidadosa. A quantidade de agente de reticulação foi baseada no peso combinado entre o polímero e a amina. O lado não-tratado de um suporte de silicone com 0,076 mm (0,003 polegada) de espessura (C1S SCK RHILEASE, disponível junto à Wausau-Mosinee Paper Corporation, Mosinee, Wisconsin, EUA) foi, então, revestida manualmente com uma solução para revestimento com o reticulador com o uso de uma estação de revestimento com espátula sobre o leito “knife-over-bed” com a finalidade de fornecer uma espessura almejada de adesivo seco de aproximadamente 0,025 mm (0,001 polegadas) de espessura. O papel revestido foi, então, seco em um forno a 65,5°C durante 5 minutos de modo a fornecer uma fita adesiva sensível à pressão de revestimento único.

Tabela 1: Resumo da Matéria-Prima.

Identificação	Descrição	Fonte
AA	Ácido Acrílico	BASF Mount Olive, Nova Jersey, EUA
BA	Acrilato de butila	BASF
EA	Acrilato de Etila	BASF
HEA	Acrilato de hidróxi etila	Dow Chem. Co., Midland, Michigan, EUA
MA	Acrilato de Metila	BASF
2-MBA	Acrilato de 2-metil butila	3M Company, St. Paul, Minnesota, EUA
ETHOMEEN T/25 (“EM T/25”)	óxido de polietileno (15) sebo alquil amina; $RN[(CH_2CH_2O)_{n1}H][CH_2CH_2O)_{n2}H]$	Akzo Nobel Chicago, Illinois, EUA.
ETHODUOMEEN T/25 (“EDM T/25”)	óxido de polietileno (15) N-sebo-alquila-1,3-diamina propano; $RN[(CH_2CH_2O)_{n3}H]-(CH_2)_3-$	Akzo Nobel

	$N[(CH_2CH_2O)_{n1,n2}H]_2$	
Dietanol amina ("DEA")	2,2'-imino etanol; $(HOCH_2CH_2)_2NH$	Dow Chem. Co.
TETRONIC 704 ("T-704") ^a	Copolímero de bloco tetrafuncional produzido através da adição sequencial de óxido de propileno e óxido de etileno em etilenodiamina	BASF Mount Olive, Nova Jersey, EUA
Etilenodiamina- N,N,N',N'-tetra-2- propanol ("QUAD")	N,N,N',N'-tetraquis (2-hidróxi propil)etilenodiamina	Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts, EUA
Metil dietanol-amina ("MDEA")	N-metil dietanol amina; $(HOCH_2CH_2)_2NCH_3$	Dow Chem. Co. South Charleston West Virginia, EUA
JEFFAMINE ED-600 Poliéter amina ("XTJ-500") ^b	uma diamina de poliéter alifática derivada do óxido de polietileno terminado em óxido de propileno	Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas, EUA
JEFFAMINE M-2005 Poliéter amina ("XTJ-507") ^c	uma monoamina de poliéter alifática derivada do óxido de polipropileno terminado em óxido de polietileno	Huntsman Corporation
Foral AX	resina de rosina hidrogenada	Pinova, Brunswick, Georgia, EUA

(a) $[H-(PO)x-(EO)a]_2-N-CH_2CH_2-N-[(PO)b-(EO)y-H]_2$

(b) $H_2N-(CH(CH_3)CH_2O)x-(CH_2CH_2O)y-(CH_2CH(CH_3)O)z-NH_2$, em que $y = 9$, $(x+z) = 3,6$

(c) $CH_3-(OCH_2CH_2)_6-(OCH_2CH(CH_3))_{29}NH_2$

Exemplos 1 a 11.

- 5 Cada um dos exemplos 1 a 11 utiliza um ácido acrílico contendo um terpolímero que compreende unidades interpolimerizadas tanto de um primeiro acrilato de alquila, sendo que o grupo alquila tem 4 ou mais átomos de carbono (isto é, acrilato de butila) como de um segundo acrilato de alquila, sendo que o grupo alquila tem de 1 a 3 átomos de carbono (isto é, acrilato de metila). A razão de peso BA:MA:AA foi de 50:25:25 para cada um dos
- 10 exemplos 1 a 11. Os polímeros foram preparados de acordo com a "Preparação Geral de Soluções Poliméricas." As soluções para revestimento que contêm as amins foram preparadas de acordo com a "Preparação Geral de Soluções para Revestimento" de acordo com as composições mencionadas na tabela 2. Essas soluções para revestimento foram usadas para preparar amostras de fita adesiva sensível à pressão de revestimento único, de
- 15 acordo com a "Preparação Geral da Fita."

Tabela 2: Composição dos exemplos 1 a 11.

Ex.	Polímero (gramas)	Amina	Amina (gramas)	Reticulador (% em peso)	Neutralizaçã o (% de ácido)
1	38	EM T/25	62	1,00	35
2	43	EM T/25	57	1,25	20
3	33	EM T/25	67	1,25	50

4	43	EM T/25	57	1,25	50
5	30	EM T/25	70	1,00	35
6	46	EM T/25	54	1,00	35
7	38	EM T/25	62	1,00	9,8
8	38	EM T/25	62	1,00	60
9	38	EM T/25	62	0,58	35
10	38	EM T/25	62	1,42	35
11	38	EDM T/25	62	1,00	35

As amostras de fita foram avaliadas por “Resistência à Adesividade em Ângulo de 90°”, “Resistência à Adesão da emenda,” e “Tempo de Cisalhamento” de acordo com os procedimentos aqui descritos. Os resultados são apresentados na Tabela 3 abaixo: Nas tabelas a seguir, a designação “RT” refere-se às amostras que foram submetidas ao

5 Procedimento de Condicionamento A (Temperatura Ambiente). A designação “H/H” refere-se às amostras que foram submetidas ao Procedimento de Condicionamento B (calor/umidade). A designação “C” refere-se às amostras que foram submetidas ao Procedimento de Condicionamento C (Frio).

Tabela 3: Propriedades dos exemplos 1 a 11.

Ex.	plastificante	Adesividade a 90° (N/m)		Resistência da emenda (kN/m)	Força de retenção (minutos)	Tempo de Cisalhamento (minutos)
		RT	C	RT	RT	RT
1	EM T/25	164	197	9,5	352	> 2800
2	EM T/25	151	185	9,0	809	> 2800
3	EM T/25	155	203	8,3	396	> 2800
4	EM T/25	136	180	9,3	> 2800	> 2800
5	EM T/25	168	207	5,7	91	1976
6	EM T/25	146	188	9,0	> 2800	> 2800
7	EM T/25	164	197	7,7	127	102
8	EM T/25	156	195	9,0	1199	> 2800
9	EM T/25	160	187	7,9	254	105
10	EM T/25	153	191	9,3	708	> 2800
11	EDM T/25	175	197	9,6	2440	> 2800

Exemplos comparativos 1 a 10.

Os polímeros dos exemplos comparativos 1 a 10 foram preparados de acordo com a “Preparação Geral de Soluções Poliméricas.” As soluções para revestimento que contêm as aminas foram preparadas de acordo com a “Preparação Geral de Soluções para Revestimento” de acordo com as composições mencionadas na tabela 4. Essas soluções

para revestimento foram usadas para preparar amostras de fita adesiva sensível à pressão de revestimento único, de acordo com a “Preparação Geral da Fita.”

Os exemplos 1 a 11 utilizam um ácido acrílico contendo terpolímeros que compreendem unidades interpolimerizadas tanto de um primeiro acrilato de alquila, sendo que o grupo alquila tem 4 ou mais átomos de carbono (isto é, acrilato de butila) como de um segundo acrilato de alquila, sendo que o grupo alquila tem de 1 a 3 átomos de carbono (isto é, acrilato de metila). Os exemplos comparativos 1 e 2 utilizam copolímeros contendo ácido acrílico que compreendem apenas o primeiro acrilato de alquila (isto é, sendo que o grupo alquila tem 4 ou mais átomos de carbono (isto é, acrilato de butila)). Os exemplos comparativos 3 e 4 utilizam copolímeros contendo ácido acrílico que compreendem apenas o segundo acrilato de alquila (isto é, sendo que o grupo alquila tem de 1 a 3 átomos de carbono (isto é, acrilato de etila)). Todos esses exemplos utilizam um plastificante de amina (ET T/25) ou um plastificante de diamina (EDM T/25) contendo um segmento de amina terciária di-etoxilada.

Tabela 4: Composições dos exemplos comparativos 1 a 13.

Ex.	Polímero (razão % p/p)	Polímero (gramas)	Amina	amina (gramas)	Reticulador (% p/p)	Neutralização (% de ácido)
CE 1	BA:AA (75:25)	38	EM T/25	62	1,00	35
CE 2	BA:AA (75:25)	38	EDM T/25	62	1,00	35
CE 3	EA:AA (78:22)	38	EM T/25	62	1,00	35
CE 4	EA:AA (78:22)	38	EDM T/25	62	1,00	35
CE 5	BA:MA:AA (50:25:25)	38	DEA	62	1,00	35
CE 6	BA:MA:AA (50:25:25)	38	MDEA	62	1,00	35
CE 7	BA:MA:AA (50:25:25)	38	T-704	62	1,00	35
CE 8	BA:MA:AA (50:25:25)	38	QUAD	62	1,00	35
CE 9	BA:MA:AA (50:25:25)	38	XTJ-507	62	1,00	35
CE 10	BA:MA:AA (50:25:25)	38	XTJ-500	62	1,00	35
CE 11	EA:AA (78:22)	38	EM T/25	62	0	*
CE	EA:AA	38	EDM	62	0	*

12	(78:22)		T/25			
CE 13	BA:AA (75:25)	38	MDEA e FORAL AX	62	0	0

- neutralizado em um pH de 7 com 0,1 N de soda cáustica

Os exemplos 1 e 11 e os exemplos comparativos 1 a 4 foram avaliados por “Resistência à Adesão da emenda,” “Força de Retenção,” e “Tempo de Cisalhamento.” Os resultados são apresentados na tabela 5 abaixo.

5 Tabela 5: Propriedades dos exemplos 1 e 11 comparadas às dos exemplos comparativos 1 a 4.

Ex.	Polímero	Plastificante	Resistência da emenda (kN/m)		Força de Retenção (minutos)			Tempo de Cisalhamento (minutos)
			RT	H/H	RT	H/H	C	RT
1	BA:MA:AA	EM T/25	9,5	6,8	352	523	239	> 2800
CE 1	BA:AA	EM T/25	7,7	6,1	488	1143	281	> 2800
CE 3	EA:AA	EM T/25	0,35	N.D.	1	N.D.	N.D.	1
11	BA:MA:AA	EDM T/25	9,6	5,6	2440	1425	605	> 2800
CE 2	BA:AA	EDM T/25	8,6	6,3	672	1095	285	> 2800
CE 4	EA:AA	EDM T/25	0,35	N.D.	2	N.D.	N.D.	1

Os exemplos 1 e 11 utilizam um plastificante de amina (ET T/25) ou um plastificante de diamina (EDM T/25) contendo um segmento de amina terciária di-etoxilada, de acordo com algumas modalidades da presente descrição. Os exemplos comparativos 5 a 10 utilizam plastificantes alternativos. Algumas características do plastificante particular usado em cada exemplo são resumidas na tabela 6, incluindo se o plastificante consiste em uma monoamina (“mono-”) ou diamina (“di-”); se o segmento de amina etoxilada é uma amina “primária,” “secundária,” ou “terciária”; se a amina etoxilada é uma alquilamina (“sim” ou “não”); e o número de unidades de repetição de óxido de etileno (EO) (n_1 , n_2) (“=1” ou “> 1”) nas ramificações de EO do segmento de amina terciária di-etoxilada. Cada um desses exemplos e exemplos comparativos utilizam um terpolímero de BA:MA:AA (50:25:25).

Tabela 6: Descrição dos Plastificantes de Amina e Diamina.

Ex.	Plastificante	Amina	Di-etoxilado Segmento	Amina etoxilada Segmento	Número de unidades de repetição EO (n_1 , n_2)
1	EM T/25	mono-	sim	terciária	> 1
11	EDM T/25	di-	sim	terciária	> 1
CE 5	DEA	mono-	sim	secundária	1
CE 6	MDEA	mono-	sim	terciária	1
CE 7	T-704	di-	não	terciária (a)	N/A

CE 8	Quad	di-	sim	terciária	1
CE 9	XTJ-507	di-	não	primária (b)	N/A
CE 10	XTJ-500	mono-	não	primária (b)	N/A

(a) T-704 contém unidades de repetição que consistem tanto de EO como de óxido de propileno (PO).

(b) XTJ-507 e XTJ-500 contêm polietileno glicol terminado em óxido de propileno.

N/A = não aplicável, já que o plastificante não contém ramificações apenas de EO.

5 As amostras de fita foram, então, avaliadas por “Resistência à Adesão da emenda,” “Resistência à Adesividade em Ângulo de 90°,” e “Tempo de Cisalhamento.” Os resultados são apresentados na tabela 7 abaixo.

Tabela 7: Propriedades dos exemplos 1 e 11 comparadas às dos exemplos comparativos 5 a 10.

Ex.	Plastificante	Resistência da emenda (kN/m)	adesividade a 90° (N/m)		Tempo de cisalhamento (minutos)
			RT	C	
1	EM T/25	9,5	164	197	> 2800
11	EDM T/25	9,6	175	197	> 2800
CE 5	DEA	6,8	99	77	31
CE 6	MDEA	5,3	58	88	> 2800
CE 7	T-704	7,5	99	109	> 2800
CE 8	Quad	10,3	252	66	> 2800
CE 9	XTJ-507	8,1	77	88	> 2800
CE 10	XTJ-500	5,3	164	131	75

Exemplos comparativos 11 e 12.

Uma solução de polímero de acrilato de etila e ácido acrílico foi preparada conforme descrito na seção de exemplo da patente U.S. nº 4.341.680 com o uso de um VAZO 67 (um iniciador de radical livre termicamente ativado, obtido a partir de E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EUA). Esta foi, então, usada para preparar uma

15 solução para revestimento conforme descrito anteriormente na “Preparação Geral de Soluções para Revestimento” com a seguinte modificação. Ao invés de empregar um hidróxido de potássio aquoso, a solução de polímero foi ajustada a um pH de cerca de 7,0 com o uso de soda cáustica 1 N. Os componentes poliméricos principais e sua razão de peso nas soluções para revestimento são mostrados na tabela 4. As soluções para revestimento

20 obtidas foram usadas para preparar amostras de fita adesiva sensível à pressão de revestimento único, conforme descrito anteriormente na “Preparação Geral da Fita” com a seguinte modificação. O reticulador não foi empregado.

Exemplo comparativo 13.

Uma solução de polímero de acrilato de butila e ácido acrílico foi preparada conforme descrito na “Preparação Geral de Soluções Polimérica”, exceto pelo fato de que se empregou um VAZO (um iniciador de radical livre termicamente ativado, obtido a partir de E. I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EUA). Esta foi, então, usada para preparar uma solução para revestimento conforme descrito anteriormente na “Preparação Geral de Soluções para Revestimento” com as seguintes modificações. Utilizaram-se cinquenta por cento de FORAL AX (em peso, com base no peso combinado entre o polímero e a amina) e a hidróxido de potássio aquoso não foi empregada. Os componentes poliméricos principais e sua razão de peso nas soluções para revestimento são mostrados na tabela 4. As soluções para revestimento obtidas foram usadas para preparar amostras de fita adesiva sensível à pressão de revestimento único, conforme descrito anteriormente na “Preparação Geral da Fita” com a seguinte modificação. O reticulador não foi empregado.

Os exemplos comparativos 11 a 13 foram avaliados por “Resistência à Adesão da emenda,” “Força de Retenção,” e “Tempo de Cisalhamento,” todos conforme descrito nos métodos anteriores. Os resultados são apresentados em comparação aos exemplos 1 e 11 na tabela 8 abaixo.

Tabela 8: Propriedades dos Exemplos 1 e 11 comparadas às dos Exemplos Comparativos 11 a 13.

			Resistência da emenda (kN/m)	Força de Retenção (minutos)	Tempo de Cisalhamento (minutos)
Ex.	Polímero	Plastificante	RT	RT	RT
1	BA:MA:AA	EM T/25	9,5	352	> 2800
11	BA:MA:AA	EDM T/25	9,6	2440	> 2800
CE 11	EA:AA (78:22)	EM T/25	0,7	3	1
CE 12	EA:AA (78:22)	EDM T/25	1,6	9	2
CE 13	BA:AA (75:25)	MDEA e FORAL AX	6,8	91	68

O desempenho das fitas de emenda comercialmente disponíveis pode ser avaliado a partir de uma comparação entre os exemplos 1 e 11 com os exemplos comparativos 14 a 16.

O exemplo comparativo 14 é uma fita contínua repulpável para emenda 906, que consiste em um tecido leve revestido em ambos os lados com um adesivo acrílico dispersível em água com alta adesão e alta resistência ao cisalhamento que tem uma espessura total sem uma tira removível de 0,075 mm (0,003 polegada), disponível junto à 3M Company, St. Paul, Minnesota. O exemplo comparativo 15 é TESA 51914, que consiste em uma fita de dupla face repulpável com 0,08 mm (0,0032 polegada) de espessura que

consiste em um pano não-tecido e um adesivo acrílico. O exemplo comparativo 16 é TESA 51917, que consiste em uma fita de dupla face repolpável com 0,10 mm (0,004 polegada) de espessura que consiste em um suporte de tecido e um adesivo acrílico. Tanto o TESA 51914 como o TESA 51917 estão disponíveis junto à TESA Tape, Incorporated, Charlotte, North Carolina, EUA.

Cada uma das amostras consiste em uma fita de dupla face, sendo que a camada adesiva em um lado da fita fica exposta enquanto o adesivo no outro lado da fita é protegido por uma tira removível. A superfície adesiva exposta da fita foi revestida por um pedaço de papel Kraft (grau C-696, disponível junto à Wausau-Mosinee Paper Corporation, Mosinee, Wisconsin, EUA) e laminada com pressão firme com o uso de um Tape Wiper 3M PA-1. Posteriormente, a tira removível foi removida com a finalidade de expor a camada adesiva protegida, e as amostras de fita foram testadas por “Resistência à Adesão da emenda” e “Força de Retenção,” conforme anteriormente descrito. Os resultados obtidos pelos exemplos comparativos 14 a 16 são comparados aos exemplos 1 e 2 na tabela 9.

Tabela 9: Propriedades dos Exemplos 1 e 11 comparadas às dos Exemplos Comparativos 14 a 16.

Ex.	Polímero	Amina	Resistência da emenda (kN/m)		Força de Retenção (minutos)		
			RT	H/H	RT	H/H	C
1	BA:MA:AA	EM T/25	9,5	6,8	352	523	239
11	BA:MA:AA	EDM T/25	9,6	6,1	2440	1425	605
CE 14	Acrílico	N.A.	5,4	3,3	126	290	20
CE 15	Acrílico	N.A.	5,3	3,9	28	39	45
CE 16	Acrílico	N.A.	5,4	3,7	51	720	59

A “dispersibilidade em água” dos adesivos e das fitas dos exemplos 1 e 11, e dos exemplos comparativos 1 a 16 contidos no papel usado gerado durante o processo comercial de fabricação de papel foi avaliada com o uso do seguinte “Teste de Dispersibilidade em Água” resumido abaixo, que está genericamente de acordo com o método de teste descrito em PTS-RH: 013/90-14 “Testing of Splice Tape: Identification of Redispersibility in Water,” outubro de 1990 (obtido a partir do PTS (The Paper Technology Specialists), Munich, Alemanha).

Uma amostra da fita adesiva sensível à pressão, 0,3 grama, foi combinada com 49,7 gramas de papel mata-borrão (Teste de Avaliação de Polpa Branca, Grau Ahlstrom 2400002, disponível junto à Ahlstrom Mount Holly Springs, Mount Holly Springs, Pensilvânia, EUA). A combinação de papel/fita foi cortada em pedaços medindo aproximadamente 1 cm por 1 cm, e transferida para um desintegrador (um aparelho inglês de avaliação de polpa, obtido a partir de Mavis Engineering Limited, Londres, Inglaterra). O desintegrador foi, então,

preenchido com água encanada à temperatura ambiente até um volume total de 2000 mililitros (mL) e executado durante 10 minutos utilizando-se uma velocidade giratória de 3000 revoluções por minuto (rpm). Após o término do ciclo desintegrador, o estoque de polpa foi agitado de modo a garantir a uniformidade e, então, despejado em um molde de folha medindo 200 mm por 200 mm (8 polegadas por 8 polegadas) (obtido a partir da Williams Apparatus Company, Watertown, Nova York, EUA.) e preenchido com água encanada. O molde de folha foi previamente ajustado em seu fundo com uma tela de malha 100. Após agitar o estoque de modo a proporcionar uma dispersão uniforme, a água foi drenada do molde de folha e a estrutura do molde de folha foi aberta com a finalidade de expor a esteira de fibra depositada. Duas folhas de papel mata-borrão foram colocadas sobre o topo da esteira e enroladas várias vezes por um pino de enrolamento com a finalidade de absorver água. O processo de laminação de papel mata-borrão/esteira em fibras foi, então, modificado e um terceiro pedaço de papel mata-borrão seco foi colocado sobre a superfície inferior da esteira exposta e enrolado com a finalidade de absorver adicionalmente água do processo de laminação. Posteriormente, o processo de laminação foi separado com a finalidade de expor a superfície superior da esteira que foi, então, revestida por um quarto pedaço de papel mata-borrão seco. O artigo foi, então, colocado em uma prensa hidráulica e aplicou-se uma pressão de 5,5 quilogramas/centímetro quadrado ao artigo durante 30 segundos. O artigo prensado foi removido e colocado em um secador de folhas (secador de folhas, obtido a partir da Testing Machines Incorporated, Amityville, Nova York, EUA) até ficar seco (cerca de cinco minutos).

O artigo seco foi separado com a finalidade de remover as folhas de mata-borrão e proporcionar uma folha de prova. No decorrer da operação, anotou-se qualquer puxamento de fibras a partir da folha de prova que foi observada. Esse puxamento de fibra é indicativo de um adesivo não-disperso. A folha de prova separada foi examinada contra uma luz de fundo para determinação de manchas transparentes, que também são indicativas de um adesivo não-disperso. Quatro folhas de prova foram preparadas e avaliadas. A soma dos resultados para quatro folhas de prova foi registrada utilizando-se a seguinte classificação:

Nota	Descrição
1	não se observaram fibras puxadas nem manchas
2	1 a 3 manchas observadas; não se observaram fibras puxadas
3	4 a 5 manchas observadas; não se observaram fibras puxadas
4	mais de 5 manchas observadas; ou fibras puxadas observadas

Para uso na presente invenção, um adesivo ou uma fita é “dispersível em água” se a mesma receber uma nota de 1 ou 2 no teste de dispersibilidade em água. Cada um dos exemplos 1 e 11, e dos exemplos comparativos 1 a 16 receberam uma nota de “1” e, portanto, são dispersíveis em água.

O adesivo do exemplo 1 e a fita do exemplo comparativo 13 foram avaliados por dispersibilidade em água em uma faixa de pH. Um tecido leve foi revestido em ambos os lados pela composição adesiva descrita no exemplo 1 com a finalidade de produzir a fita do exemplo 12. Portanto, o exemplo 12 era uma fita de revestimento duplo tendo uma espessura de adesivo de cerca de 0,025 mm (0,001 polegada) em cada lado e uma espessura total sem uma tira removível de 0,075 mm (0,003 polegada).

O teste de “dispersibilidade em água” descrito anteriormente foi repetido na faixa de pH de 2 a 10. O pH da água empregada durante o ciclo desintegrador foi ajustado utilizando-se 0,1 N de ácido clorídrico ou 0,1 N de hidróxido de sódio e, então, verificado utilizando-se o papel de teste de pH. Além disso, utilizou-se água desionizada no lugar de água da torneira. Os resultados são mostrados na tabela 10 abaixo.

Tabela 10: Dispersibilidade em Água do Exemplo 12 e do Exemplo Comparativo 13.

Ex.	pH	Grau de Dispersibilidade em Água
12	2	2
CE 13	2	4
12	4	1
CE 13	4	1
12	6	1
CE 13	6	1
12	12	1
CE 13	12	1

Exemplos 13 a 17.

Cada um dos exemplos 1 a 11 utilizou um terpolímero que compreende unidades interpolimerizadas de um primeiro acrilato de alquila tendo 4 átomos de carbono (isto é, acrilato de butila), de um segundo acrilato de alquila tendo 1 átomo de carbono (isto é, acrilato de metila), e de um ácido acrílico como o ácido vinil carboxílico (isto é, BA:MA:AA) com uma razão de peso de 50:25:25. Os exemplos 13 a 16 utilizam unidades interpolimerizadas de primeiros acrilatos de alquila alternativos, segundos acrilatos de alquila e/ou ácidos vinil carboxílicos de modo a demonstrar as modalidades exemplares adicionais da presente descrição. As composições de polímero acrílico são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11: Polímeros Acrílicos dos Exemplos 13 a 17 e comparados aos Exemplos 1 a 11.

Ex.	Polímero	Primeiro acrilato (partes)	Segundo acrilato (partes)	Ácido vinil carboxílico (partes)	Monômero adicional (partes)
1 a 11	BA:MA:AA	BA (50)	MA (25)	AA (25)	--

13	BA:MA:MAA	BA (50)	MA (25)	MAA (25)	--
14	BA:MA:MAA:HEA	BA (45)	MA (25)	MAA (15)	HEA (15)
15	BA:EA:MAA	BA (50)	EA (25)	AA (25)	--
16	MBA:MA:AA	MBA (50)	EA (25)	AA (25)	--
17	2-EHA:EA:AA	2-EHA (50)	EA (25)	AA (25)	--

O polímero do exemplo 13 precipitou a partir da solução durante a preparação. Embora não tentado, acredita-se que as soluções para revestimento podem ser preparadas a partir de polímeros acrílicos contendo os monômeros do exemplo 13 se as razões de peso dos monômeros forem variadas ou, conforme mostrado no exemplo 14, se um monômero co-polimerizável adicional tiver sido incluído.

Os polímeros acrílicos dos exemplos 14 a 17 foram preparados de acordo com a "Preparação Geral de Soluções Poliméricas." As soluções para revestimento que contêm uma amina foram preparadas de acordo com a "Preparação Geral de Soluções para Revestimento" de acordo com as composições mencionadas na tabela 12. As composições adesivas preparadas utilizando-se a amina EM T/25 são identificadas pela letra "A," enquanto as composições adesivas preparadas utilizando-se a diamina EDM T/25 são identificadas pela letra "B." Essas soluções para revestimento foram usadas para preparar amostras de fita adesiva sensível à pressão de revestimento único, de acordo com a "Preparação Geral da Fita."

Tabela 12: Composição dos Exemplos 14 a 17.

Exemplo	Polímero (gramas)	Amina	Amina (gramas)	Reticulador (% em peso)	Neutralização (% de ácido)
14-A	57,1	EM T/25	31	1.	35.
14-B	57,1	EDM T/25	31	1.	35.
15-A	97,4	EM T/25	31	1.	35.
15-B	97,4	EDM T/25	31	1.	35.
16-A	98,4	EM T/25	31	1.	35.
16-B	98,4	EDM T/25	31	1.	35.
17-A	97,4	EM T/25	31	1.	35.
17-B	97,4	EDM T/25	31	1.	35.

Cada um desses exemplos foram testados por "Adesividade em Ângulo de 90°," "Resistência da emenda," "Força de Retenção," "Tempo de Cisalhamento," e "Dispersibilidade em Água" (isto é, "W-D"). Os resultados são registrados na tabela 13.

Tabela 13: Propriedades dos Exemplos 14 a 17.

		Adesividade a 90° (N/m)		Resistência da emenda (kN/m)	Força de retenção (minutos)	Tempo de cisalhamento (minutos)	W-D Nota
Ex.	Plastificante	RT	C	RT	RT	RT	1

14-A	EM T/25	95	96	5,7	5	> 2800	1
14-B	EDM T/25	140	136	7,2	35	> 2800	1
15-A	EM T/25	146	110	8,4	336	2721	1
15-B	EDM T/25	183	145	8,3	411	585	1
16-A	EM T/25	160	114	8,8	532	2208	1
16-B	EDM T/25	205	170	9,4	611	1164	1
17-A	EM T/25	170	135	7,9	277	359	1
17-B	EDM T/25	225	191	8,1	342	528	1

Várias modificações e alterações desta invenção se tornarão aparentes aos versados nessas técnicas sem que se desvie do escopo e do espírito da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:
um polímero acrílico que compreende monômeros copolimerizados de

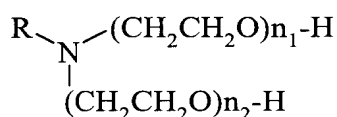
(a) um primeiro acrilato de alquila, sendo que o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila tem pelo menos 4 átomos de carbono,

(b) um segundo acrilato de alquila, sendo que o grupo alquila do segundo acrilato de alquila tem de 1 a 3 átomos de carbono, e

(c) um primeiro ácido vinil carboxílico; e

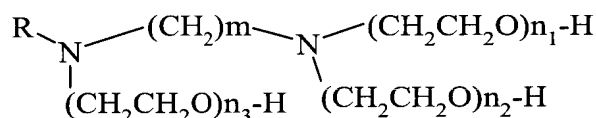
um plastificante que compreende um segmento de amina terciária di-etoxilada, sendo que o plastificante é selecionado do grupo que consiste em:

uma amina de acordo com a fórmula:



e

uma diamina de acordo com a fórmula:



sendo que n_1 , n_2 , e n_3 são independentemente selecionados, n_1 e n_2 são maiores que 1, R é um grupo alquila, e m está entre 1 e 4, inclusive.

2. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero acrílico compreende de 30 a 70% do primeiro acrilato de alquila, de 15 a 35% do segundo acrilato de alquila, e de 15 a 35% do primeiro ácido vinil carboxílico, em peso.

3. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila tem de 4 a 8 átomos de carbono.

4. Adesivo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o grupo alquila do primeiro acrilato de alquila tem de 4 a 5 átomos de carbono.

5. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o grupo alquila do segundo acrilato de alquila tem de 1 a 2 átomos de carbono.

6. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato o polímero acrílico compreende monômeros copolimerizados do primeiro acrilato de alquila, do segundo acrilato de alquila, do primeiro ácido vinil carboxílico e de um ou mais monômeros copolimerizados adicionais.

7. Adesivo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais é selecionado do grupo que consiste em um monoéster de ácido acrílico com um álcool, um monoéster de ácido

metacrílico com um álcool, um acrilato de hidróxi alquila, acrilamida, N-vinil pirrolidona e N-vinil caprolactama.

8. Adesivo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos um dos monômeros copolimerizados adicionais consiste em um terceiro acrilato de alquila.

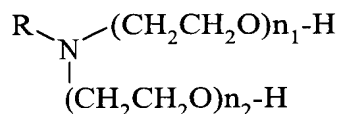
9. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro ácido vinil carboxílico é ácido acrílico.

10. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que n_1 e n_2 são menores que 20.

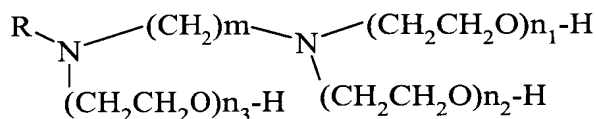
11. Adesivo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a soma de n_1 e n_2 está entre 5 e 15, inclusive.

12. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R é um grupo alquila que tem de 10 a 18 átomos de carbono.

13. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o plastificante compreende a amina de acordo com a fórmula:



14. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o plastificante compreende a diamina de acordo com a fórmula:



15. Adesivo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a soma de n_1 , n_2 e n_3 está entre 5 e 15, inclusive.

16. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende, ainda, um agente de neutralização.

17. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende, ainda, um reticulador.

18. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o adesivo é dispersível em água.

19. Fita, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um suporte e uma primeira camada adesiva aderida a uma primeira superfície principal do suporte, sendo que a primeira camada adesiva compreende o adesivo de acordo com a reivindicação 1.

20. Fita, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende, ainda, uma segunda camada adesiva aderida a uma segunda superfície principal do suporte.

21. Método de emenda, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

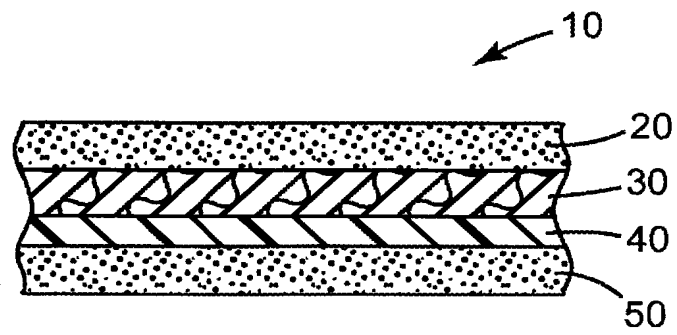
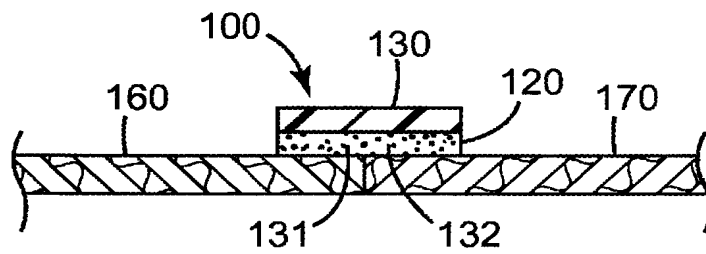
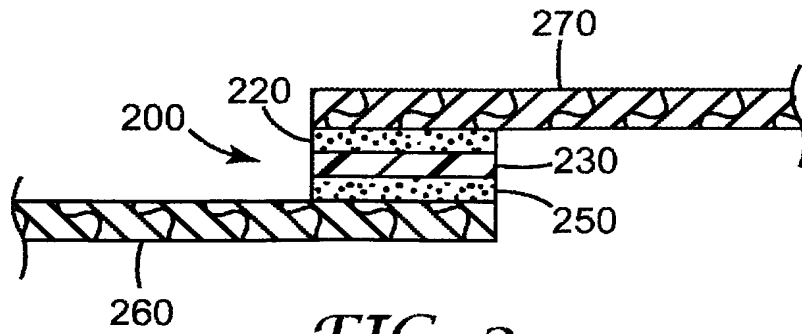
(a) colocar a fita de acordo com a reivindicação 19 em contato com uma primeira superfície principal de uma primeira manta, de tal modo que uma primeira porção da primeira camada adesiva seja unida à primeira superfície principal da manta; e

5 (b) ligar uma segunda porção da primeira camada adesiva a uma primeira superfície principal de uma segunda manta.

22. Método de emenda, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

10 (a) colocar a fita de acordo com a reivindicação 20 em contato com uma primeira superfície principal de uma primeira manta, de tal modo que pelo menos uma porção da primeira camada adesiva seja unida à primeira superfície principal da manta; e

 (b) colocar pelo menos uma porção da segunda camada adesiva em contato com uma primeira superfície principal de uma segunda manta.

*FIG. 1**FIG. 2**FIG. 3*

RESUMO

“ADESIVOS ACRÍLICOS CONTENDO UM PLASTIFICANTE DE AMINA”

5 A presente invenção refere-se a adesivos acrílicos que contêm um polímero acrílico e um plastificante. O polímero acrílico inclui monômeros copolimerizados de um primeiro acrilato de alquila, de um segundo acrilato de alquila e de um ácido vinil carboxílico. O grupo alquila do primeiro acrilato de alquila tem pelo menos 4 átomos de carbono, e o grupo alquila do segundo acrilato de alquila tem de 1 a 3 átomos de carbono. Os plastificantes incluem um segmento de amina terciária di-etoxilada.