



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

(21) **PI0617034-0 A2**

(22) Data de Depósito: 08/09/2006  
(43) Data da Publicação: 19/07/2011  
(RPI 2115)



(51) *Int.Cl.:*  
C09J 177/12 2006.01

(54) Título: **USO DE UM POLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE POLIÉSTER/AMIDA NUMA FORMULAÇÃO DE ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA APLICAR UM ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA LIGAR UM PRIMEIRO SUBSTRATO A UM SEGUNDO SUBSTRATO, ARTIGO TECIDO OU NÃO TECIDO, CAIXA, CAIXA DE PAPELÃO OU BANDEJA, LIVRO, E MELHORAMENTO EM ARTIGO**

(57) Resumo: USO DE UM POLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE POLIÉSTER/AMIDA NUMA FORMULAÇÃO DE ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA APLICAR UM ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA LIGAR UM PRIMEIRO SUBSTRATO A UM SEGUNDO SUBSTRATO, ARTIGO TECIDO OU NÃO TECIDO, CAIXA, CAIXA DE PAPELÃO OU BANDEJA, LIVRO, E MELHORAMENTO EM ARTIGO. Uso de um poliéster/amida numa formulação de adesivo hotmelt, sendo que o poliéster/amida inclui uma funcionalidade ácido dicarboxílico alifático curto e uma funcionalidade amida diol cristalizada simétrica.

(30) Prioridade Unionista: 08/09/2005 US 60/715,211

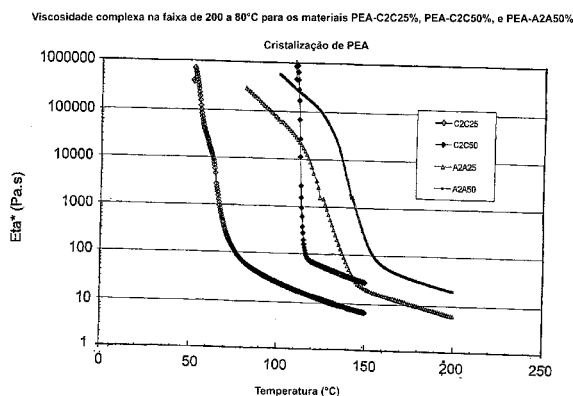
(73) Titular(es): Dow Global Technologies, Inc.

(72) Inventor(es): Rene Broos, Ronald Wevers, Rudolf J. Koopmans

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006035201 de 08/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/030791 de 15/03/2007





"USO DE UM POLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE POLIÉSTER/AMIDA NUMA  
FORMULAÇÃO DE ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA APLICAR UM  
ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA LIGAR UM PRIMEIRO SUBSTRATO  
A UM SEGUNDO SUBSTRATO, ARTIGO TECIDO OU NÃO TECIDO,  
5 CAIXA, CAIXA DE PAPELÃO OU BANDEJA, LIVRO, E MELHORAMENTO  
EM ARTIGO"

#### Histórico da invenção

A presente invenção refere-se a "adesivos hot melt"  
(adesivos de matéria fundida quente) e mais  
10 particularmente, a adesivos hot melt, baseados em  
composições de poliéter/amida.

Os adesivos hot melt são uma importante subclassificação  
de adesivos usados, por exemplo, em aplicações de  
encadernação, de instalação permanente de etiqueta/rótulo  
15 e de vedação de caixa de papelão. Historicamente, os  
adesivos hot melt basearam-se em polímeros derivados de  
petróleo tais como polietileno (PE), copolímero de  
etileno/acetato de vinila (EVA), policaprolactona (PCL),  
copolímeros em bloco estirênicos e misturas dos mesmos  
20 tais como poli(L-ácido láctico) e PCL (PLLA/PCL).  
Freqüentemente, as composições ainda são afixadas,  
plastificadas e reforçadas com uma variedade de resinas,  
óleos e ceras que derivam tanto de petróleo como de  
estoques de abastecimento ocorrendo naturalmente.  
25 Geralmente, estas composições são muito resistentes a  
biodegradação. Além disso, elas são difíceis de remover  
do substrato durante reciclagem. Sugeriu-se usar vários  
polímeros biodegradáveis tais como poliidroxialcanoatos e  
poliésteres de ácido láctico como polímeros-base em  
30 adesivos de matéria fundida quente. Entretanto, tais  
adesivos biodegradáveis sofrem, com respeito à sua  
estabilidade térmica e mecânica, quando se compara com os  
tradicionais adesivos de matéria fundida quente. Em  
particular, para materiais biodegradáveis é crucial um  
35 balanço entre estabilidade e degradação.

Usam-se resinas termoplásticas de poliamida como adesivos  
hot melt de alto desempenho (vide a seção "Polyamide

Resins of Synthetic Resins" na "Encyclopedia of Industrial Chemistry" de Ullmann, 7ª edição, 2006). Entretanto, tais materiais são muito resistentes à degradação. Freqüentemente, produzem-se resinas-base a partir de ácidos graxos dimerizados e amins específicas. Chen et al., em "Journal of Applied Polymer Science", volume 81, 2696-2701 (2001) e em "International Journal of Adhesion and Adhesives", 22, 75-79 (2002) descrevem polímeros de poliéster/amida usados como adesivos hot melt.

Peerman e Vertnik na patente U.S. nº 3.377.303 descrevem composições específicas com derivados de piperazina exibindo boa aderência a vinila (PVC).

A patente U.S. nº 6.172.167 divulga polímeros de poliéster/amida tendo boas propriedades mecânicas e ambientais. Os polímeros desta patente consistem de blocos estruturais com a estrutura geral -(CB-VB)- na qual CB representa de comprimento constante e VB representa um bloco de comprimento variável. Quando o peso molecular médio numérico da composição polimérica da patente '167 é maior que 10.000 gramas/mol, então as composições poliméricas têm aumento nas propriedades, resistência, rigidez, elasticidade e ductibilidade e mostram propriedades formadoras de película e de fibra melhoradas. Os monômeros para produzir aqueles polímeros de poliéster/amida podem derivar ou de fontes fósseis ou de fontes renováveis.

Existe uma necessidade contínua por adesivos hot melt que exibam propriedades mecânicas e térmicas aceitáveis, e que também sejam ambientalmente convenientes.

#### Sumário da invenção

A presente invenção provê, pelo menos em parte, uma solução para os problemas acima mencionados. Mais especificamente, a invenção provê o uso de um polímero termoplástico de poliéster/amida numa formulação de adesivo hot melt. O polímero termoplástico de poliéster/amida é selecionado do grupo consistindo de:

(a) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$  e  $-[DV-AA]-$ , onde H1 é  $-R-CO-NH-Ra-NH-CO-R-O-$  ou  $-R-NH-CO-R-CO-NH-R-O-$  onde Ra é R ou uma ligação, em cada ocorrência R é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático, AA é  $-CO-R'-CO-O-$  onde R' é uma ligação ou um grupo alifático, onde DV é  $-[R''-O]-$  e R'' é um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático; (b) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[DV-AA]-$ , e  $-[D2-O-AA]-$ , onde em cada ocorrência D2 é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático; (c) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-M-(AA)_n-$ , sendo que M é uma parcela orgânica n-valente, e n é maior ou igual a 3; (d) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-PA-(CO-O-R)_n-$ , sendo que PA é uma parcela orgânica n-valente, e n é maior ou igual a 3; (e) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H2-D]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-M-(AA)_n-$ , sendo que H2 é  $-CO-R-CO-NH-R-NH-CO-R-CO-O-$  onde em cada ocorrência R é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático, e onde D é  $-[R-O]-$ ; (f) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H2-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-P-(COOR)_n-$ ; (g) um polímero tendo a fórmula  $HO-D1-O-[-CO-AA_{1,2}-CO-O-D1-O-]_x-[CO-AA_{1,2}-CO-O-AD-O]_y-H$ , na qual O-D1-O representa o residual da funcionalidade diol, CO-AA<sub>1,2</sub>-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático ou da funcionalidade éster de diácido de alto ponto de ebulição, x e y são os números de unidades de repetição no bloco polimérico dentro dos colchetes; (h) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H2-D]-$ ,  $-[H2-O-D2]-$ ,  $-[D-AA]-$ , e  $-[D2-O-AA]-$ ; (i) um polímero tendo a fórmula  $HO-D1-O-[-CO-AA_{1,2}-CO-O-D1-O-]_x-[CO-AA_{1,2}-CO-O-$

CO-DD-CO]<sub>y</sub>-OH, na qual O-CO-DD-CO-O representa residual da funcionalidade diamida diácido; e (j) misturas dos mesmos.

5 A invenção provê também um método para aplicar um adesivo hot melt compreendendo as etapas de: (a) fundir uma formulação de adesivo hot melt da invenção para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida; (b) aplicar a formulação de adesivo hot melt fundida num primeiro substrato; e (c) resfriar a formulação de adesivo hot  
10 melt fundida para produzir um adesivo de hot melt solidificado ligado ao primeiro substrato.

A invenção provê ainda um método para ligar um primeiro substrato a um segundo substrato, compreendendo as etapas de: (a) colocar uma formulação de adesivo hot melt da  
15 invenção entre um primeiro e um segundo substratos; (b) fundir uma formulação de adesivo hot melt para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida em contato com o primeiro e o segundo substratos; e (c) resfriar a formulação de adesivo hot melt fundida para produzir um  
20 adesivo hot melt solidificado ligado ao primeiro e ao segundo substratos.

A invenção provê também um artigo tecido ou não tecido ligado por uma composição de adesivo hot melt tal como aqui descrito.

25 A invenção provê ainda um invólucro, caixa de papelão ou bandeja com um adesivo hot melt tal como aqui descrito.

A invenção provê também um livro compreendendo uma multiplicidade de folhas separadas empilhadas para formar um bloco de livro aderido ao longo de uma borda por uma  
30 película do adesivo aqui descrito.

A invenção provê ainda um artigo melhorado compreendendo um primeiro substrato ligado a um segundo substrato por meio de uma formulação de adesivo hot melt, sendo que o melhoramento compreende a formulação de adesivo hot melt  
35 sendo uma formulação de adesivo hot melt tal como aqui descrita.

Breve descrição de desenhos

A Figura 1 são gráficos relativos a dados de termoformação para várias formulações da presente invenção.

A Figura 2 são gráficos relativos a dados de propriedade mecânica dependente de temperatura para várias formulações da presente invenção.

A Figura 3 é um gráfico de DSC relativo ao comportamento de fusão de vários polímeros da invenção.

Descrição detalhada

10 Como notado acima, a invenção provê o uso de polímeros termoplásticos de poliéster/amida em formulações de adesivo hot melt. As formulações de adesivo hot melt da invenção exibem várias propriedades vantajosas, incluindo que elas podem ser usadas livre de solvente, elas possuem  
15 baixa viscosidade sob fusão, elas exibem boa aderência a uma variedade de substratos incluindo vinila, e elas exibem fluxo independente de cisalhamento e rápido tempo de ajuste. Além disso, as formulações podem ser processadas com agentes auxiliares mínimos, e elas são  
20 biodegradáveis e removíveis por vapor e, portanto, são ambientalmente convenientes.

Numa incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo uma primeira unidade de repetição representada pela fórmula  $-[H1-AA]-$  e uma segunda unidade de repetição representada pela fórmula  $-[DV-AA]-$  numa  
25 formulação de adesivo hot melt, onde H1 é  $-R-CO-NH-Ra-NH-CO-R-O-$  ou  $-R-NH-CO-R-CO-NH-R-O-$  onde Ra é R ou uma ligação, em cada ocorrência R é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou  
30 heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático, preferivelmente R é um grupo alifático de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono e AA é  $-CO-R'-CO-O-$  onde R' é uma ligação ou um grupo alifático, preferivelmente de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 4  
35 átomos de carbono, onde DV é  $-[R''-O]-$  e R'' é um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático.

Preferivelmente, R" é selecionado tal que R" (OH)<sub>2</sub> possa ser destilado da mistura reagente em derivação subsequente do polímero. Preferivelmente, R" é um grupo alifático de 1 a 8, mais preferivelmente de 2 a 4 átomos de carbono. Preferivelmente, o peso molecular do polímero é menor que 2000 grama/mol.

De acordo com uma representação, o polímero desta incorporação pode ser representado como tendo a fórmula HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]<sub>x</sub>-[CO-AA1-CO-O-AD-O]<sub>y</sub>-H, na qual O-D1-O representa o residual de uma funcionalidade diol volátil, CO-AA1-CO representa o residual de uma funcionalidade ácido dicarboxílico alifático (por exemplo de cadeia curta, por exemplo, com 6 ou menos átomos de carbono), e O-AD-O representa um residual de uma funcionalidade amida/diol de cristalização, simétrica, preferivelmente de cadeia curta (por exemplo, preferivelmente com 6 ou menos átomos de carbono na diamina), x e y são os números de cada uma das unidades de repetição preferivelmente selecionados tal que o peso molecular médio numérico do polímero seja menor que 2.000 grama/mol (g/mol). Note-se que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco AB. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura.

Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo unidades de repetição -[H1-AA]-, -[DV-AA]-, e -[D2-O-AA]- numa formulação de adesivo hot melt, onde em cada ocorrência D2 é independentemente um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático, e preferivelmente D2 é um grupo alifático. Assim, de acordo com uma representação o polímero desta incorporação pode ser representado como tendo a fórmula HO-D2-O-[-CO-AA1-CO-O-D1,2-O-]<sub>x</sub>-[CO-AA1-CO-O-AD-O]<sub>y</sub>-H, na qual O-D2-O

representa uma funcionalidade diol não volátil residual, CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático, O-AD-O representa o residual da funcionalidade diol poliamida, O-D1,2-O representa o residual da funcionalidade diol volátil ou da funcionalidade diol não volátil, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição no polímero. Neste relatório, define-se dióis não voláteis como tendo um peso molecular maior que o de 1,7-heptanodiol. Note-se que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como acima mostradas, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco AB. Na verdade, o polímero terá, preferivelmente, segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura. O peso molecular médio numérico do polímero transformado sendo, preferivelmente, maior que 4.000 g/mol.

Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-M-(AA)_n-$  numa formulação de adesivo hot melt, sendo que M é uma parcela orgânica n-valente, preferivelmente um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático tendo, preferivelmente, até 20 átomos de carbono, e n é maior ou igual a 3. Assim de acordo com uma representação (com uma única parcela M polifuncional construída na cadeia, embora seja possível uma pluralidade de M) o polímero desta incorporação pode ter a fórmula  $HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]_x-[CO-AA1-CO-O-AD-O]_y-CO-AA1-CO-O-M-(O-[CO-AA1-CO-O-D1]_x-O-[CO-AA1-CO-O-AD-O]_y-H)_{n-1}$ , na qual O-D1-O representa o residual da funcionalidade diol, CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático, O-AD-O representa o residual da funcionalidade poliamida diol, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição no polímero, o peso molecular médio numérico do polímero

sendo, preferivelmente, maior que 4.000 g/mol.

Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-PA-(CO-O-R)_n-$  numa formulação de adesivo hot melt, sendo que PA é uma parcela orgânica n-valente, preferivelmente um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático tendo, preferivelmente, até 20 átomos de carbono, e n é maior ou igual a 3. Assim de acordo com uma representação (com uma única parcela PA polifuncional construída na cadeia, embora seja possível uma pluralidade de PA) o polímero desta incorporação pode ter a fórmula  $HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]_x-[CO-AA1-CO-O-AD-O]_y-CO-PA-(CO-O-D1-[O-CO-AA1-CO-O-D1-O]_x-[CO-AA1-CO-O-AD-O]_y-H)_{n-1}$ , na qual O-D1-O representa o residual da funcionalidade diol, CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático, O-AD-O representa o residual da funcionalidade poliamida diol, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição no polímero, o peso molecular médio numérico do polímero sendo, preferivelmente, maior que 4.000 g/mol. Note-se que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco AB. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura.

Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H2-D]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-M-(AA)_n-$  numa formulação de adesivo hot melt, onde H2 é  $-CO-R-CO-NH-R-NH-CO-R-CO-O-$  onde em cada ocorrência R é independentemente um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático, preferivelmente R é um grupo alifático de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 4 átomos de carbono, e onde D é  $-[R-O]-$  e R é um grupo

alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico, ou aromático ou heteroaromático. De acordo com uma representação, o polímero desta incorporação pode ser representado pela fórmula (com uma

5 única parcela M polifuncional construída na cadeia, embora seja possível uma pluralidade de M): HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]<sub>x</sub>-[O-D1-O-CO-DD-CO-]<sub>y</sub>-O-M-(O-[CO-AA1-CO-O-D1]<sub>x</sub>-O-[O-D1-O-CO-DD-CO]<sub>y</sub>-OH)<sub>n-1</sub>, na qual CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido

10 dicarboxílico alifático, O-CO-DD-CO-O representa o residual da funcionalidade diamida diácido, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição no polímero. Preferivelmente, o polímero tem um peso molecular médio numérico maior que 4.000 g/mol. Note-se

15 que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco estrito. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por

20 segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura. Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo unidades de repetição -[H2-AA]-, -[R-O-AA]-, e -PA-(COOR)<sub>n</sub>- numa formulação de adesivo hot

25 melt. De acordo com uma representação desta incorporação (com uma única parcela PA polifuncional construída na cadeia, embora seja possível uma pluralidade de M) o polímero pode ser representado pela fórmula HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]<sub>x</sub>-[OC-DD-CO-O-D1-O]<sub>y</sub>-OC-PA-([CO-O-D1-O-CO-AA1-CO-]<sub>x</sub>[O-D1-O-CO-DD-CO]<sub>y</sub>-OH)<sub>n-1</sub>, na qual O-D1-O representa o residual da funcionalidade diol, CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido

30 dicarboxílico alifático, O-CO-DD-CO-O representa o residual da funcionalidade diamida diácido, x e y são os

35 números de cada uma das unidades de repetição no polímero. Preferivelmente, o polímero tem um peso molecular médio numérico maior que 4.000 g/mol. Note-se

que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco estrito. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura.

Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-}[-\text{CO-AA1,2-CO-O-D1-O-}]_x-$   
 10  $[\text{CO-AA1,2-CO-O-AD-O}]_y-\text{H}$  numa formulação de adesivo hot melt, na qual O-D1-O representa o residual da funcionalidade diol, CO-AA1,2-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático ou a funcionalidade éster de diácido de alto ponto de  
 15 ebulição, O-AD-O representa o residual da funcionalidade poliamida diol, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição dentro dos colchetes. O peso molecular médio numérico do polímero é, preferivelmente, maior que 4.000 g/mol. Note-se que embora por  
 20 conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco estrito. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e  
 25 o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura.

Noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero compreendendo unidades de repetição  $-\text{[H2-D]}-$ ,  
 $-\text{[H2-O-D2]}-$ ,  $-\text{[D-AA]}-$  (preferivelmente,  $-\text{[DV-AA]}-$ ), e  
 30  $-\text{[D2-O-AA]}-$  numa formulação de adesivo hot melt. Assim, de acordo com uma incorporação o polímero transformado pode ser representado pela fórmula  $\text{HO-D2-O-}[-\text{CO-AA1-CO-O-D1,2-O-}]_x-$   
 $[\text{O-D1,2-O-CO-DD-CO}]_y-\text{OH}$ , na qual O-D2-O representa o residual da funcionalidade diol não volátil,  
 35 CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático, O-CO-DD-CO-O representa o residual da funcionalidade diamida diácido, O-D1,2-O

representa o residual da funcionalidade diol volátil ou da funcionalidade diol não volátil, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição no polímero, o peso molecular médio numérico do polímero é, preferivelmente, maior que 4.000 g/mol. Note-se que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco estrito. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura.

Já noutra incorporação, a presente invenção é o uso de um polímero tendo a fórmula HO-D1-O-[-CO-AA1,2-CO-O-D1-O-]<sub>x</sub>-[CO-AA1,2-CO-O-CO-DD-CO]<sub>y</sub>-OH numa formulação de adesivo hot melt, na qual O-D1-O representa o residual da funcionalidade diol, CO-AA1,2-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático ou a funcionalidade éster de diácido de alto ponto de ebulição, O-CO-DD-CO-O representa o residual da funcionalidade diamida diácido, x e y são os números de cada uma das unidades de repetição dentro dos colchetes. O peso molecular médio numérico do polímero é, preferivelmente, maior que 4.000 g/mol. Note-se que embora por conveniência as unidades de repetição são tais como mostradas acima, o polímero não é necessariamente um copolímero em bloco estrito. Na verdade, o polímero terá preferivelmente segmentos com uma média de 2 unidades de repetição do mesmo tipo por segmento. A ordem de adição e o tempo de adição influenciarão a blocagem (blockiness) da estrutura.

Noutra incorporação, a presente invenção é um método para aplicar uma formulação de adesivo hot melt compreendendo as etapas de: (a) fundir uma formulação de adesivo hot melt da presente invenção para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida; (b) aplicar a formulação de adesivo hot melt fundida num primeiro substrato; e (c)

resfriar a formulação de adesivo hot melt fundida para produzir um adesivo de hot melt solidificado ligado ao primeiro substrato.

Já noutra incorporação, a presente invenção é um método para ligar um primeiro substrato a um segundo substrato, compreendendo as etapas de: (a) colocar uma formulação de adesivo hot melt da presente invenção entre o primeiro e o segundo substratos; (b) fundir uma formulação de adesivo hot melt para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida em contato com o primeiro e o segundo substratos; e (c) resfriar a formulação de adesivo hot melt fundida para produzir um adesivo hot melt solidificado ligado ao primeiro substrato e ao segundo substrato.

Noutra incorporação, a presente invenção é um artigo melhorado compreendendo um primeiro substrato ligado a um segundo substrato por meio de uma formulação de adesivo hot melt, sendo que o melhoramento compreende a formulação de adesivo hot melt sendo uma formulação de adesivo hot melt da presente invenção.

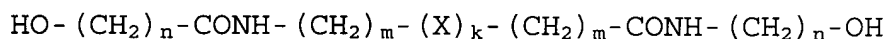
Note-se que nas fórmulas mostradas neste pedido o oxigênio na unidade de repetição ou porção de unidades está representado como ocorrendo numa extremidade da unidade de repetição ou porção da unidade de repetição. Entretanto, o oxigênio pode ter sido mostrado na outra extremidade da unidade de repetição ou porção da unidade de repetição e ainda representando a mesma estrutura real. Portanto, as estruturas aqui representadas serão reconhecidas como representando ambas as variantes.

Os polímeros da invenção podem ser preparados tal como descrito na patente U.S. n° 6.172.167 e/ou no pedido internacional de patente PCT/US2006/023450. Ambas as referências aqui se incorporam por referência.

A U.S. n° 6.172.167 ensina um processo para produzir polímeros de poliéster/amida tendo a fórmula HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-AD-O]<sub>y</sub>-H, na qual O-D1-O representa uma funcionalidade diol, CO-AA1-CO representa uma

funcionalidade ácido dicarboxílico alifático de cadeia curta (preferivelmente de 6 ou menos átomos de carbono), O-AD-O representa uma funcionalidade amida diol de cristalização simétrica de cadeia curta (por exemplo, 5 preferivelmente de 6 ou menos átomos de carbono na diamina), x e y são os números de cada uma das unidades de repetição dentro dos colchetes.

Como ensinado na USP 6.172.167, tais polímeros pode ser preparados a partir de misturas regentes compreendendo 10 uma amida diol. As amidas dióis que são particularmente úteis na prática da presente invenção têm a seguinte estrutura:



na qual X é NH, O ou S, k é de 0 a 1, m é de 1 a 4 e n é 15 de 4 a 6.

A amida diol pode ser preparada por quaisquer meios apropriados, entretanto considera-se vantajoso preparar a amida diol pela reação de polimerização por abertura de anel (ROP) entre pelo menos uma diamina primária e pelo 20 menos uma lactona. A preparação da amida diol também pode ser executada de acordo com os métodos descritos na patente U.S. n° 3.025.323 e em "Synthesis of Alternating Polyamideurethans by Reacting Diisocyanates com N,N'-di-(6-hidroxicaproil)alquilenodiaminas e N-hidroxi-alquil-6- 25 hidroxicaproamida" por S. Katayama et al., em J. Appl. Polym. Sci., volume 15, 775-796 (1971).

Neste relatório define-se uma diamina primária como um composto orgânico compreendendo dois grupos amina primária. A diamina primária pode compreender também 30 grupos amina secundária e amina terciária. A diaminas apropriadas são etilenodiamina, dietileno triamina, butanodiamina e hexanodiamina.

Preferivelmente, a lactona tem 4, 5 ou 6 átomos de carbono. As lactonas apropriadas incluem  $\gamma$ -butirolactona, 35  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona, pentadeca-lactona, glicolídio e lactídeos. O método preferido de executar tais reação é misturar, num reator de tanque agitado de

aço inoxidável, a lactona com a diamina numa razão de  
 pelo menos 2 mols de lactona por mol de diamina,  
 preferivelmente numa razão de 2,0 a 2,5 mols de lactona  
 por mol de diamina. Preferivelmente, executa-se a reação  
 5 sob uma camada de nitrogênio. Os reagentes podem ser  
 dissolvidos num solvente, mas geralmente é preferível  
 executar a reação na ausência de um solvente a fim de  
 eliminar o esforço requerido para separar o solvente da  
 composição polimérica produzida. Preferivelmente, mantém-  
 10 se a temperatura de reação num valor que seja menor que o  
 ponto de fusão da amida diol pura, preferivelmente entre  
 0°C e 30°C menor que o ponto de fusão, o que resulta  
 geralmente num produto compreendendo uma fração elevada  
 do produto amida diol desejado que pode ser usado em  
 15 etapas subseqüentes de processo sem a necessidade de  
 purificação adicional. Se a reação for executada na  
 ausência de um solvente todos os conteúdos do reator  
 geralmente solidificarão. Geralmente é preferível  
 permitir que a mistura reagente esfrie até a temperatura  
 20 ambiente e manter o produto nesta condição por várias  
 horas, preferivelmente por mais que 6 horas, mais  
 preferivelmente por mais que 12 horas para permitir  
 reação de qualquer diamina restante. A amida diol produto  
 pode então ser removida do reator aquecendo os conteúdos  
 25 do reator, preferivelmente sob uma camada de gás inerte  
 apropriado, até o produto fundir.

Uma amida diol particularmente preferida é o produto e  
 condensação preparado a partir de etilenodiamina e  $\epsilon$ -  
 caprolactona, codificada C2C nos exemplos e que tem a  
 30 seguinte estrutura:



O polímero de poliéster/amida alifático pode ser  
 produzido contatando uma amida diol diéster de ácido  
 dicarboxílico de baixo peso molecular e um diol de baixo  
 35 peso molecular, aquecidos para liquefazer a mistura após  
 o que se injeta o catalisador.

Definem-se diésteres de ácido dicarboxílico de baixo peso

molecular como tendo um peso molecular menor que 258 g/mol. As parcelas alquila do diéster de ácido dicarboxílico preferivelmente são as mesmas ou diferentes e têm entre 1 e 3 átomos de carbono. Preferivelmente, as  
5 parcelas alquila são grupos metila. A parcela dicarboxilato do diéster de ácido dicarboxílico tem, preferivelmente, entre 2 e 8 átomos de carbono, muitíssimo preferivelmente entre 4 e 6 átomos de carbono. Preferivelmente, a parcela dicarboxilato é um grupo  
10 succinato, glutarato ou adipato. Os ésteres de ácido dicarboxílico incluem succinato de dimetila, adipato de dimetila, oxalato de dimetila, malonato de dimetila e glutarato de dimetila.

Geralmente, executa-se a reação num desvolatilizador ou  
15 reator aquecido agitado, equipado com uma coluna de refluxo, sob uma camada de gás inerte. Numa incorporação preferida, primeiro mistura-se uma amida diol sólida com o diéster de ácido dicarboxílico. Depois, aquece-se a mistura de amida diol e diéster de ácido dicarboxílico  
20 até uma temperatura de cerca de 140°C ou até uma temperatura em a amida diol se dissolve completamente. Mantém-se a mistura de amida diol e diéster de ácido dicarboxílico nesta temperatura por 1,5 a 3 horas. Para minimizar a descoloração, primeiro mistura-se a bis amida  
25 diol com adipato de dimetila em temperatura ambiente e então se aquece a mistura para torná-la líquida e ao mesmo tempo acredita-se que a maioria das funções amina livre reativa são capturadas por reação de transamidação com adipato de dimetila para amidar funções. Depois se  
30 adiciona o diol e finalmente o catalisador (num momento quando se acreditar que a maioria das espécies agressivas já tiver reagido). O diol de baixo peso molecular é introduzido em excesso estequiométrico, a mistura é homogeneizada e finalmente injeta-se o catalisador para  
35 formar o pré-polímero de poliéster/amida alifático tendo um peso molecular médio numérico menor que 2000 g/mol. Neste relatório definem-se dióis voláteis como tendo um

peso molecular menor que o de 1,8-octanodiol. Os dióis apropriados incluem mono etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, e 1,7-heptanodiol. Adiciona-se o diol volátil no polímero e geralmente a mistura é homogeneizada por agitação contínua. Geralmente, mantém-se a temperatura na ou acima da temperatura de fusão da amida diol, tipicamente a cerca de 140°C. Preferivelmente, executa-se a reação sob uma camada de gás inerte aproximadamente na pressão atmosférica. Preferivelmente depois se adiciona o catalisador na mistura reagente. Pode se usar qualquer composto apropriado para catalisar reações de transesterificação e transamidação. Os catalisadores apropriados incluem tetrabutoxi de titânio (IV), acetato de zinco e acetato de magnésio.

A adição do diol volátil e do catalisador opcional resulta na evolução de um vapor compreendendo o álcool de baixo peso molecular ou mistura de álcoois correspondente à parcela ou parcela alquila dos ésteres de ácido dicarboxílico, e à formação do pré-polímero. O vapor é destilado da mistura reagente compreendendo o pré-polímero aproximadamente em pressão atmosférica. A reação continua até a evolução de álcool diminuir de intensidade.

Num segundo estágio do processo de policondensação a reação continua num reator desvolatilizador sob pressão reduzida para remover completamente os dióis voláteis livres e para aumentar o peso molecular e converter totalmente o pré-polímero com peso molecular menor que 2000 g/mol num polímero de poliéster amida com peso molecular maior que 4000 g/mol. Neste instante, outras espécies reativas tais como dióis não voláteis podem ser misturadas a fim de ainda aumentar o peso molecular ou introduzir propriedades específicas tais como ramificações ou interações hidrofóbicas.

Um polímero apropriado para uso numa formulação de adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado

contatando um polímero de poliéster/amida alifático tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y\text{-H}$  com um diol não volátil tendo a fórmula  $\text{HO-D2-OH}$  para formar uma mistura, a temperatura da mistura sendo  
 5 suficientemente elevada para produzir um material transformado compreendendo um polímero transformado tendo a fórmula  $\text{HO-D2-O-[-CO-AA1-CO-O-D1,2-O-]}_x\text{-[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y\text{-H}$ .

Um polímero apropriado para uso numa formulação de  
 10 adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado contatando um polímero de poliéster/amida alifático tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y\text{-H}$  com um poliol tendo a fórmula  $\text{M-(OH)}_n$ , na qual  $n$  é maior ou igual a 3, para formar uma mistura, a  
 15 temperatura da mistura sendo suficientemente elevada para produzir um material transformado compreendendo um polímero transformado tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y\text{-CO-AA1-CO-O-M-(O-[CO-AA1-CO-O-D1]}_x\text{-O-[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y\text{-H)}_{n-1}$ . No poliol  $\text{M-(OH)}_n$ ,  
 20  $\text{M}$  é uma parcela orgânica  $n$ -valente, preferivelmente um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático, preferivelmente tendo até 20 átomos de carbono. Mais preferivelmente,  $\text{M}$  é alifático. Exemplos  
 25 preferidos de  $\text{M-(OH)}_n$  incluem glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, metil glicosídeo, sorbitol, e derivados etoxilados e propoxilados daquelas moléculas.

Outro polímero apropriado para uso numa formulação de  
 30 adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado contatando um polímero de poliéster/amida alifático tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y\text{-H}$  com um éster de poliácido tendo a fórmula  $\text{PA-(CO-ORb)}_n$ , na qual  $n$  é maior ou igual a 3, para formar uma  
 35 mistura, a temperatura da mistura sendo suficientemente elevada para produzir um material transformado compreendendo um polímero transformado tendo a fórmula

$\text{HO-D1-O-}[-\text{CO-AA1-CO-O-D1-O-}]_x-\text{[CO-AA1-CO-O-AD-O]}_y-\text{CO-PA-}$   
 $(\text{CO-O-D1-}[-\text{O-OC-AA1-CO-O-D1-O}]_x-\text{O-}[\text{CO-AA1-CO-O-AD-O-}]_y-$   
 $\text{H})_{n-1}$ . No éster de poliácido  $\text{PA-(CO-ORb)}_n$ , PA é uma  
 5 parcela orgânica n-valente, preferivelmente um grupo  
 alifático ou heteroalifático, alicíclico ou  
 heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático,  
 preferivelmente tendo até 20 átomos de carbono. Os PA  
 preferidos incluem ácido 1,3,5-benzeno tricarbóxico,  
 ácido cítrico, ácido agárico, e ácido aconítico. Rb é um  
 10 grupo alifático de 1-10 átomos de carbono,  
 preferivelmente de 1-6 átomos de carbono, mais  
 preferivelmente  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , propila ou isopropila.  
 Outro polímero apropriado para uso numa formulação de  
 adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado  
 15 contatando um polímero de poliéster/amida alifático tendo  
 a fórmula  $\text{HO-D1-O-}[-\text{CO-AA1-CO-O-D1-O-}]_x-\text{[CO-AA1-CO-O-AD-}$   
 $\text{O]}_y-\text{H}$  com um éster de diácido de alto ponto de ebulição  
 tendo a fórmula  $\text{RO-CO-AA2-CO-OR}$  para formar uma mistura,  
 a temperatura da mistura sendo suficientemente elevada  
 20 para produzir um material transformado compreendendo um  
 polímero transformado tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-}[-\text{CO-AA1,2-}$   
 $\text{CO-O-D1-O-}]_x-\text{[CO-AA1,2-CO-O-AD-O]}_y-\text{H}$ .  
 Outro polímero apropriado para uso numa formulação de  
 adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado  
 25 contatando um pré-polímero tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-}[-\text{CO-}$   
 $\text{AA1-CO-O-D1-O-}]_x-\text{[CO-D1-O-CO-DD-CO]}_y-\text{OH}$ , na qual O-D1-O  
 representa o residual de uma funcionalidade diol volátil,  
 O-CO-DD-CO-O representa o residual de uma funcionalidade  
 diamida diácido de cristalização, simétrica de cadeia  
 30 curta (preferivelmente com 6 ou menos átomos de carbono),  
 com um diol não volátil tendo a fórmula  $\text{HO-D2-OH}$  para  
 formar uma mistura, a temperatura da mistura sendo  
 suficientemente elevada para produzir um material  
 transformado compreendendo um polímero transformado tendo  
 35 a fórmula  $\text{HO-D2-O-}[-\text{CO-AA1-CO-O-D1,2-O-}]_x-\text{[O-D1,2-O-CO-}$   
 $\text{DD-O]}_y-\text{OH}$ .  
 Já outro polímero apropriado para uso numa formulação de

adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado contatando um polímero tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[O-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH}$  com um poliol tendo a fórmula  $\text{M-(OH)}_n$ , na qual  $n$  é maior ou igual a 3, para formar uma mistura, a temperatura da mistura sendo suficientemente elevada para produzir um material transformado compreendendo um polímero transformado tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[O-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-O-M-(O-[CO-AA1-CO-O-D1]}_x\text{-O-[O-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH)}_{n-1}$ .

10 Outro polímero apropriado para uso numa formulação de adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado contatando um polímero tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[CO-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH}$  com um éster de poliácido tendo a fórmula  $\text{PA-(CO-OR)}_n$ , na qual  $n$  é maior ou igual a 3, para formar uma mistura, a temperatura da mistura sendo suficientemente elevada para produzir um material transformado compreendendo um polímero transformado tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[OC-DD-CO-O-D1-O]}_y\text{-OC-PA-([-CO-O-D1-O-CO-AA1-CO-]}_x\text{[O-D1-O-CO-AA1-CO-]}_x\text{[O-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH)}_{n-1}$ .

20 Já outro polímero apropriado para uso numa formulação de adesivo hot melt da presente invenção pode ser preparado contatando um polímero tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[O-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH}$  com um éster de diácido de alto ponto de ebulição tendo a fórmula  $\text{RO-CO-AA2-CO-OR}$  para formar uma mistura, a temperatura da mistura sendo suficientemente elevada para produzir um material transformado compreendendo um polímero transformado tendo a fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1,2-CO-O-D1-O-]}_x\text{-[CO-AA1,2-CO-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH}$ .

30 Aqui a funcionalidade diamida diácido cristalizada simétrica de cadeia curta é a mesma definida e ensinada na USP 6.172.167 acima referida. Uma funcionalidade diamida diácido particularmente preferida é o produto de condensação de etilenodiamina e adipato de dimetila, codificado como A2A nos exemplos.

35 Neste relatório definem-se diésteres de ácido

dicarboxílico de alto ponto de ebulição como diésteres de ácido dicarboxílico alifático tendo um peso molecular maior que 202. As parcelas alquila do diéster de ácido dicarboxílico são preferivelmente as mesmas ou diferentes e têm entre 1 e 3 átomos de carbono. Preferivelmente as parcelas alquila são grupos metila. Preferivelmente, a parcela ácido dicarboxílico tem entre 7 e 10 átomos de carbono, muitíssimo preferivelmente ou 9 ou 10 átomos de carbono. Os ésteres de ácido dicarboxílico preferidos são azelato de dimetila, sebaçato de dimetila e suberato de dimetila.

Os dióis não voláteis apropriados na presente invenção incluem glicóis superiores tal como dipropileno glicol ou tripropileno glicol, poli(glicóis etilênicos) (PEG's de peso molecular de 400 a 8000) e poli(glicóis propilênicos) capeados com EO (de peso molecular de 400 a 4000), dióis diméricos ou polióis de soja ou outros dióis naturais de alto peso molecular como mencionados em Jetter et al., "Phytochemistry", 55, 169-176 (2000). Os polióis apropriados para uso na presente invenção incluem glicerol, trimetilolpropano, sorbitol e sacarose.

Geralmente, a reação do polímero de poliéster/amida alifático com o diol não volátil, o éster de poliácido ou com o diéster de ácido dicarboxílico de alto ponto de ebulição é executada sob uma camada de gás inerte. Depois, aquece-se a mistura por um período tipicamente de 2 a 3 horas numa temperatura de cerca de 180°C ou uma temperatura tal que o polímero de amida/éster resultante permaneça no estado fundido ou dissolvido. A reação pode resultar na evolução de álcool de baixo peso molecular que é removido do sistema por destilação.

Depois, diminui-se a pressão no reator até uma pressão absoluta de cerca de 5 mb (milibar) para iniciar a destilação a vácuo de quaisquer materiais restantes. A composição polimérica resultante pode então ser resfriada a cerca de 150°C e trazida para pressão atmosférica, após o que se pode remover o polímero do reator ainda enquanto

no estado fundido.

Os polímeros acima descritos podem ser modificados com, por exemplo e sem limitação, outros polímeros, agentes de pegajosidade, cargas, óleos e aditivos para produzir uma

5 formulação de adesivo hot melt da presente invenção. A viscosidade do adesivo hot melt da presente invenção é preferivelmente menor que 100 Pa.s a 190°C. Mais preferivelmente, a viscosidade do adesivo hot melt da presente invenção está na faixa de 5 a 50 Pa.s a 160°C.

10 Preferivelmente, a temperatura de transição vítrea do adesivo hot melt da presente invenção é menor que 20°C. Preferivelmente, o ponto de fusão do adesivo hot melt da presente invenção é maior que 60°C. Preferivelmente, o adesivo hot melt da presente invenção exibe uma  
15 viscosidade newtoniana como propriedade reológica. O produto é resistente á água fria mas é removido do substrato por aplicação de água quente ou vapor d'água.

O adesivo hot melt da presente invenção é útil para uma variedade de artigos tais como descartáveis e confecção  
20 de caixotes e caixas de papelão e artigos não tecidos. Também se considera especificamente o uso para encadernação e embalagem. Entretanto, também se considera qualquer aplicação adesiva relacionada a ligar um substrato de papel selecionado do grupo consistindo de  
25 papel Kraft, papel revestido, papel muito carregado, papel laminado, etc., a qualquer outro substrato de papel e/ou substrato de película polimérica, especialmente quando aplicada por extrusão ou laminação por máquinas de revestir por cilindros.

30 Os adesivos hot melt da presente invenção podem ser aplicados por extrusão, aspersão espiral, meltblown, aspersão/borrifo, serigrafia, ou laminação por liberação de volume ou reservatórios capazes de controlar a temperatura dentro de uma faixa de cerca de 120°C a cerca  
35 de 200°C.

Supõe-se também que a composição de adesivo da presente invenção seja capaz de ser re-empastada.

Tal como usado aqui, o termo "alifático" refere-se a hidrocarbonetos saturados ou insaturados (alcanos, alcenos, alcinos) e que pode ser de cadeia normal ou ramificada. Os grupos alifáticos podem ser opcionalmente substituídos com vários substituintes ou grupos funcionais, incluindo entre outros haletos, grupos hidroxil, grupos tiol, grupos éster, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, aminas, e amidas. Um grupo "heteroalifático" é um grupo alifático contendo um ou mais átomos diferentes de carbono na cadeia de hidrocarboneto (por exemplo, um ou mais grupos  $\text{CH}_2$  não vicinais são substituídos com O, S ou NH).

O termo "alícíclico" refere-se a hidrocarbonetos que têm um ou mais anéis saturados ou insaturados (por exemplo, anéis de três a dez membros) e que podem ser bicíclicos. Os grupos alícíclicos podem incluir porções alifáticas de cadeia normal e/ou ramificada juntamente com hidrocarboneto cíclico. Os grupos alícíclicos podem ser substituídos, tal como mencionado acima para os grupos alifáticos. Um grupo "heteroalícíclico" é um grupo alícíclico contendo um ou mais heteroátomos (átomos diferentes de carbono) na cadeia de hidrocarboneto, num anel ou numa porção alifática de cadeia normal ou ramificada do grupo alícíclico (por exemplo, um ou mais grupos  $\text{CH}_2$  não vicinais são substituídos com O, S ou NH).

O termo "aromático" refere-se a hidrocarbonetos compreendendo um ou mais anéis aromáticos que podem ser anéis fundidos (por exemplo, como num grupo naftaleno). Os grupos aromáticos podem incluir porções que sejam alícíclicas e/ou alifáticas de cadeia normal e/ou ramificada combinadas com aromáticas. Os grupos aromáticos podem ser substituídos, tal como mencionado acima para os grupos alifáticos. Um grupo "heteroaromático" é um grupo aromático contendo um ou mais heteroátomos (átomos diferentes de carbono) num anel aromático (por exemplo, um anel de piridina). Um CH num anel aromático pode ser substituído com O, S ou N. Em

qualquer porção alicíclica ou alifática de um grupo aromático, um ou mais grupos  $\text{CH}_2$  não vicinais podem ser substituídos com um heteroátomo (por exemplo, O, S, NH).

#### Exemplos

- 5 Preparação de amido diol etileno-N,N"-diidroxihexanamida (C2C)

Prepara-se o monômero C2C reagindo 1,2 kg de etilenodiamina (EDA) com 4,56 kg de  $\epsilon$ -caprolactona sob uma camada de nitrogênio num reator de aço inoxidável equipado com um agitador de uma camisa de água de resfriamento. Ocorre uma reação de condensação exotérmica entre a  $\epsilon$ -caprolactona e a EDA o que faz com que a temperatura se eleve gradualmente para  $80^\circ\text{C}$ . Forma-se um depósito branco e os conteúdos de reator solidificam, quando se interrompe a agitação. Os conteúdos de reator são então resfriados a  $20^\circ\text{C}$  e depois permitidos descansar por 15 horas. Os conteúdos de reator são então aquecidos a  $140^\circ\text{C}$  na qual os conteúdos de reator fundem. O produto líquido é então descarregado do reator numa bandeja coletora. Um estudo de ressonância magnética nuclear mostra que a concentração molar de C2C no produto ultrapassa 80 por cento. O ponto de fusão do produto C2C é determinado como sendo de  $140^\circ\text{C}$ .

Contatando C2C com adipato de dimetila

- 25 Carrega-se um reator desvolatilizador com 2,622 kg de adipato de dimetila líquido e da diamida diol C2C produzida tal como acima descrito. Os conteúdos de reator são levados lentamente sob purga de nitrogênio até uma temperatura de  $140^\circ\text{C}$  a fim de fundir o C2C na mistura reagente.

30 Contatando a composição com 1,4-butanodiol sem ainda adicionar dióis não voláteis ácidos ou agentes de ramificação

- 35 Adicionam-se 1,352 kg de 1,2-butanodiol aos conteúdos de reator seguido por 105 mL (mililitro) de uma solução a 10 por cento em peso de tetrabutoxi de titânio (IV) em 1,4-butanodiol. A reação resultante produz a formação de

metanol que é então removido como vapor pela purga de nitrogênio do sistema reator. A pressão do sistema é mantida em pressão atmosférica, e eleva-se gradualmente a temperatura para 180°C. A reação e a destilação de metanol continua até a evolução de metanol diminuir de intensidade. A pressão do reator é então diminuída para uma pressão absoluta de 450 mbar e depois de modo escalonado para 20 mbar, resultando em evolução adicional de vapor de metanol da mistura reagente. Quando o fluxo de metanol diminui de intensidade a pressão no reator é ainda diminuída para uma pressão absoluta de 0,25 mbar para iniciar a destilação de 1,4-butanodiol, e a temperatura no reator é aumentada gradualmente para 200°C. Quando 710 mL de 1,4-butano diol tiverem sido recuperados, interrompe-se o vácuo e descarrega-se a composição de polímero de amida/éster fundido do reator. Repete-se o procedimento acima para preparar seis diferentes bateladas de composição de polímero de amida/éster contendo de C2C de 50% molar calculado na quantidade de dióis incorporados na estrutura polimérica (codificadas por P1, P3, P4, P7, P8 e P9 respectivamente) tendo as seguintes propriedades físicas.

Código de produto	Peso molecular ( $M_n$ ) baseado em NMR	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade sob fusão (Pa.s) 180°C*	Limite de resistência à tração (MPa)	Elongação até ruptura (%)	Módulo (MPa)
P1	16.000	127	18	17	700	240
P3	19.000	132	21	21	735	279
P4	10.800	124	18	17	840	290
P7	9.000	123	12	15	725	290
P8	11.800	122	24	23	970	260
P9	8.500	118	7	12	640	230

\* medida com viscosímetro Brookfield

A viscosidade dos materiais da presente invenção é geralmente newtoniana até o peso molecular médio numérico de 20.000 g/mol

Preparação de monômero de diamida diéster A2A:

Numa atmosfera de nitrogênio, carregou-se butóxido de titânio (IV) (0,92 g, 2,7 mmol), etilenodiamina (15,75 g,

0,262 mmol), e adipato de dimetila (453,7 g, 2,604 mol) num balão de fundo redondo de 1 L com três gargalos que é tampado com rolhas e transferido para cobertura. Coloca-se o balão em nitrogênio positivo via adaptador de entrada fixado numa válvula Firestone. Insere-se um eixo de agitação com lâmina no balão juntamente com motor de agitação superior. Insere-se condensador com rolha no balão. Insere-se também no balão um par termoelétrico através de septos. Aquece-se o balão com uma manta térmica de hemisfério ligada a um termostato. O perfil básico de reação é de 2,0 horas a 50°C; 2,0 horas a 60°C; 2 horas a 80°C; de um dia para outro a 100°C. Resfria-se lentamente o balão com agitação para 50°C, interrompe-se a agitação e resfria-se até aproximadamente a temperatura ambiente. Adicionam-se aproximadamente 200 mL de ciclohexano no balão com agitação para uma pasta semifluida filtrável com sólido coletado num funil de filtração de vidro de porosidade média. Lavam-se duas vezes os sólidos coletados com ~50 mL de ciclohexano. Seca-se o produto de um dia para outro numa estufa a vácuo a ~50°C. O produto seco é fragmentado e transformado numa pasta semifluida em ciclohexano novo (~300 mL), re-coletado por filtração, enxaguado duas vezes com ~50 mL de ciclohexano, e seco até peso constante numa estufa a vácuo a 50°C sobre vácuo de bomba completo. Rendimento= 59,8 g (66%).

Contatando a composição de monômero A2A com 1,4-butanodiol ("1,4 BD) sem ainda adicionar dióis não voláteis, ácidos ou agentes de ramificação PBA A2A-50% (poliéster amida com 50% molar de incorporação de monômero A2A)

Em temperatura ambiente (ou 50-60°C) carrega-se o reator desvolatilizador com 348,4 g (2,0 mols) de adipato de dimetila (DMA) seguido por 680 g (~7,7 mols) de 1,4-butanodiol e 688,8 g (2,0 mols) de A2A (pó), com camada de nitrogênio. A temperatura de amassador é lentamente elevada para 140-150°C numa purga de nitrogênio para

garantir completa solvatação (solução límpida) dos conteúdos.

Depois, ainda sob camada de nitrogênio e a 140-150°C, injeta-se o catalisador  $Ti(OBu)_4$  como 4,15 g de uma  
5 solução a 10% em peso em 1,4 BD (4000 ppm calculados em ésteres totais; 4,15 g de catalisador + 37,5 g de BD; o conteúdo total de 1,4 BD é de 717 g ou 7,97 mols). A 140-150°C, o metanol começa a destilar. Aumenta-se de modo escalonado a temperatura de reator para 175°C em pressão  
10 atmosférica, inicialmente com baixa varredura de nitrogênio aplicada (para impedir arrasto dos monômeros DMA e BD). A fração de metanol é destilada e coletada (quantidade teórica: 256 g, 8 mols) num coletor de resfriamento. O propósito é para manter uma corrente  
15 constante de metanol destilado. Quando se remove a maior fração de metanol a 175°C, aumenta-se a temperatura para 190°C e de modo escalonado a pressão é diminuída primeiro lentamente para 50-20 mbar (para evitar eventual formação de espuma) e depois para 5 mbar para completar a remoção  
20 de metanol e iniciar a destilação de 1,4 BD. A pressão é ainda diminuída para menos que 1 mbar, até se observar destilação constante de 1,4-butanodiol. A quantidade calculada de 1,4 BD coletado é de 360 g (4 mols). Quando se completa a remoção de 1,4-butanodiol, resfria-se o  
25 reator para ~150°C (dependendo do torque medido) e leva-se para pressão atmosférica sob camada de nitrogênio e coleta-se o polímero.

As resinas adicionais seguintes foram produzidas de acordo com os métodos acima descritos. Os monômeros C2C e  
30 A2A foram incorporados em dois níveis cada, especificamente em 25 e 50% molar. Os materiais são codificados como PEA-C2C 25%, PEA-C2C 50%, PEA-A2A 25% e PEA-A2A 50%, respectivamente. Os dados coletados aparecem na tabela abaixo. Produziram-se placas moldadas por  
35 compressão com espessura de 2 mm a partir de cada material. Antes de moldar por compressão, os materiais foram secos a vácuo a 65°C por 24 horas. Foram obtidas,

isotermicamente, placas de 160\*160\*2 mm por moldagem por compressão a 150°C, 6 minutos a 10 bar e depois 3 minutos a 150 bar. As amostras foram resfriadas de 150°C para temperatura ambiente a 20°C/min. Os dados de propriedades físicas estão apresentados na tabela seguinte.

	PEA C2C-50%*	PEA C2C-25%	PEA A2A-50%	PEA A2A-25%
Módulo (MPa)	370	155	360	130-140
Tração (Mpa)	15-20	6	15	6-12
Elongação (%)	600-800	330	600	600-1200
Temperatura de cristalização (°C)**	115 (s)	65 (w)	140 (w)	125 (w)
Viscosidade sob fusão @ 180°C em Pa.s	5-15	3-10	25-40	7-12

\* Refere-se a %molar de segmento amida

\*\* Refere-se à temperatura de cristalização quando resfriado a partir do material fundido; cristalização em faixa de temperatura mais fechada (s) ou mais ampla (w).

#### 10 Propriedades mecânicas

Mediu-se a resposta à deformação por carga numa estrutura de carga Instron 5564. Os testes foram executados em amostras em forma de osso de cachorro que foram acondicionadas por uma semana a 23°C e 50% de umidade.

15 Determina-se o módulo usando um extensômetro, numa velocidade de êmbolo de 1 mm/min. Após a determinação de módulo muda-se a velocidade de êmbolo para 50 mm/min.

DMS (reologia de estado sólido)

20 Mediu-se o módulo de cisalhamento no sistema avançado de expansão reométrica (ARES) com montagem retangular de torção.

Condições: Os testes dinâmicos de rampa de temperatura foram executados de -140°C a 140°C numa taxa de aquecimento de 2°C/min sob uma deformação de 0,2% com uma frequência de 10 rad/s. Uma amostra retangular com uma largura de cerca de 12,6 mm e um comprimento de cerca de 25 mm foi cortada da placa moldada por compressão. As medidas foram executadas em atmosfera de nitrogênio e opção ativa de autotensão.

30 Viscosidade dinâmica (reologia de matéria fundida)

Mediu-se a viscosidade complexa no sistema avançado de expansão reométrica (ARES) com montagem de placa paralela.

Condições de curva de frequência: Os teste dinâmicos de curva de frequência foram executados de 100 até 0,1 rad/s (em modo logarítmico, 10 pontos por dezena). A deformação variou de 10% a 30% dependendo da viscosidade da amostra (ainda na região linear) a fim de obter um nível de torque razoável. Um disco de 25 mm foi cortado da placa moldada por compressão. As medidas foram executadas em atmosfera de nitrogênio.

Os experimentos de DSC foram executados num aparelho de TA Instruments Q1000.

Condições de TA Q1000- gás de purga: nitrogênio (50 mL/min); painelas de alumínio padronizadas; tamanho de amostra: 5-7 mg; calibração de temperatura com índio; programa de temperatura: equilibra em -80°C; -80°C a 170°C (20°C/min); 170°C (5 min); 170°C a -80°C (20°C/min); equilibra em -80°C; -80°C a 170°C (20°C/min).

Exemplos de polímeros adicionais

Preparação dos pré-polímeros

Exemplo A. Preparação de pré-polímero de C2C, adipato de dimetila, e 1,4-butanodiol

Numa atmosfera inerte carrega-se um balão de fundo redondo de 250 mL com butóxido de titânio (IV) (0,194 g, 0,571 mmol), N,N'-1,2-etanodiil-bis[6-hidroxi hexanamida] (13,62 g, 47,22 mmol), adipato de dimetila (65,80 g, 0,3777 mol), e 1,4-butanodiol (59,57 g, 0,6611 mol). A reação de polimerização se processa com agitação aérea, nitrogênio/vácuo, aquecimento e uso de uma cabeça de destilação. O perfil de reação é como se segue: 2,0 h de 160°C até/a 175°C, N<sub>2</sub>; 5 minutos, 450 Torr; 10 minutos, 50 Torr; 5 minutos 40 Torr; 10 minutos 30 Torr; 10 minutos 20 Torr; 10 minutos 15 Torr; 90 minutos 10 Torr; 1,0 hora, 0,425 a 0,60 Torr . Após resfriamento o sólido ceroso tem T<sub>m</sub>= 51°C (55 J/g); viscosidade inerente= 0,090 dL/g (clorofórmio/metanol (1/1, w/w) 30,0°C, 0,5 dL/g);

Mn via NMR de  $^1\text{H}$  ~1098; e ~12% molar de incorporação de C2C via NMR de  $^1\text{H}$ .

Exemplo B. Preparação de pré-polímero de A4A, adipato de dimetila, e 1,4-butanodiol

5 Numa atmosfera inerte carrega-se um balão de fundo redondo de 250 mL com butóxido de titânio (IV) (0,174 g, 0,512 mmol), 7,12-diaza-6,13-dioxo-1,18-octadecanodioato de dimetila (31,68 g, 85,06 mmol), adipato de dimetila (44,45 g, 0,2552 mol), e 1,4-butanodiol (61,33 g, 0,6805 mol). A reação de polimerização se processa com agitação  
10 aérea, nitrogênio/vácuo, aquecimento e uso de uma cabeça de destilação. O perfil de reação é como se segue: 2,0 h de 160°C até/a 175°C, N<sub>2</sub>; 5 minutos, 450 Torr; 5 minutos, 100 Torr; 10 minutos 50 Torr; 5 minutos 40 Torr; 15 minutos 30 Torr; 10 minutos 20 Torr; 10 minutos 15 Torr; 90 minutos 10 Torr; 1,0 hora, ~0,400 Torr. Após resfriamento o sólido ceroso tem T<sub>m</sub> bimodal = 47 a 95°C; viscosidade inerente= 0,091 dL/g (clorofórmio/metanol (1/1, w/w) 30,0°C, 0,5 dL/g); Mn via NMR de  $^1\text{H}$  ~1049; e  
20 ~24% molar de incorporação de A4A via NMR de  $^1\text{H}$ .

Preparação dos polímeros

Exemplo 1. Reação de pré-polímero de C2C, adipato de dimetila, e 1,4-butanodiol com poli(tetraidrofurano)

5 Numa atmosfera inerte carrega-se um balão de fundo redondo de 250 mL com butóxido de titânio (IV) (0,091 g, 0,27 mmol), o pré-polímero do Exemplo A (40,00 g), e poli(tetraidrofurano) (10,00 g, 10,17 mmol, Mn 983, TERATHANE™ 1000). A reação de polimerização se processa com agitação aérea, nitrogênio/vácuo, aquecimento e uso  
30 de uma cabeça de destilação. O perfil de reação é como se segue: 1,0 h de 160°C até/a 175°C, N<sub>2</sub>; 1 h, 0,3 a 0,6 Torr, 175°C; e 6 h, ~0,30 Torr, 190°C. Após resfriamento o sólido duro tem T<sub>m</sub>= 57°C (28 J/g); viscosidade inerente= 0,60 dL/g (clorofórmio/metanol (1/1, w/w)  
35 30,0°C, 0,5 dL/g); Mn via NMR de  $^1\text{H}$  ~16000.

Exemplo 2. Reação de pré-polímero de C2C, adipato de dimetila, e 1,4-butanodiol com etoxilato de glicerol

Carrega-se um balão de fundo redondo de 250 mL com óxido de antimônio (0,0128 g, 0,0439 mmol), acetato de cálcio mono-hidratado (0,0494 g, 0,280 mmol), pré-polímero do Exemplo A (44,00 g), e etoxilato de glicerol (2,00 g, 2,00 mmol, Mn 999). A reação de polimerização se processa com agitação aérea, nitrogênio/vácuo, aquecimento e uso de uma cabeça de destilação. O perfil de reação é como se segue: ~1,8 h de 160°C até/a 175°C, 0,2 a 0,9 Torr. Após resfriamento o sólido duro tem  $T_m = 66^\circ\text{C}$  (40 J/g); viscosidade inerente = 0,27 dL/g (clorofórmio/metanol (1/1, w/w) 30,0°C, 0,5 dL/g).

Exemplo 3. Reação de pré-polímero de A4A, adipato de dimetila, e 1,4-butanodiol com sebaçato de dimetila. Carrega-se um balão de fundo redondo de 250 mL com óxido de antimônio (0,0128 g, 0,0439 mmol), acetato de cálcio mono-hidratado (0,0494 g, 0,280 mmol), pré-polímero do Exemplo B (44,00 g), e sebaçato de dimetila (2,41 g, 10,5 mmol). A reação de polimerização se processa com agitação aérea, nitrogênio/vácuo, aquecimento e uso de uma cabeça de destilação. O perfil de reação é como se segue: 2 h de 160°C até/a 175°C,  $\text{N}_2$ ; 5 minutos, 450 Torr; 5 minutos, 100 Torr; 10 minutos 50 Torr; 5 minutos 40 Torr; 15 minutos, 30 Torr; 15 minutos 20 Torr; 90 minutos, 10 Torr; 2,0 h, 0,4-0,6 Torr, 175°C; 2,5 h, 0,3-0,4 Torr até/a 175°C. Após resfriamento o sólido duro tem  $T_m$  bimodal = 69, 114°C (43 J/g); viscosidade inerente = 0,28 dL/g (clorofórmio/metanol (1/1, w/w) 30,0°C, 0,5 dL/g); Mn via NMR de  $^1\text{H}$  ~7000.

Exemplo 4. Reação de pré-polímero de A4A, adipato de dimetila, e 1,4-butanodiol com 1,3,5-benzeno-tricarboxilato de trimetila.

Carrega-se um balão de fundo redondo de 250 mL com óxido de antimônio (0,0128 g, 0,0439 mmol), acetato de cálcio mono-hidratado (0,0494 g, 0,280 mmol), pré-polímero do Exemplo B (44,00 g), e 1,3,5-benzeno-tricarboxilato de trimetila (0,529 g, 2,10 mmol). A reação de polimerização se processa com agitação aérea, nitrogênio/vácuo,

aquecimento e uso de uma cabeça de destilação. O perfil de reação é como se segue: 2,3 h de 160°C até/a 175°C, N<sub>2</sub>; 5 minutos, 100 Torr; 10 minutos 50 Torr; 5 minutos 40 Torr; 15 minutos, 30 Torr; 15 minutos 20 Torr; 90 minutos, 10 Torr; ~2,5 h, 0,2-0,6 Torr. Após resfriamento o sólido duro tem T<sub>m</sub> bimodal= 73, 111°C (44 J/g); viscosidade inerente= 0,29 dL/g (clorofórmio/metanol (1/1, w/w) 30,0°C, 0,5 dL/g).

Testes de aderência de cisalhamento sobreposto

10 1. Aderência à madeira

Prepararam-se películas finas de PEA C2C-50% por moldagem por compressão entre duas folhas de Mylar. Amostras retangulares de 30-50 mg foram cortadas da película de PEA e intercaladas entre duas espátulas de madeira com sobreposição de 5 cm. O arranjo foi colocado entre duas placas de cobre e introduzido numa prensa ajustada em 180°C por 4 minutos. Aplicou-se pressão mínima, tal que as placas apenas se tocassem. Após 4 minutos as placas são resfriadas até a temperatura ambiente e se removem as peças de teste.

20 Executaram-se testes de tração (cisalhamento sobreposto) numa estrutura de carga Zwick, velocidade de êmbolo de 5 mm/minuto. A resistência adesiva é expressa como a força (em Newton) necessária para delaminar espátulas dividida pela quantidade aplicada de adesivo (mg de material). Como a resistência adesiva depende da força de retenção exercida sobre as espátulas, os valores são apenas indicativos. A resistência adesiva é maior que 20 N/mg. O modo de falha é coesivo.

30 Num segundo experimento, contactou-se um conjunto de espátulas com uma folha fina de hot melt de 50 mg na prensa com força mínima exercida a 170°C por 3 minutos. Manteve-se metade das amostras de teste por uma semana em condições-padrão DIN; as outras amostras foram imersas em água a 40°C por 24 h, secas em condições ambiente por 3 h após as quais elas foram testadas para cisalhamento sobreposto costas a costas com as amostras não tratadas.

A força de delaminação é de 30 N/mg e de 10 N/mg para as amostras tratadas por umidade. Após imersão em água fervente remove-se o adesivo do substrato por atrito.

## 2. Aderência ao aço

### 5 2.1. Experimentos com baixa pressão de prendedor

Usam-se os testes de cisalhamento sobreposto para avaliar a aderência de PEA e LLDPE ao aço. Os substratos de aço usados são painéis de aderência (acabamento de base), tipo RS de Q-Panel Corporation. A dimensão do substrato  
10 de aço é 1 x 4 x 0,063 polegada. Os substratos de aço são enxaguados com acetona e secos em temperatura ambiente. Usa-se um acessório fixo para controlar que o comprimento de sobreposição (0,5 polegada) seja o mesmo para todas as amostras. Para produzir as amostras de teste, uma  
15 película fina com a espessura de 100  $\mu\text{m}$  é primeiro moldada por compressão, depois se corta num tamanho apropriado e intercalada entre dois painéis. Usam-se cliques de papel para prender juntos os dois painéis na região de sobreposição. O conjunto é então aquecido num  
20 forno a 200°C por 10 minutos na região de sobreposição. Uma máquina de teste Instron 5581 com uma célula de carga de 2000 lb é usada para o teste de aderência por cisalhamento sobreposto. Usam-se grampo de borda de deslocamento grande para montar a amostra. A distância de  
25 grampo a grampo é de 4 polegadas com a região de aderência por sobreposição no centro. A taxa para o teste é de 0,05 polegada/min. Considera-se a força máxima como a força de aderência por cisalhamento sobreposto é de 862 libras por polegada quadrada para o material PEA C2C-50%  
30 da presente invenção.

Materiais testados: PEA A2A-25%; PEA A2A-50%; PEA C2C-50%.

Procedimento de teste de cisalhamento de sobreposição:

35 Tiras de aço de dimensões 10 x 2 x 0,2 cm foram limpas com etanol e intercalou-se 0,1 g de película de PEA entre duas tiras com sobreposição de 2,5 cm. As amostras de teste foram prensadas numa prensa hidráulica Pasadena

com placas a 180°C e com o seguinte perfil de pressão: 1 min, 1000 kg; 2 min, 5000 kg; 2 min, 10.000 kg seguido por resfriamento por 3 minutos sob pressão de 5.000 kg. Executa-se o teste de cisalhamento sobreposto numa estrutura de carga Instron 5565 com velocidade de êmbolo de 1,3 mm/min. A carga máxima na ruptura é registrada:

Amostra	Carga máxima (kN)
PEA A2A-25%	1,8
PEA A2A-50%	1,9
PEA C2C-50%	2,4

### 3. Teste de rasgadura de papel

Um pequeno pedaço (1 g) da amostra de polímero PEA C2C-50% foi aquecido num copo a cerca de 180°C e vertido sobre um pedaço de papelão corrugado., imediatamente seguido por colocar outro pedaço de papelão corrugado por cima com uma carga mínima. Após resfriamento até a temperatura ambiente a estrutura de HMAS/papelão foi testada positivamente para rasgadura de papel de acordo com o teste de ligação mostrado na página 32 de WO 97/733921.

### 4. Aderência a outros substratos

De maneira semelhante à acima descrita demonstrou-se boa aderência a policarbonato, ABS, couro, borracha e vinila (PVC).

#### Testes de esfoliação

Usou-se em particular o teste de esfoliação para estudar a ligação de PVC sobre ABS.

#### Procedimento de teste:

Cortaram-se amostras retangulares de 150 x 35 x 2 mm de uma folha de ABS grau 13513 AS (Dow) e cortaram-se tiras de 100 x 35 x 1 mm de uma folha de PVC tipicamente usada em interiores automotivos e obtida de Benecke. Três pares de tiras de teste foram colocados num forno a 95°C. Subseqüentemente, aplicaram-se 100 a 150 mg de polímero PEA C2C-25% fundido ao substrato de ABS e as tiras de PVC foram prensadas sobre o mesmo com sobreposição de 50 mm. Colocou-se um peso de 10 kg sobre as amostras no forno e

depois se removeram as amostras de teste do forno e permitiu-se que elas resfriassem. Mediu-se a resistência de ligação num teste de esfoliação de 90 graus com um acessório fixo de acordo com ASTM D 903 e D 3807 colocado numa estrutura de carga Instron 5565, velocidade de êmbolo de 100 mm/min. A força de estado constante para delaminar as amostras variou entre 30 e 40 Newton. O modo de falha foi predominante adesivo sobre a superfície de PVC.

10 Resumindo, o uso dos polímeros da presente invenção como um adesivo hot melt tem os seguintes benefícios importantes: (1) livre de solvente; (2) baixa viscosidade sob fusão; (3) boa aderência numa variedade de substratos, incluindo vinila; (4) fluxo independente de cisalhamento; (5) rápido tempo de solidificação; (6) processado com um mínimo de agentes auxiliares; (7) biodegradável; (8) removível por vapor d'água.

Além disso, os materiais exibem uma combinação única de baixa temperatura de transição vítrea com alto ponto de fusão comparados com os materiais de técnica anterior tal como mostrado abaixo:

Produto	Tg (°C)	Tm (°C)
PEA P8	-40	120
EVA ref	6	84
Homopolímero de PLLA	60	170
Homopolímero de PCL	-60	61
PLLA/PCL	-12	136

Referindo-se agora à Figura 1, mostram-se gráficos relacionados a dados de termoformação para vários polímeros da presente invenção. Os dados na Figura 1 25 mostram a viscosidade complexa dos materiais como função de temperatura e o rápida melhora de propriedades mecânicas usando os polímeros da presente invenção, isto é, uma baixa viscosidade no estado fundido e quando resfriados a partir da fusão uma rápida solidificação e 30 melhora na resistência.

Referindo-se agora à Figura 2, mostram-se gráficos relativos aos dados de propriedade mecânica dependente de

temperatura para vários polímeros da presente invenção. Os dados na Figura 2 mostram que entre a ampla faixa de temperatura de Tg e Tm o platô de módulo é relativamente plano indicando propriedades mecânicas constantes e demonstrando que as composições de adesivo exibem flexibilidade (comportamento como borracha) em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, realmente de -20 até +60°C. Além disso os dados na Figura 2 mostram que após o platô borrachoso a elasticidade cai nitidamente e a composição entra no modo viscoso.

Referindo-se agora à Figura 3, mostra-se um gráfico de calorimetria diferencial de varredura de uma composição ou polímero da presente invenção (Polímero 3) mostrando que a composição ou polímero da presente invenção exibe um ponto de fusão principal bem definido e que no lado da temperatura maior do ponto de fusão a viscosidade é baixa tal que as formulações adesivas podem ser processadas em temperaturas relativamente baixas, ou que folhas finas podem ser prensadas a 150-170°C.

Como mostrado acima, os polímeros da presente invenção mostram boa resistência adesiva quando usados como adesivos hot melt em madeira e aço. Além disso, os polímeros da presente invenção são biodegradáveis de acordo com o teste de Sturm, e os polímeros da presente invenção usados como adesivos hot melt podem ser removidos do substrato por água quente. Finalmente, se deve compreender que todos os polímeros da patente '167 tencionam ser cobertos por uma ou mais das reivindicações seguintes.

### 30 Conclusão

Embora a presente invenção tenha sido acima descrita de acordo com suas incorporações preferidas, ela pode ser modificada dentro do espírito e da abrangência desta divulgação. Portanto, este pedido tenciona cobrir quaisquer variações, usos, ou adaptações da presente invenção usando os princípios gerais aqui divulgados. Além disso, o presente pedido tenciona cobrir tais

afastamento da presente divulgação como herdando o conhecimento ou prática habitual na técnica à qual esta invenção pertence e que caia dentro dos limites das reivindicações seguintes.

### REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um polímero termoplástico de poliéster/amida numa formulação de adesivo hot melt, caracterizado pelo fato de o polímero ser selecionado do grupo consistindo de: (a) um polímero compreendendo unidades de repetição

5 de: (a) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$  e  $-[DV-AA]-$ , onde H1 é  $-R-CO-NH-Ra-NH-CO-R-O-$  ou  $-R-NH-CO-R-CO-NH-R-O-$  onde Ra é R ou uma ligação, em cada ocorrência R é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou

10 heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático, AA é  $-CO-R'-CO-O-$  onde R' é uma ligação ou um grupo alifático, onde DV é  $-[R''-O]-$  e R'' é um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático; (b) um polímero

15 compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[DV-AA]-$  e  $-[D2-O-AA]-$ , onde em cada ocorrência D2 é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou aromático ou heteroaromático; (c) um polímero compreendendo unidades

20 de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-M-(AA)_n-$ , sendo que M é uma parcela orgânica n-valente, e n é maior ou igual a 3; (d) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H1-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-PA-(CO-O-R)_n-$ , sendo que PA é uma parcela orgânica n-valente, e n é maior ou

25 igual a 3; (e) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H2-D]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-M-(AA)_n-$ , sendo que H2 é  $-CO-R-CO-NH-R-NH-CO-R-CO-O-$  onde em cada ocorrência R é, independentemente, um grupo alifático ou heteroalifático, alicíclico ou heteroalícíclico ou

30 aromático ou heteroaromático, e onde D é  $-[R-O]-$ ; (f) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H2-AA]-$ ,  $-[R-O-AA]-$ , e  $-P-(COOR)_n-$ ; (g) um polímero tendo a fórmula  $HO-D1-O-[-CO-AA_{1,2}-CO-O-D1-O-]_x-[CO-AA_{1,2}-CO-O-AD-O]_y-H$ , na qual O-D1-O representa o residual de uma

35 funcionalidade diol, CO-AA<sub>1,2</sub>-CO representa o residual de uma funcionalidade ácido dicarboxílico alifático ou da funcionalidade éster de diácido de alto ponto de

ebulição, x e y são os números de unidades de repetição no bloco polimérico dentro dos colchetes; (h) um polímero compreendendo unidades de repetição  $-[H_2-D]-$ ,  $-[H_2-O-D_2]-$ ,  $-[D-AA]-$ , e  $-[D_2-O-AA]-$ ; (i) um polímero tendo a fórmula  $HO-D_1-O-[-CO-AA_{1,2}-CO-O-D_1-O-]_x-[CO-AA_{1,2}-CO-O-CO-DD-CO]_y-OH$ , na qual  $O-CO-DD-CO-O$  representa residual da funcionalidade diamida diácido; e (j) misturas dos mesmos.

2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ser da fórmula  $HO-D_2-O-[-CO-AA_1-CO-O-D_1-O-]_x-[CO-AA_1-CO-O-AD-O]_y-H$ , na qual  $CO-AA_1-CO$  representa o residual de uma funcionalidade ácido dicarboxílico alifático.

3. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ser da fórmula  $HO-D_2-O-[-CO-AA_1-CO-O-D_{1,2}-O-]_x-[CO-AA_1-CO-O-AD-O]_y-H$ , na qual  $O-D_2-O$  representa um residual de funcionalidade diol não volátil,  $CO-AA_1-CO$  representa o residual de uma funcionalidade ácido dicarboxílico,  $O-D_{1,2}-O$  representa o residual de uma funcionalidade diol volátil ou de uma funcionalidade diol não volátil.

4. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ser da fórmula  $HO-D_1-O-[-CO-AA_1-CO-O-D_1-O-]_x-CO-AA_1-CO-O-M-(O-CO-AA_1-CO-O-D_1-O-[CO-AA_1-CO-O-AD-O]_y-H)_{n-1}$ , na qual  $CO-AA_1-CO$  representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático.

5. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ser da fórmula  $HO-D_1-O-[-CO-AA_1-CO-O-D_1-O-]_x-CO-PA-(-CO-O-D_1-O-[CO-AA_1-CO-O-AD-O]_y-H)_{n-1}$ , na qual  $CO-AA_1-CO$  representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático.

6. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ser da fórmula  $HO-D_1-O-[-CO-AA_1-CO-O-D_1-O-]_x-CO-AA_1-CO-O-M-(O-CO-AA_1-CO-O-D_1-O-[O-D_1-O-CO-DD-CO]_y-OH)_{n-1}$ , na qual  $CO-AA_1-CO$  representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático.

7. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de o polímero ser da fórmula  $\text{HO-D1-O-[-CO-AA1-CO-O-D1-O-]}_x\text{-CO-PA-(-CO-O-D1-O-[O-D1-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH)}_{n-1}$ , na qual CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido dicarboxílico alifático.

5 8. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ser da fórmula  $\text{HO-D2-O-[-CO-AA1-CO-O-D1,2-O-]}_x\text{-[O-D1,2-O-CO-DD-CO]}_y\text{-OH}$ , na qual O-D2-O representa uma funcionalidade diol não volátil, CO-AA1-CO representa o residual da funcionalidade ácido  
10 dicarboxílico alifático, e O-D1,2-O representa o residual de uma funcionalidade diol volátil ou de uma funcionalidade diol não volátil.

9. Método para aplicar um adesivo hot melt, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: fundir uma  
15 formulação de adesivo hot melt conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-8 para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida; aplicar a formulação de adesivo hot melt fundida num primeiro substrato; e resfriar a formulação de adesivo hot melt  
20 fundida para produzir um adesivo de hot melt solidificado ligado ao primeiro substrato.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender ainda: fundir a  
25 formulação de adesivo hot melt solidificada ligada ao primeiro substrato para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida ligada ao primeiro substrato; aplicar um segundo substrato na formulação de adesivo hot melt fundida; e resfriar a formulação de adesivo hot melt fundida para produzir um adesivo hot melt solidificado  
30 ligado ao primeiro substrato e ao segundo substrato.

11. Método para ligar um primeiro substrato a um segundo substrato, caracterizado pelo fato de compreender as  
35 etapas de: posicionar uma formulação de adesivo hot melt conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-8 entre o primeiro substrato e o segundo substrato; fundir a formulação de adesivo hot melt para produzir uma formulação de adesivo hot melt fundida em contato com o

primeiro substrato e o segundo substrato; e resfriar a formulação de adesivo hot melt fundida para produzir um adesivo hot melt solidificado ligado ao primeiro substrato e ao segundo substrato.

- 5 12. Artigo tecido ou não tecido, caracterizado pelo fato de estar ligado por uma composição de adesivo hot melt conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-8.
- 10 13. Caixa, caixa de papelão ou bandeja, caracterizada pelo fato de estar ligada por uma composição de adesivo hot melt conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-8.
- 15 14. Livro, caracterizado pelo fato de compreender uma multiplicidade de folhas separadas empilhadas para formar um bloco de livro aderido ao longo de uma borda por uma película do adesivo conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1-8.
- 20 15. Melhoramento em artigo, compreendendo um primeiro substrato ligado a um segundo substrato por meio de uma formulação de adesivo hot melt, caracterizado pelo fato de compreender a formulação de adesivo hot melt conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-8.

**FIG.1**

Viscosidade complexa na faixa de 200 a 80°C para os materiais PEA-C2C25%, PEA-C2C50%, e PEA-A2A50%

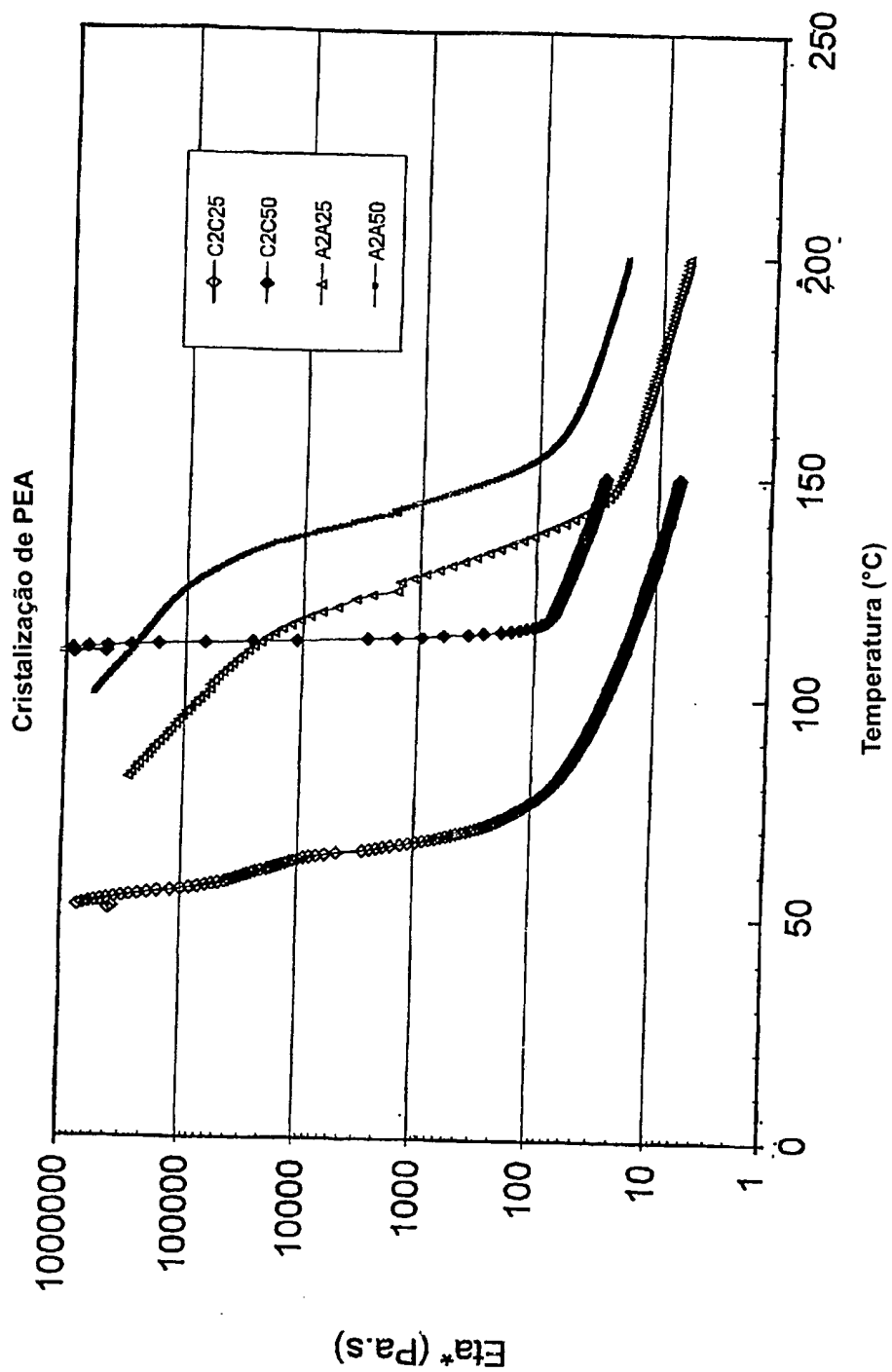


FIG.2

Propriedades mecânicas dinâmicas de  
PEA-C2C50% e PEA-A2A50%

Módulo de armazenamento G' como função da temperatura

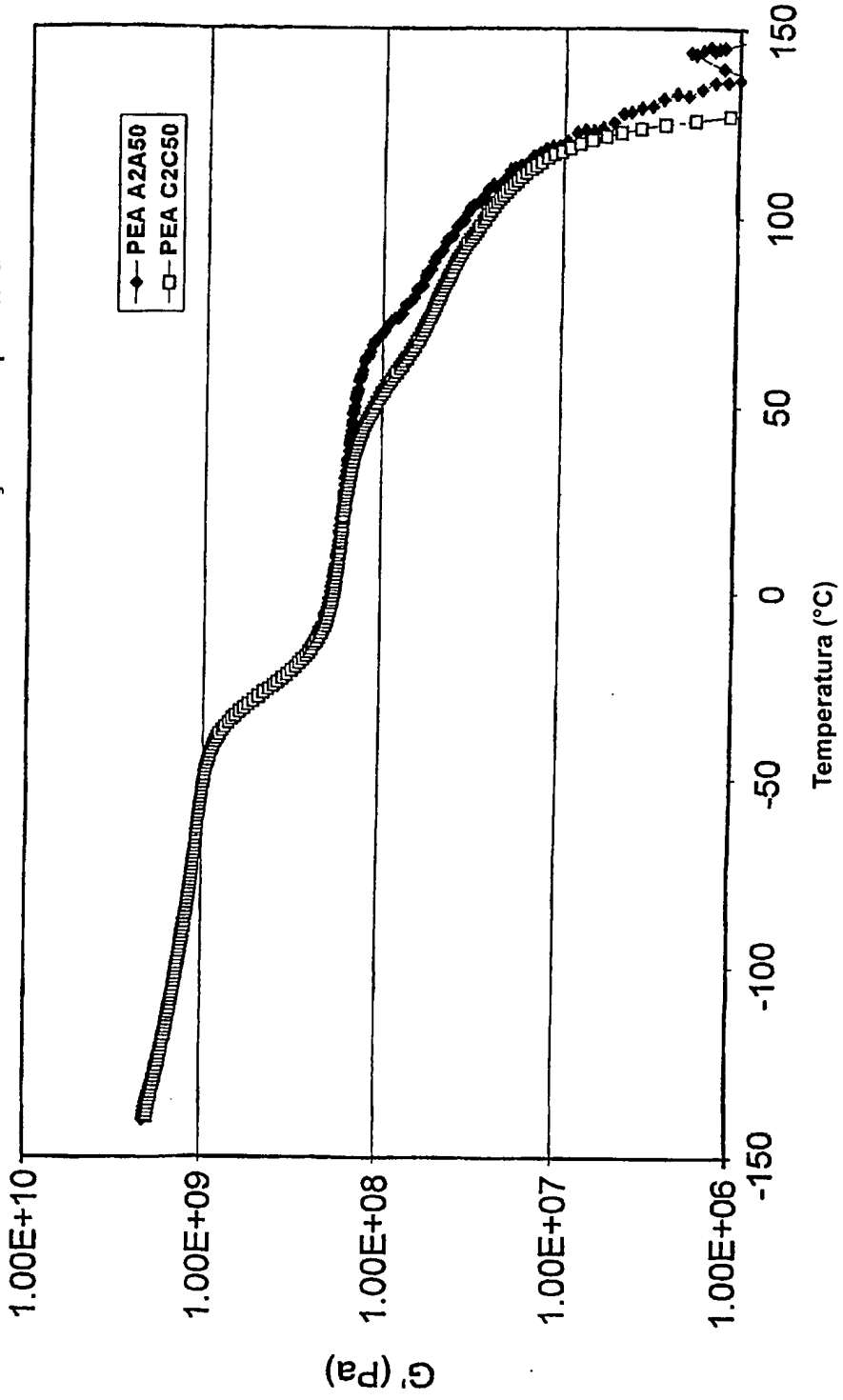
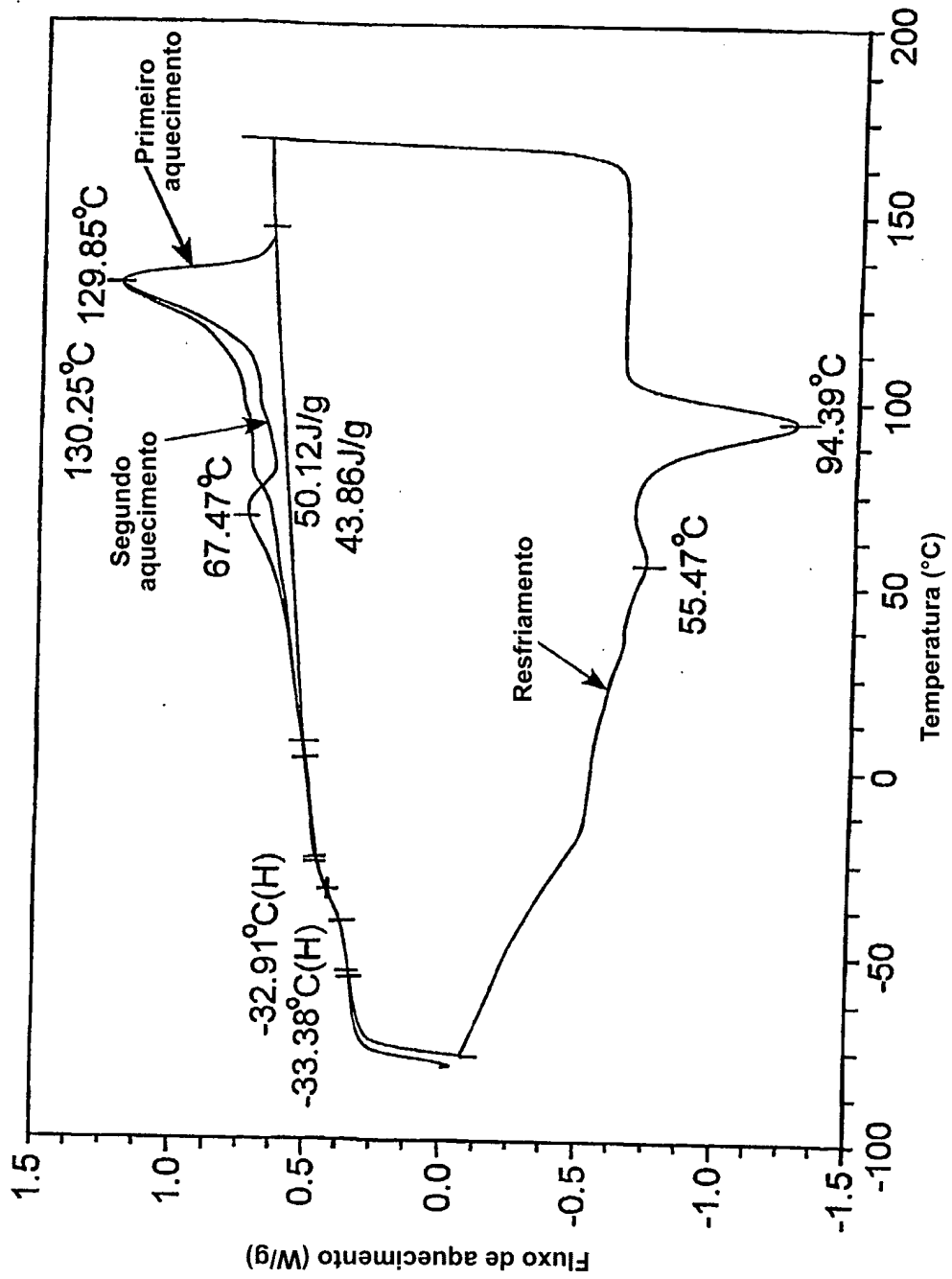


FIG.3

DSC de PEA-C2C50%: ciclo de aquecimento/resfriamento de -80 a 200°C,  
taxa de aquecimento de 20°C/min



P. 0617034-0

RESUMO

"USO DE UM POLÍMERO TERMOPLÁSTICO DE POLIÉSTER/AMIDA NUMA  
FORMULAÇÃO DE ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA APLICAR UM  
ADESIVO HOT MELT, MÉTODO PARA LIGAR UM PRIMEIRO SUBSTRATO  
5 A UM SEGUNDO SUBSTRATO, ARTIGO TECIDO OU NÃO TECIDO,  
CAIXA, CAIXA DE PAPELÃO OU BANDEJA, LIVRO, E MELHORAMENTO  
EM ARTIGO"

Uso de um poliéster/amida numa formulação de adesivo hot  
melt, sendo que o poliéster/amida inclui uma  
10 funcionalidade ácido dicarboxílico alifático curto e uma  
funcionalidade amida diol cristalizada simétrica.