



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112014018254-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 23/01/2013

**(45) Data de Concessão:** 24/08/2021

**(54) Título:** DISPERSÃO AQUOSA, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UMA DISPERSÃO COMPREENDENDO POLÍMERO ADESIVO, USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, E, ARTIGO DE AUTOADESIVO

**(51) Int.Cl.:** C09J 133/08; C09J 133/10; C09J 7/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 06/02/2012 EP 12153979.5.

**(73) Titular(es):** BASF SE.

**(72) Inventor(es):** MATTHIAS GERST; MICHAEL GROSS.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2013051188 de 23/01/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/117428 de 15/08/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 24/07/2014

**(57) Resumo:** DISPERSÃO AQUOSA, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UMA DISPERSÃO COMPREENDENDO POLÍMERO ADESIVO, USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, E, ARTIGO DE AUTOADESIVO. A invenção diz respeito a uma dispersão aquosa contendo pelo menos um polimerizado disperso em água tendo um peso molecular médio menor que 50.000 e uma temperatura de transição vítrea de 40 °C a 0 °C, que pode ser produzido por polimerização por emulsão na presença de pelo menos um regulador de peso molecular de uma mistura de monômeros contendo pelo menos 40% em peso de (met)acrilatos de alquila C1 a C20, 0 a 30% em peso de vinil aromáticos, pelo menos 0,1% em peso de monômeros ácidos e 0 a 50% em peso de monômeros adicionais. A dispersão pode, em particular, ser usada como um agente de pegajosidade para adesivos.

“DISPERSÃO AQUOSA, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UMA DISPERSÃO COMPREENDENDO POLÍMERO ADESIVO, USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, E, ARTIGO DE AUTOADESIVO”

[0001] A invenção diz respeito a uma dispersão aquosa compreendendo pelo menos um polímero disperso em água e tendo um baixo peso molecular e uma temperatura de transição vítrea definida, que pode ser preparada por polimerização de emulsão, na presença de pelo menos um agente de transferência de cadeia, de uma mistura de monômeros compreendendo (met)acrilatos de alquila  $C_1$  a  $C_{20}$ , monômeros ácidos e opcionalmente vinilaromáticos e também monômeros adicionais. A invenção também diz respeito a usos da dispersão, como agentes de pegajosidade para adesivos, por exemplo.

[0002] Com adesivos sensíveis à pressão (PSAs) há um desejo não somente de adesão efetiva ao substrato, mas também para resistência interna suficiente na camada de adesivo (coesão). Adesão e coesão são propriedades de desempenho mutuamente opostas. Medições que ocasionam uma melhora na adesão tendem a levar ao mesmo tempo a uma deterioração na coesão e vice versa. Muitos polímeros de PSA, tendo ao mesmo tempo coesão suficientemente alta, apesar da falta de adesão suficiente. Adicionando o que se chama de agentes de pegajosidade é possível alcançar um aumento significativo na adesão de composições de adesivo. Agentes de pegajosidade são aditivos poliméricos para polímeros adesivos ou, geralmente, para elastômeros, que aumentam a autoadesão (pegajosidade, adesividade intrínseca, autoadesão) dos ditos polímeros ou elastômeros, de maneira tal que depois da aplicação rápida e suave da pressão, os sistemas aderem firmemente às superfícies. Agentes de pegajosidade comumente empregados incluem agentes de pegajosidade a base de resina natural, oligômeros de terpeno, resinas cumarina-indeno, resinas petroquímicas alifáticas e resinas fenólicas modificadas. No caso de resinas de fontes naturais, a disponibilidade

naturalmente flutuante e preço podem apresentar problemas. No caso de resinas sintéticas que são usadas como agentes de pegajosidade para dispersões de polímero de PSA aquosas, uma boa miscibilidade molecular de uma porção ou da quantidade total na película seca de adesivo é tão importante quanto uma alta compatibilidade com dispersões de polímero aquosas. Boa miscibilidade em películas de polímero é promovida por um peso molecular que é extremamente baixo. No caso de polímeros ou oligômeros de agente de pegajosidade sintético, um problema é que de maneira a alcançar baixos pesos moleculares, é necessário no estágio de preparação usar quantidades relativamente altas de agentes de transferência de cadeia. Isto pode levar a um nível relativamente alto de monômeros residuais não polimerizados que, por um lado, é frequentemente indesejável do aspecto de segurança do produto e, por outro lado, pode parecer um peso molecular inadequado na parte dos polímeros, têm um efeito fortemente plastificante nos polímeros adesivos, que pode levar a um efeito adverso indesejavelmente forte na coesão. O uso de poliacrilatos de baixo peso molecular como agentes de pegajosidade para formulações adesivas é referido em WO 2005/047342, por exemplo. Um exemplo de um produto comercial deste tipo é Acronal® A107 (nome formador: Acronal® 7 D). Formulações adesivas produzidas nelas possuem boa pegajosidade e adesão. Para certas aplicações, entretanto, elas são muito “macias”; em outras palavras, a coesão é inadequada.

[0003] Foi um objetivo da presente invenção fornecer substâncias que são adequadas como agentes de pegajosidade para dispersões de PSA aquosas e com as quais é possível otimizar as propriedades adesivas dos PSAs, em particular para artigos autoadesivos, tais como rótulos adesivos, lâminas adesivas ou fitas adesivas e também adesivos de chão. Em particular, além de boa adesão, coesão extremamente boa deve ser alcançada ao mesmo tempo. Desta maneira observou-se dispersões de polímero aquosas tais em mais detalhe, a base de polímeros de acrilato sintéticos, definidos de baixo peso

molecular.

[0004] A invenção fornece uma dispersão aquosa compreendendo pelo menos um polímero disperso em água e tendo um peso molecular médio menor que 50.000 e uma temperatura de transição vítrea maior ou igual a -40°C a menor ou igual a 0°C, preferivelmente maior ou igual a -35°C a menor ou igual a 0°C, que pode ser preparada por polimerização de emulsão na presença de pelo menos um agente de transferência de cadeia e que pode ser preparada de uma mistura de monômeros compreendendo

- (a) pelo menos 40 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>,
- (b) 0 % a 30 % em peso de pelo menos um vinilaromático,
- (c) pelo menos 0,1 % em peso de pelo menos um ácido monômero,
- (d) 0 % a 50 % em peso de monômeros adicionais,

para as quantidades de monômero sendo com base em cada caso na soma de todos os monômeros.

[0005] A dispersão da invenção compreende como um constituinte essencial um polímero que pode ser preparado por polimerização de emulsão; o polímero disperso é então um polímero de emulsão. O termo “polímero” daqui em diante engloba não somente polímeros (baixo peso molecular), mas também oligômeros.

[0006] Os polímeros podem ser preparados por polimerização de emulsão convencional usando quantidades não normalmente grandes de agentes de transferência de cadeia. As dispersões de agente de pegajosidade resultantes então podem ser combinadas, como um componente de mistura, com polímeros adesivos para formar dispersões de PSA. Em vez de seu uso como um componente de mistura, as dispersões de agente de pegajosidade também podem ser preparadas in situ por um procedimento em estágios pela polimerização de emulsão de uma dispersão de PSA na presença de um polímero adesivo.

[0007] No texto a seguir, o termo “(met)acrilato” e designações similares são usados como uma notação abreviada para “acrilato ou metacrilato”.

[0008] Um adesivo sensível à pressão (PSA) é um adesivo viscoelástico cuja película de ajuste a temperatura ambiente (20°C) no estado seco permanece permanentemente pegajoso e adesivo. Aderência aos substratos é realizada imediatamente por aplicação suave de pressão. Uma dispersão de PSA é uma composição que compreende um polímero, disperso em água ou em meio aquoso, que tem propriedades de adesivo sensível à pressão.

[0009] Um polímero adesivo no sentido da invenção é um polímero tendo uma temperatura de transição vítrea na faixa de -60°C a -20°C.

[00010] A temperatura de transição vítrea dos polímeros pode ser determinada por calorimetria de varredura diferencial (ASTM 3418/82, 20 k/min, temperatura média).

[00011] Um agente de pegajosidade é um aditivo polimérico ou oligomérico para polímeros adesivos ou, geralmente para elastômeros que aumenta a autoadesão (pegajosidade, adesividade inerente, autoadesão) de tais sistemas, de maneira tal que eles sejam aderidos firmemente às superfícies depois de pressão rápida e suave aplicada.

[00012] O polímero de agente de pegajosidade candidato é composto até certo ponto de pelo menos 40 % em peso, mais particularmente de 60 % a 99,9 % em peso ou de 60 % a 99,7 % em peso ou de 70 % a 98 % em peso, de pelo menos um (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, acrilatos de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> e metacrilatos de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> são preferidos. Exemplos de monômeros adequados incluem metacrilato de metila, acrilato de metila, acrilato de n-butila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de n-hexila, acrilato de octila e acrilato de 2-etilexila. Em particular, misturas dos alquil ésteres de ácido (met)acrílico também são adequados. Especialmente preferidos são

acrilato de 2-etilexila, acrilato de n-butila e metacrilato de metila.

[00013] O polímero de agente de pegajosidade candidato opcionalmente pode ser composto de vinilaromáticos. Os monômeros vinilaromáticos (b) podem ser usados em quantidades de 0 % a 30 % em peso, mais particularmente de 0,5 % a 25 % em peso ou de 2 % a 20 % em peso, a base da quantidade total de monômeros. Vinilaromáticos preferidos são os tendo até 20 átomos de C. Compostos vinilaromático contemplados incluem viniltolueno, alfa- e para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno e - preferivelmente - estireno.

[00014] O polímero de agente de pegajosidade candidato é formado até uma extensão de pelo menos 0,1 % em peso, preferivelmente em quantidades de 0,1 % a 20 % em peso, mais preferivelmente 0,2 % a 10 % em peso, muito preferivelmente 0,5 % a 7 % em peso, a base da quantidade total de monômeros, de ácido monômeros. Ácido monômeros são monômeros etilenicamente insaturados, radicalmente polimerizáveis que têm pelo menos um grupo ácido. Exemplos de monômeros ácidos incluem ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados e ácido vinilfosfônico. Ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados usados são preferivelmente ácidos alfa,beta-monoetilenicamente insaturados monocarboxílicos e dicarboxílicos que têm 3 a 6 átomos de C na molécula. Exemplos destes são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido vinilacético e ácido vinilático. Exemplos de ácidos sulfônicos etilenicamente insaturados adequados incluem ácido vinilsulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido acrilamidometilpropanossulfônico, acrilato de sulfopropila e metacrilato de sulfopropila. Os monômeros ácidos são preferivelmente selecionados do grupo que consiste em ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido vinilacético, ácido vinilático, ácido vinilsulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido

acrilamidometilpropanossulfônico, acrilato de sulfopropila e metacrilato de sulfopropila e misturas destes monômeros. Particularmente preferidos são ácido acrílico e ácido metacrílico e uma mistura destes.

[00015] O polímero de agente de pegajosidade candidato opcionalmente pode ser composto de monômeros adicionais (d), diferentes dos monômeros (a) a (c). Os monômeros adicionais (d) são usados preferivelmente em quantidades de 0 % a 50 % em peso, mais particularmente de 0,1 % a 40 % em peso, ou de 1 % a 30 % em peso, a base da quantidade total de monômeros. Os monômeros adicionais (d) podem ser selecionados de (met)acrilatos de hidroxialquila  $C_1$  a  $C_{20}$ , ésteres de vinila de ácidos carboxílicos compreendendo até 20 átomos de C, nitrilas etilenicamente insaturadas, haletos de vinila, éteres de vinila de álcoois compreendendo 1 a 10 átomos de C, hidrocarbonetos alifáticos tendo 2 a 8 átomos de C e uma ou duas ligações duplas, ou misturas destes monômeros. Exemplos de ésteres de vinila de ácidos carboxílicos tendo 1 a 20 átomos de C são laurato de vinila, estearato de vinila, propionato de vinila, ésteres de vinila de ácido versático e - preferivelmente - acetato de vinila. Exemplos de nitrilas são acrilonitrila e metacrilonitrila. Os haletos de vinila são cloreto-, fluoreto- ou brometo-substituído, compostos etilenicamente insaturados, preferivelmente cloreto de vinila e cloreto de vinilideno. Exemplos de éteres de vinila incluem vinil metil éter e vinil isobutil éter. Éteres de vinila preferidos são os de álcoois compreendendo 1 a 4 átomos de C. Hidrocarbonetos tendo 2 a 8 átomos de C e uma ou duas ligações duplas olefinicas incluem etileno, propileno, isopreno e cloropreno. Particularmente preferidos como monômeros adicionais são acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, (met)acrilatos de hidroxialquila  $C_1$ - $C_{10}$  e (met)acrilamida e também misturas destes monômeros.

[00016] Em uma modalidade da invenção o polímero pode ser preparado de uma mistura de monômeros compreendendo

- (a) 60 % a 99,7 % em peso de pelo menos um (met)acrilato de alquila  $C_1$  a  $C_{10}$ ,
- (b) 0 % a 30 % em peso de estireno,
- (c) 0,2 % a 20 % em peso de pelo menos um ácido monômero selecionado de ácido acrílico e ácido metacrílico,
- (d) 0,1 % a 30 % em peso de monômeros adicionais selecionado de (met)acrilatos de hidroxialquila  $C_1$  a  $C_{10}$  e acetato de vinila,

as figuras para as quantidades de monômero sendo com base em cada caso na soma de todos os monômeros.

[00017] O polímero é preparado na presença de pelo menos um agente de transferência de cadeia de maneira a alcançar o baixo peso molecular de acordo com a invenção. A quantidade de agente de transferência de cadeia usado neste caso é estabelecida, de maneira tal que a massa molar média é menor que 500.000, preferivelmente de 1500 a 45 000 ou de 2000 a 20.000. Quantidades de agente de transferência de cadeia típicas são, por exemplo, pelo menos 1 parte em peso, preferivelmente mais que 1 parte em peso como, por exemplo, 2 a 30 partes em peso, por 100 partes em peso de monômeros.

[00018] Os agentes de transferência de cadeia são geralmente compostos de baixo peso molecular com um peso molar menor que 2000, mais particularmente de menor que 1000 g/mol. Exemplos de agentes de transferência de cadeia incluem compostos orgânicos compreendendo enxofre na forma ligada, mais particularmente compostos tendo um grupo tiol ou sulfito, tais como alquil mercaptanos, ácidos tiocarboxílicos, ésteres tiocarboxílicos, mercaptoalcanóis, mercaptoalquiltrialcaxisilanos, tioglicóis, dialquil sulfitos, diaril sulfitos, dialquil dissulfitos ou tioureia. Exemplos são terc-butil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, éster etilxílico do ácido tioglicóico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, tioglicol, etiltioetanol, sulfito de di-n-butila, sulfito de di-n-octila, sulfito de difenila, disulfito de diisopropila, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol,



1,4-mercaptobutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiônico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético e tioureia. O agente de transferência de cadeia é preferivelmente selecionado do grupo que consiste em terc-dodecil mercaptano, n-dodecil mercaptano e (2-etilexil) tioglicolato. Particularmente preferido é (2-etilexil) tioglicolato (EHTG).

[00019] A natureza e quantidades dos monômeros e de pelo menos um agente de transferência de cadeia são estabelecidos, de maneira tal que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero seja maior ou igual a  $-40^\circ\text{C}$ , preferivelmente maior ou igual a  $-35^\circ\text{C}$ , a menor ou igual a  $0^\circ\text{C}$ . A  $T_g$  aqui é a  $T_g$  realmente mensurável, que pode diferir do  $T_g$  teórico calculável usando a equação conhecida como a equação Fox. O  $T_g$  teórico do polímero, calculado usando a equação Fox para uma polimerização sem agente de transferência de cadeia, é preferivelmente maior que  $-25^\circ\text{C}$ . Também é preferido que o  $T_g$  teórico calculado usando a equação Fox seja maior que a  $T_g$  realmente medida para o polímero. A diferença da  $T_g$  teórico menos  $T_g$  real é mais preferivelmente maior que  $3^\circ\text{C}$ , mais particularmente maior que  $5^\circ\text{C}$ . A temperatura de transição vítrea pode ser determinada por calorimetria de varredura diferencial (por exemplo, ASTM 3418/82, 20 K/min, temperatura média).

[00020] A  $T_g$  teórica pode ser calculada usando a equação Fox. A temperatura de transição vítrea teórica  $T_g$  aqui significa o valor limite da temperatura de transição vítrea para a qual tende com peso molecular crescente. De acordo com Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 e de acordo com Ullmann's Enciclopädie der technischen Chemie, Volume 19, página 18, 4a edição, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), a temperatura de transição vítrea dos copolímeros com não mais que um grau de reticulação muito baixo é dada em boa aproximação por:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

onde  $x^1, x^2, \dots x^n$  são as frações de massa dos monômeros 1, 2, ..., n e  $T_g^1$ ,

$T_g^2, \dots, T_g^n$  são as temperaturas de transição vítrea dos polímeros compostos em cada caso somente de um dos monômeros 1, 2, ..., n, em graus Kelvin. Os valores  $T_g$  para os homopolímeros da maioria dos monômeros são conhecidos e são listados, por exemplo, em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 5, Volume A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; outras fontes de temperaturas de transição vítrea para homopolímeros incluem, por exemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polímero Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975 e 3rd Ed., J. Wiley, New York 1989).

[00021] Os polímeros podem ser preparados por polimerização de emulsão e são então polímeros de emulsão, com os monômeros etilenicamente insaturados, radicalmente polimerizáveis mencionados anteriormente sendo polimerizados por polimerização de emulsão radicalmente iniciada em água. De maneira a ajudar na dispersão dos monômeros no meio aquoso, é possível usar os emulsificantes e/ou coloides protetores que são costumeiramente usados como dispersantes.

[00022] Uma descrição abrangente dos coloides protetores adequados é encontrada em Houben-Weila, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Compounds], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Emulsificantes contemplados incluem compostos ativos de superfície aniônicos, catiônicos e não iônicos, cujo peso molecular numérico médio é tipicamente abaixo de 2000 g/mol ou preferivelmente abaixo de 1500 g/mol, enquanto que o peso molecular numérico médio dos coloides protetores é acima de 2000 g/mol, de 2000 a 100.000 g/mol, por exemplo, mais particularmente de 5000 a 50.000 g/mol. É preferido usar emulsificantes aniônicos e não iônicos como substâncias ativas de superfície. Exemplos de emulsificantes adequados incluem álcoois graxos  $C_8$  a  $C_{36}$  etoxilados tendo um grau de etoxilação de 3 a 50, alquilfenóis  $C_4$  a  $C_{12}$  mono-, di- e tri-etoxilados tendo um grau de

etoxilação de 3 a 50, sais de metal alcalino de dialquil ésteres de ácido sulfosuccínico, sais de metal alcalino e sais de amônio de sulfatos de alquila  $C_8$  a  $C_{12}$ , sais de metal alcalino e sais de amônio de ácidos alquilsulfônicos  $C_{12}$  a  $C_{18}$  e sais de metal alcalino e sais de amônio de ácidos alquilarilsulfônicos  $C_9$  a  $C_{18}$ . Exemplos de emulsificantes catiônicos são compostos tendo pelo menos um amino ou amônio e pelo menos um grupo alquila  $C_8$ - $C_{22}$ . Se grupo de emulsificantes e/ou coloides protetores estiverem entre os auxiliares usados para dispersar os monômeros, as quantidades destes que são usadas são, por exemplo, 0,1 % a 5 % em peso, a base dos monômeros. Nomes comerciais de emulsificante incluem, por exemplo, Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. A substância ativa de superfície é usada tipicamente em quantidades de 0,1 % a 10 % em peso, com base nos monômeros a ser polimerizados.

[00023] Na polimerização de emulsão é usual usar iniciadores solúveis em água para a polimerização por radical dos monômeros. Iniciadores solúveis em água para polimerização de emulsão são, por exemplo, sais de amônio e sais de metal alcalino de ácido peroxidissulfúrico, por exemplo, peroxidissulfato de sódio, peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos, por exemplo, hidroperóxido de terc-butila. Também são adequados os chamados sistemas de iniciador redução-oxidação (redox). Os sistemas iniciadores redox são compostos de pelo menos um agente de redução, normalmente inorgânico e um agente de oxidação orgânico ou inorgânico. O componente de oxidação compreende, por exemplo, os iniciadores de polimerização de emulsão já identificados anteriormente. O componente de redução compreende, por exemplo, sais de metal alcalino de ácido sulfuroso, tais como, por exemplo, sulfito de sódio, hidrogenossulfito de sódio, sais de

metal alcalino de ácido diensulfuroso, tais como dissulfito de sódio, compostos de adição de bissulfato com aldeídos alifáticos e cetonas, tais como bissulfato de acetona, ou agentes de redução, tais como ácido hidroximetanossulfínico e seus sais, ou ácido ascórbico. Os sistemas iniciadores redox podem ser usados junto com compostos de metal solúveis cujo componente metálico é capaz de existir em uma pluralidade de estados de valência. Exemplos de sistemas iniciadores redox típicos incluem ácido ascórbico/sulfato de ferro (II)/ peroxidissulfato de sódio, hidroperóxido de terc-butila/dissulfito de sódio e hidroperóxido de terc-butila/Na- ácido hidroximetanossulfônico. Os componentes individuais, por exemplo, o componente de redução, também podem ser misturas, um exemplo sendo uma mistura do sal de sódio de ácido hidroximetanossulfínico com dissulfito de sódio. Os compostos estabelecidos são usados normalmente na forma de soluções aquosas, com a concentração inferior sendo determinada pela quantidade de água que é aceitável na dispersão e a concentração superior pela solubilidade do respectivo composto em água. Geralmente, a concentração é 0,1 % a 30 % em peso, preferivelmente 0,5 % a 20 % em peso, mais preferivelmente 1,0 % a 10 % em peso, com base na solução. A quantidade dos iniciadores é geralmente 0,1 % a 10 % em peso, preferivelmente 0,5 % a 5 % em peso, com base nos monômeros a ser polimerizados. Também é possível usar dois ou mais diferentes iniciadores na polimerização de emulsão.

[00024] A polimerização de emulsão acontece no geral em 30 a 130, preferivelmente 50 a 90°C. O meio de polimerização pode ser composto tanto de água sozinha ou de misturas de água e líquidos miscíveis em água, tais como metanol, etanol ou tetraidrofurano. É preferido usar somente água. Na polimerização também é possível, para um estabelecimento mais efetivo do tamanho de partícula, por exemplo, para incluir uma sementeira do polímero na carga inicial.

[00025] A maneira na qual o iniciador é adicionado ao vaso de polimerização no curso da polimerização de emulsão aquosa de radical é conhecida por um versado na tecnologia. Ele pode ser incluído na íntegra na carga inicial ao vaso de polimerização, ou ainda introduzido continuamente ou em estágios de acordo com seu consumo no curso da polimerização de emulsão aquosa de radical. Em cada caso individual, isto dependerá da natureza química do sistema iniciador e também na temperatura de polimerização. É preferido incluir uma parte na carga inicial e abastecer o restante na zona de polimerização na taxa na qual ele é consumido. O agente de transferência de cadeia igualmente pode ser incluído em parte na carga inicial ou adicionado completa ou parcialmente durante a polimerização ou no sentido do final da polimerização.

[00026] Os monômeros são preferivelmente adicionados pelo menos parcialmente continuamente durante a polimerização. Em parte também é possível que monômeros estejam incluídos na carga inicial no vaso de polimerização antes de começar a polimerização. É preferido incluir não mais que 30 % em peso da quantidade total dos monômeros, mais preferivelmente não mais que 20 % em peso, muito preferivelmente não mais que 10 % em peso dos monômeros, na carga inicial no vaso de polimerização. Os monômeros restantes - isto é, preferivelmente, pelo menos 70 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 80 % em peso, muito preferivelmente pelo menos 90 % em peso - são adicionados continuamente durante a polimerização. Em uma modalidade particular nenhum monômero é incluído na carga inicial - em outras palavras, a quantidade total dos monômeros é corrida durante a polimerização. Os componentes individuais podem ser adicionados ao reator, no caso do processo de alimentação, antes, no lado ou acima, através da base do reator.

[00027] De maneira a remover os monômeros residuais também é possível adicionar iniciador adicional (desodorização química) depois do final

da polimerização de emulsão apropriada, isto é, depois de uma conversão de todos os monômeros. No caso da polimerização de emulsão, dispersões aquosas do polímero são obtidas no geral com teores sólidos de 15 % a 75 % em peso, preferivelmente de 40 % a 75 % em peso. O polímero assim preparado é usado preferivelmente na forma de sua dispersão aquosa.

[00028] A distribuição de tamanho das partículas da dispersão pode ser monomodal, bimodal ou multimodal. No caso de distribuição do tamanho de partícula monomodal, o tamanho de partícula médio das partículas do polímero dispersas na dispersão aquosa é preferivelmente menor que 400 nm, mais particularmente menor que 300 nm. Com preferência particular o tamanho de partícula médio é situado entre 140 e 300 nm. Por tamanho de partícula médio aqui entende-se o  $d_{50}$  da distribuição do tamanho de partícula, isto é, 50 % em peso da massa total de todas as partículas têm um diâmetro de partícula menor que o  $d_{50}$ . A distribuição do tamanho de partícula pode ser determinada de uma maneira conhecida usando a ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025-1039). No caso de distribuição do tamanho de partícula bimodal ou multimodal, o tamanho de partícula pode quantificar até 1000 nm. O pH do polímero dispersão é estabelecido preferivelmente a um nível maior que 4,5, mais particularmente a um nível entre 5 e 8.

[00029] A invenção também fornece uma dispersão adesiva, isto é, uma dispersão aquosa que além do polímero de baixo peso molecular descrito anteriormente compreende pelo menos um polímero adesivo disperso. O polímero adesivo tem um maior peso molecular médio que o polímero de baixo peso molecular. Um polímero adesivo para os propósitos da invenção é um polímero tendo uma temperatura de transição vítrea na faixa de  $-60^{\circ}\text{C}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de transição vítrea do polímero é preferivelmente maior que a temperatura de transição vítrea do polímero adesivo, mais particularmente maior em pelo menos  $1^{\circ}\text{C}$  ou em pelo menos  $2^{\circ}\text{C}$ .

[00030] Na dispersão adesiva, o polímero adesivo está presente em quantidades preferivelmente de 60 % a 95 % em peso, mais particularmente de 70 % a 90 % em peso e o polímero de baixo peso molecular está presente em quantidades de 5 % a 40 % em peso, mais particularmente de 10 % a 30 % em peso, as quantidades sendo com base em cada caso em teor de sólidos.

[00031] Os polímeros adesivos podem ser polímeros obtidos por polimerização por radical dos compostos etilenicamente insaturados (monômeros) ou podem ser polímeros obtidos por policondensação, tais como poliuretanos, por exemplo. O polímero adesivo consiste preferivelmente até certo ponto em pelo menos 40 % em peso ou pelo menos 60 % em peso, ou pelo menos 80 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 90 % em peso, dos chamados monômeros principais. Os monômeros principais são preferivelmente selecionados de (met)acrilatos de alquila  $C_1$ - $C_{20}$ , ésteres de vinila de ácidos carboxílicos compreendendo até 20 átomos de C, vinilaromáticos tendo até 20 átomos de C, nitrilas etilenicamente insaturadas, haletos de vinila, éteres de vinila de álcoois compreendendo 1 a 10 átomos de C, hidrocarbonetos alifáticos tendo 2 a 8 átomos de C e uma ou duas ligações duplas, ou misturas destes monômeros. Polímeros adesivos adequados são mais particularmente poli(met)acrilatos, copolímero etileno/acetato de vinila, poliuretanos, resinas de poliamida, poliésteres saturados, poliolefinas, copolímeros bloco estireno/butadieno, copolímeros bloco estireno/isopreno, poliimidas, PVC e polivinilpirrolidona.

[00032] Polímeros adesivos preferidos são polímeros de (met)acrilato e polímeros de acetato de vinila. Os polímeros de (met)acrilato são formados de pelo menos um monômero de (met)acrilato, que pode ser copolimerizado com monômeros adicionais. Os polímeros de acetato de vinila são formados de pelo menos um monômero de acetato de vinila, que pode ser copolimerizado com monômeros adicionais; copolímero etileno/acetato de vinila é um exemplo. Monômeros adequados são, por exemplo, ésteres de alquila de ácido

(met) acrílico tendo um radical alquila  $C_1$ -  $C_{10}$ , tais como metacrilato de metila, acrilato de metila, acrilato de n-butila, acrilato de etila e acrilato de 2-etilexila. Em particular, misturas dos alquil ésteres de ácido (met)acrílico também são adequados. Ésteres de vinila de ácidos carboxílicos tendo 1 a 20 átomos de C são, por exemplo, laurato de vinila, estearato de vinila, propionato de vinila, ésteres de vinila de ácido versático e acetato de vinila. Compostos vinilaromático contemplados incluem viniltolueno,  $\alpha$ - e p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno e - preferivelmente - estireno. Exemplos de nitrilas são acrilonitrila e metacrilonitrila. Os haleto de vinila são compostos de cloreto-, fluoreto- ou brometo-substituídos, etilenicamente insaturados, preferivelmente cloreto de vinila e cloreto de vinilideno. Exemplos de éteres de vinila incluem vinil metil éter e vinil isobutil éter. Éteres de vinila preferidos são os de álcoois compreendendo 1 a 4 átomos de C. Hidrocarbonetos adequados tendo 4 a 8 átomos de C e duas ligações duplas olefínicas são, por exemplo, butadieno, isopreno e cloropreno. Hidrocarbonetos tendo 2 a 4 átomos de C são, por exemplo, etileno, propileno ou buteno. Monômeros principais adequados são acrilatos de alquila  $C_1$  a  $C_{10}$  e metacrilatos de alquila  $C_1$  a  $C_{10}$ , mais particularmente alquilacrilatos  $C_1$  a  $C_8$  e metacrilatos e vinilaromáticos, mais particularmente estireno e misturas destes. Especialmente preferidos são acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de n-hexila, acrilato de octila e acrilato de 2-etilexila, estireno e também misturas destes monômeros.

[00033] Assim como os monômeros principais, o polímero adesivo pode compreender monômeros adicionais, exemplos sendo monômeros ácidos, monômeros contendo grupos hidroxila, mais particularmente (met)acrilatos de hidroxialquila  $C_1$ - $C_{10}$ , ou (met)acrilamida. Monômeros adicionais também incluem feniloxietilglicol mono(met)acrilato, (met)acrilato de glicidila, (met)acrilatos de aminoalquila, tais como, por exemplo,



(met)acrilato de 2-aminoetila. Grupos alquila têm preferivelmente de 1 a 20 átomos de C. Outros monômeros adicionais incluem monômeros de reticulação. Os monômeros adicionais são usados geralmente em menores quantidades; sua fração no total é preferivelmente abaixo de 10 % em peso, mais particularmente abaixo de 5 % em peso.

[00034] Polímeros adesivos preferidos da composição adesiva são polímeros de acrilato ou metacrilato que são formados não somente de monômeros de éster acrílico e/ou éster metacrílico, mas também de monômeros tendo grupo ácidos. Os monômeros tendo grupos ácidos estão presentes preferivelmente em não menos que 0,1 % em peso, por exemplo 0,1 % a 15 % em peso, preferivelmente em quantidades de 0,1 % a 5 %, mais preferivelmente 0,2 % a 4 %, muito preferivelmente 0,5 % a 3 % em peso, com base na quantidade total de monômeros. Exemplos de monômeros tendo grupos ácidos são monômeros tendo grupos de ácido carboxílico, sulfônico ou fosfônico. Grupos ácido carboxílico são preferidos. Exemplos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico ou ácido fumárico. Os grupos ácidos podem estar presentes na forma de seus sais.

[00035] Os polímeros adesivos radicalmente polimerizados podem ser preparados, da mesma maneira que para a preparação dos polímeros de baixo peso molecular, por polimerização de emulsão. Para preparar a dispersão adesiva é possível misturar uma dispersão aquosa que não compreende nenhum polímero adesivo, mas compreende o polímero de baixo peso molecular com uma dispersão aquosa que compreende um polímero adesivo. Em uma modalidade preferida da invenção, o polímero de baixo peso molecular descrito anteriormente é preparado in situ na presença de pelo menos um polímero adesivo disperso em água.

[00036] A dispersão adesiva da invenção é preferivelmente uma dispersão de PSA e pode compreender aditivos. Os aditivos são selecionados, por exemplo, de cargas, corantes, auxiliares de controle de fluxo, espessantes,

preferivelmente espessantes associativos, desespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes umectantes, protetores de UV e, opcionalmente, outros agentes de pegajosidade. Preferivelmente, entretanto, nenhum outro agente de pegajosidade é incluído. Para umectação mais efetiva das superfícies, as dispersões adesivas podem, em particular, compreender auxiliares de umectação, exemplos sendo etoxilados de álcool graxo, alquilfenol etoxilados, ésteres sulfosuccínicos, nonilfenol etoxilado, polioxietilenos/propilenos ou dodecilsulfonatos de sódio. A quantidade é geralmente 0,05 a 5 partes em peso, mais particularmente 0,1 a 3 partes em peso, por 100 partes em peso de polímero (sólido).

[00037] A invenção também fornece uso do dispersão aquosa do polímero de baixo peso molecular como um aditivo em composições adesivas ou de revestimento como, por exemplo, agente de pegajosidade para adesivos e mais particularmente para produção de artigos autoadesivos, mais particularmente para produção de rótulos adesivos, lâminas adesivas ou fitas adesivas, exemplos sendo fitas adesivas para a fixação de componentes, especialmente na construção de automóvel, para artigos eletrônicos ou em aplicações de construção e também para adesivos de chão.

[00038] A invenção também fornece artigos autoadesivos que podem ser obtidos por revestimento de um material carreador com uma dispersão aquosa da invenção compreendendo pelo menos um polímero adesivo.

[00039] Dispersões adesivas da invenção podem ser usadas para produção de artigos adesivos e artigos tratados autoadesivamente. O artigo de adesivo pode ser um rótulo. Um rótulo preferido é um rótulo de papel autoadesivo ou rótulo de película, o adesivo sendo aplicado ao papel ou a uma película como material carreador. O artigo de adesivo também pode ser uma fita adesiva, onde o adesivo é aplicado a um material carreador tipo fita. O material carreador da fita adesiva pode compreender panos tecidos ou não tecidos, películas, papel, feltros, espumas e coextrudatos, ou combinações

destes. Campos de aplicação são fitas adesivas sem carreador, de lado único e lado duplo, fitas adesivas médicas, fitas de embalagem adesivas, fitas de revestimento de cabo, fitas de assentamento de tapete, fitas de montagem adesivas, fitas adesivas para fixar folhas de feltro de telhado, materiais carreadores autoadesivamente tratados, tais como espumas, por exemplo, folhas de betume e similares.

[00040] Para produção dos artigos adesivos, uma camada de adesivo pode ser aplicada ao material carreador de uma maneira costumeira como, por exemplo, por rolagem, revestimento com espátula, espalhamento, etc. Onde uma dispersão adesiva aquosa é usada, a água pode ser removida por secagem a 50 a 150°C, por exemplo. Os substratos revestidos obtidos desta maneira são usados, por exemplo, como artigos autoadesivos, tais como rótulos, fitas ou lâminas adesivas. Os carreadores podem, para este propósito, ser cortados antes ou depois da aplicação do adesivo, para formar fitas, rótulos ou lâminas adesivas. Para o último uso, o lado revestido com PSA dos substratos pode ser revestido com um papel de liberação, tais como com um papel siliconizado, por exemplo.

[00041] A invenção também fornece uma fita adesiva que tem pelo menos uma camada carreadora e é revestida em um ou ambos os lados com pelo menos uma dispersão de PSA da invenção. Materiais carreadores preferidos para produção de fitas adesivas são polietileno (PE), polipropileno orientado (oPP), tereftalato de polietileno (PET), espuma PE e espuma poliuretano (espuma PU).

[00042] Para a produção de fitas adesivas, o peso de aplicação da dispersão de PSA, com base no teor de sólidos, é preferivelmente pelo menos 20 g/m<sup>2</sup> ou pelo menos 30 g/m<sup>2</sup>, por exemplo, 60 a 80 g/m<sup>2</sup>.

[00043] Uma modalidade da invenção é uma fita adesiva onde o material da camada carreadora é selecionado de PE, oPP, PET, espuma PE ou espuma PU e/ou a fita adesiva tem pelo menos uma camada protetora

destacável que reveste a camada do adesivo.

[00044] O artigo de adesivo pode ser um rótulo de película ou uma lâmina adesiva, mais particularmente uma lâmina decorativa ou uma lâmina protetora, com o adesivo sendo aplicado a um material carreador de película de polímero. Os artigos adesivos são então preferivelmente autoadesivos e consistem, no geral, em um polimérico material carreador e uma camada do adesivo aplicada a um ou ambos os lados, preferivelmente um lado. O material carreador pode compreender, por exemplo, películas transparentes de polímero. As películas transparentes de polímero podem consistir, por exemplo, em poliolefinas, tais como polietileno ou polipropileno, que podem ser biaxial ou monoaxialmente orientados, ou de poliésteres, tereftalato de polietileno, policloreto de vinila, poliestireno ou poliamida. Especialmente adequados são carreadores transparentes feitos, por exemplo, de poliolefinas, mais particularmente polietileno ou polipropileno orientado (oPP), ou de poliésteres. A espessura da película é geralmente não mais que 0,5 mm, preferivelmente não mais que 0,3 mm ou não mais que 0,2 mm. Películas de polietileno podem ter uma espessura da película, por exemplo, de 70 a 130 micrômetros ou de 80 a 130 micrômetros. Películas de tereftalato de polietileno podem ter uma espessura da película, por exemplo, de 15 a 50 micrômetros ou de 20 a 40 micrômetros. Películas de oPP podem ter uma espessura da película, por exemplo, de 40 a 130 micrômetros ou de 50 a 100 micrômetros. As películas transparentes de polímero têm uma transmissão de luz de geralmente pelo menos 85 %, preferivelmente pelo menos 88 % ou pelo menos 90 %, mensurável, por exemplo, de acordo com ASTM D 1003-07.

[00045] As dispersões de polímero aquosas da invenção têm propriedades muito boas do agente de pegajosidade quando usados em combinação com polímeros adesivos e permitem a produção de artigos adesivos tendo propriedades adesivas muito boas, particularmente em relação

à combinação de boa adesão e boa coesão.

## Exemplos

Compostos usados:

AA	ácido acrílico
MAA	ácido metacrílico
AM	acrilamida
MMA	metacrilato de metila
nBA	acrilato de n-butila
VAc	acetato de vinila
EHTG	(2-etilexil) tioglicolato

## Testes de desempenho

[00046] As dispersões de PSA foram aplicadas ao papel de silicone Laufenberg NSA 1370, secas e transferidas para papel de rótulo Herma (75 g/m<sup>2</sup>, não impresso), para dar uma taxa de aplicação de 18 g/m<sup>2</sup> do adesivo seco. Depois de condicionar os laminados em condições padrão (23°C, 50 % de umidade relativa) por pelo menos 16 horas, determinações foram feitas da resistência ao descascamento (adesão), a resistência ao cisalhamento (coesão) e a rápida pegajosidade a 23°C.

O carreador revestido com PSA foi cortado em tiras de teste 25 mm de largura.

### a) Rápida pegajosidade

[00047] Na determinação da rápida pegajosidade (superfície pegajosa, também chamada laço pegajoso), uma determinação é feita da força com a qual um adesivo aplicado a um material carreador ligando sem pressão em um substrato oposto à remoção do substrato em uma velocidade de remoção definida. O material carreador é papel de rótulo de 75 g/m<sup>2</sup>, o substrato é papelão. Uma tira de teste de 25 mm de largura e 250 mm de comprimento é cortada do carreador revestido com adesivo e armazenada em condições padrão (23°C, 50 % de umidade relativa) por pelo menos 16 horas. As duas

extremidades da tira de teste são dobradas sobre um comprimento de aproximadamente 1 cm com o lado adesivo para dentro. Um laço é formado da tira adesiva com o lado adesivo para fora e as duas extremidades são colocadas junto e grampeada na mandíbula superior de uma máquina de teste de tensão. O substrato de teste montado é grampeado na mandíbula inferior e o substrato de teste é inserido. O laço da tira adesiva é movido para baixo pela máquina de teste de tensão a uma velocidade de 300 mm/minuto e então o lado adesivo da tira de teste se liga ao substrato sem pressão adicional. A máquina de teste de tensão é interrompida e é imediatamente movida para cima novamente quando a borda da base da mandíbula superior é 40 mm acima do substrato. O resultado do teste é reportado em N/25 mm de largura. O valor máximo na tela ( $F_{max}$ ) é lido como a medição da superfície pegajosa. Uma média é formada de pelo menos dois resultados individuais.

b) Resistência ao cisalhamento (coesão)

[00048] Para a determinação da resistência ao cisalhamento, as tiras de teste foram aderidas à placa de aço com uma área ligada de 25 x 25 mm, roladas para baixo uma vez usando um rolo que pesa 1 kg e, depois de 10 minutos, carregadas em suspensão com um peso de 1 kg. A resistência ao cisalhamento (coesão) foi determinada em condições padrão (23°C; 50 % de umidade relativa). A medição da resistência ao cisalhamento é o tempo em horas até que o peso caia; a média foi calculada de pelo menos 3 medições em cada caso.

c) Resistência ao descascamento (adesão)

[00049] Para a determinação da resistência ao descascamento (adesão), uma tira de teste 25 mm de largura foi aderida a um corpo de prova de papelão e rolada para baixo uma vez usando um rolo de peso de 1 kg. Ele foi então grampeado por uma extremidade nas mandíbulas superiores de um aparato de teste de tensão de deformação. A tira adesiva foi removida da superfície de teste em um ângulo de 180° e a 300 mm/min - a tira adesiva foi

curvada em torno e removida paralelo ao corpo de prova e a expedição da força requerida para alcançar isto foi registrada. A medição da resistência ao descascamento foi a força em N/25 mm que foi obtida como o valor médio de pelo menos duas medições. A resistência ao descascamento foi medida 1 minuto depois da união. Depois deste tempo, a resistência da ligação se desenvolveu completamente. Os métodos de teste correspondem essencialmente aos métodos de teste finais (FTM) 1, 8 e 9.

### Exemplos

[00050] Dispersões de polímero aquosas foram preparadas por polimerização de emulsão dos componentes reproduzidos na tabela 1, com as propriedades identificadas na tabela 1. Adicionalmente usados em cada polimerização de emulsão foram 1 parte em peso de Disponil® FES 77 (emulsificante), 0,2 parte em peso de Dowfax® 2A1, 0,4 parte em peso de persulfato de sódio (iniciador), 0,16 parte em peso de bissulfito de acetona e 0,1 parte em peso de hidroperóxido de terc-butila. O teor de sólidos foi aproximadamente 52-56 % em peso. O pH foi ajustado a aproximadamente 5-7.

[00051] Exemplos D1 a Dx são inventivos, enquanto que exemplos C<sub>1</sub> a Cx são não inventivos, exemplos comparativos.

Tabela 1: Componentes para preparar dispersões de polímero e propriedades destes; quantidades em partes em peso

	C <sub>1</sub>	D1	D2	D3	C2	C3	D4
AA	-	-	-	-	-	-	-
MAA	1	1	1	1	1	1	1
MMA	49,5	49,5	49,5	49,5	79,5	79,5	79,5
nBA	49,5	49,5	49,5	49,5	19,5	19,5	19,5
EHTG	1	5	10	20	5	10	20
Mw	43 400	8650	3960	2100	8220	4110	2110
Tg [°C]	13	-3	-18,4	-40,4	45	23,5	-12,1
Tg por Fox <sup>1)</sup> [°C]	14	14	14	14	63,3	63,3	63,3

<sup>1)</sup> temperatura de transição vítrea teórica, calculada usando a equação Fox

Tabela 1 (continua)

	D5	D6	C4	C5
AA	5	-	-	-
MAA	-	1	1	1
MMA	40	9,5	9,5	9,5
nBA	55	89,5	89,5	89,5
EHTG	10	1	10	20
Mw	4300	43 100	4180	2090
Tg [°C]	-24	-39	-57	-67
Tg por Fox <sup>1)</sup> [°C]	7,6	-32,9	-32,9	-32,9

Tabela 1 (continua)

	C7	D7	C8	D8	C9	D9
AA	-	-	-	-	-	-
MAA	1	1	1	1	1	1
MMA	39,5	39,5	29,5	29,5	19,5	19,5
nBA	59,5	59,5	69,5	69,5	79,5	79,5
EHTG	0	1	0	1	0	1
Mw	210,000	37 300	280,000	37 000	242 000	37 300
Tg [°C]	1	-2	-11	-16	-24	-28
Tg por Fox <sup>1)</sup> [°C]	1	1	-12	-12	-23	-23

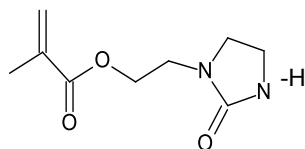
Tabela 1 (continua)

	D10	D11	C10	D12	D13	C11
AA	5	5	5	5	5	5
VAc	-	-	-	10	10	10
MMA	45	45	45	35	35	35
nBA	50	50	50	50	50	50
EHTG	10	5	1	10	5	1
Mw	3950	7620	37 100	3960	7500	36 000
Tg [°C]	-19	-3	14	-25	-18	7
Tg por Fox <sup>1)</sup> [°C]	14	14	14	9	9	9

Tabela 1 (continua)

	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20
MAA	1	1	1	1	1	1	1
HPA 6)	4						
UMA 2)	1	1	4				
GMA 3)				1	4		
DAAM 4)						1	4
ADDH 5)						0,5	2
MMA	48	48	45	48	45	48	45
nBA	50	50	50	50	50	50	50
EHTG	10	10	10	10	10	10	10
Mw	4280	4260	4220	4260	4320	4320	4190
Tg [°C]	-23	-21	-20	-21	-21	-17	-19
Tg por Fox <sup>1)</sup> [°C]	10			13.1	12.6		

2) UMA = ureidometacrilato



3) GMA = metacrilato de glicidila

4) N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)acrilamida (diacetona acrilamida)

5) diidrazida adípica

6) HPA = acrilato de hidroxipropila



Tabela 1 (continua)

	D21	D22	D23
AA			0,25
MAA	1	0,25	
AM		0,5	0,5
Estireno	10		
MMA	39	20,25	45
nBA	50	79	54.25
EHTG	10	1	10
Mw	4340	ca. 40.000	ca. 15 000
Tg [°C]	-23	-28	ca. -15
Tg por Fox <sup>1)</sup> [°C]	13,4	-22	+ 7,5

## Exemplo comparativo C6

[00052] O produto comercial Acronal® A 107 foi usado como exemplo comparativo C6.

[00053] Este produto é um poliacrilato aniônico (copolímero de nBA e (met)ácido acrílico).

Tg: -46°C

Peso molecular médio Mw = 148 000 g/mol

## Dispersões de PSA

[00054] Dispersões de PSA (adesivo sensível à pressão) foram preparadas, em cada caso, de aproximadamente 20 partes em peso de dispersões D1 a D21 ou dispersões comparativas C<sub>1</sub> a C<sub>11</sub> como agentes de pegajosidade, aproximadamente 80 partes em peso de Acronal® V 215 como polímero adesivo e 0,5 parte em peso de Lumiten® I-SC (agente umectante), as quantidades sendo com base, em cada caso, nos sólidos presentes nas respectivas dispersões.

[00055] Os resultados do teste para rápida pegajosidade, resistência ao cisalhamento e resistência ao descascamento são sumarizados na tabela 2.

Tabela 2: resultados do teste para rápida pegajosidade, resistência ao cisalhamento e resistência ao descascamento

Usado	Rápida pegajosidade Fmax [N/25mm]	Resistência ao cisalhamento [horas]	Resistência ao descascamento [N/25mm]
C <sub>1</sub>	1,5	113	6,3
D1	3,4	63,5	10,8
D2	3,9	49,8	8,8
D3	6,9	20,6	8,8
C2	0,7	40	2,7
C3	1,0	> 130	2,5
D4	4,0	84,5	6,5
D5	4,3	33,9	10,3

Usado	Rápida pegajosidade Fmax [N/25mm]	Resistência ao cisalhamento [horas]	Resistência ao descascamento [N/25mm]
D6	5,5	15,1	13,9
C4	5,2	6,7	10,3
C5	3,9	6,8	9,5
C6	4,4	3,6	9,8
C7	2,8	96	5,0
D7	4,0	88	10,1
C8	3,0	98	6,3
D8	5,1	42	10,3
C9	3,5	87	7,2
D9	5,9	20	14,1
D10	5,0	30	13,8
D11	2,9	56	11
C10	0,4	> 100	4,2
D12	4,9	30	12,4
D13	4,2	50	8,9
C11	1,4	> 100	5,1
D14	4,6	20,1	14,4
D15	5,1	30,1	12,7
D16	4,9	54,3	15,3
D17	5,1	29,5	11,3
D18	4,5	31,2	13,5
D19	4,3	>120	12,5
D20	4,3	>120	11,3
D21	5,5	18	14,9
D22	5,8	26,6	17,9
D23	5,3	15,5	19,7

[00056] Os resultados mostram que para C1-C3 e para C7-C11, os valores de rápida pegajosidade e resistência ao descascamento são muito baixos. Para C4, C5 e C6, os valores de resistência ao cisalhamento são muito baixos. O desejo aqui é para valores de resistência ao cisalhamento de pelo menos 15 horas, preferivelmente pelo menos 20 horas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão adesiva aquosa, compreendendo pelo menos um polímero adesivo disperso em água e pelo menos um polímero agente de pegajosidade disperso em água, onde o polímero agente de pegajosidade é um polímero tendo uma temperatura de transição vítrea, medida por Calorimetria de Varredura Diferencial de acordo com ASTM 3418/82 como ponto médio de temperatura a uma taxa de aquecimento de 20K/min, maior ou igual a -40°C e menor que 0°C, preferivelmente maior ou igual a -35°C e menor que 0°C, preparável por polimerização em emulsão na presença de pelo menos um agente de transferência de cadeia e preparável a partir de uma mistura de monômeros compreendendo

(a) pelo menos 40% em peso de pelo menos um (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>,

(b) 0% a 30% em peso de pelo menos um vinilaromático,

(c) pelo menos 0,1% em peso até 7% em peso de pelo menos um monômero ácido,

(d) 0% a 50% em peso de monômeros adicionais,

as quantidades de monômero estando baseadas em cada caso na soma de todos os monômeros,

caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea teórica do polímero agente de pegajosidade, calculada para uma polimerização sem agente de transferência de cadeia, é maior que -25°C, e o pelo menos um agente de transferência de cadeia é um composto orgânico que compreende enxofre em forma ligada, e o agente de transferência de cadeia é usado em uma quantidade que o peso molecular médio do polímero agente de pegajosidade seja menor que 50000.

2. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o peso molecular médio do polímero é de 1500 a 45000, preferivelmente de 2000 a 20000.

3. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que os monômeros (a) são usados em uma quantidade de 60% a 99,9% em peso e são selecionados de um ou mais (met)acrilatos de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>.

4. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que os monômeros (b) são selecionados de viniltolueno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno e - preferivelmente - estireno.

5. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que os monômeros ácidos (c) são usados em uma quantidade de 0,1% a 7% em peso e são selecionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido vinilacético, ácido vinilático, ácido vinilsulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido acrilamidometilpropanossulfônico, acrilato de sulfopropila e metacrilato de sulfopropila e misturas destes monômeros.

6. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que os monômeros adicionais (d) são usados em uma quantidade de 0,1% a 40% em peso e são selecionados de (met)acrilatos de hidroxialquila C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinila de ácidos carboxílicos compreendendo até 20 átomos de C, nitrilas etilenicamente insaturadas, haletos de vinila, éteres de vinila de álcoois compreendendo 1 a 10 átomos de C, hidrocarbonetos alifáticos tendo 2 a 8 átomos de C e uma ou duas ligações duplas, (met)acrilamida ou misturas destes monômeros.

7. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o polímero é preparável a partir de uma mistura de monômeros compreendendo

(a) 60% a 99,7% em peso de pelo menos um (met)acrilato de alquila C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>,

(b) 0% a 30% em peso de estireno,

(c) 0,2% a 7% em peso de pelo menos um monômero ácido selecionado de ácido acrílico e ácido metacrílico,

(d) 0,1% a 30% em peso de monômeros adicionais selecionados de (met)acrilatos de hidroxialquila C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> e acetato de vinila,

as quantidades de monômero estando baseadas em cada caso na soma de todos os monômeros.

8. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o agente de transferência de cadeia é usado em uma quantidade de pelo menos 1 parte em peso por 100 partes em peso de monômeros e é preferivelmente selecionado do grupo que consiste em terc-dodecil mercaptano, n-dodecil mercaptano e tioglicolato de 2-etilexila.

9. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o polímero adesivo está presente em quantidades de 60% a 95% em peso, mais particularmente de 70% a 90% em peso e o polímero de baixo peso molecular está presente em quantidades de 5% a 40% em peso, mais particularmente de 10% a 30% em peso, as quantidades estando baseadas em cada caso no teor de sólidos.

10. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a temperatura de transição vítrea do polímero é maior que a temperatura de transição vítrea do polímero adesivo, medida por Calorimetria de Varredura Diferencial de acordo com ASTM 3418/82 como ponto médio de temperatura a uma taxa de aquecimento de 20K/min.

11. Dispersão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o polímero de baixo peso molecular é preparado in situ por um procedimento em estágios na presença do polímero adesivo.

12. Método para produção da dispersão compreendendo polímero adesivo como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11,

caracterizado pelo fato de que compreende misturar uma dispersão aquosa do polímero agente de pegajosidade que não compreende polímero adesivo com uma dispersão aquosa compreendendo um polímero adesivo, ou compreende preparar o polímero agente de pegajosidade na presença de um polímero adesivo disperso em água.

13. Uso da dispersão aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser para produção de rótulos adesivos, lâminas adesivas ou fitas adesivas.

14. Artigo autoadesivo, caracterizado pelo fato de poder ser obtido por revestimento de um material carreador com uma dispersão compreendendo polímero adesivo como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

15. Uso da dispersão aquosa como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ser para produzir adesivos de chão.