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

**(11) PI 1009264-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 10/03/2010

**(45) Data de Concessão:** 02/07/2019

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO ADESIVA QUE COMPREENDE PELO MENOS UM COMPONENTE ADESIVO E PELO MENOS UM MODIFICADOR DE REOLOGIA

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

**(30) Prioridade Unionista:** 10/03/2009 EP 09 154750.5.

**(73) Titular(es):** CORRUTECH.

**(72) Inventor(es):** OLIVER CEULEMANS; PHILIPPE CEULEMANS.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2010053051 de 10/03/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/103050 de 16/09/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 09/09/2011

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO ADESIVA QUE COMPREENDE PELO MENOS UM COMPONENTE ADESIVO E PELO MENOS UM MODIFICADOR DE REOLOGIA A presente invenção refere-se a uma composição adesiva que compreende pelo menos uma composição adesiva e pelo menos um modificador de reologia, de acordo com o qual quando o uso do modificador de reologia é feito de um copolímero dos quais os monômeros estão compreendendo um éster de alquila de um ácido monocarboxílico não saturado da fórmula CH2=CR-COOH em que R é um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo em H, um radical alquilarila, arila, ou alquila monovalente, um radical ciclo alquila monovalente, e um grupo cianoalquila, haloalquila ou alcóxi, e um metacrilato ou acrilato de C5-C35 alquila alcoxilado ou de uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO ADESIVA QUE COMPREENDE PELO MENOS UM COMPONENTE ADESIVO E PELO MENOS UM MODIFICADOR DE REOLOGIA ".**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a uma composição adesiva que compreende pelo menos um adesivo e pelo menos um modificador de reologia, de acordo com o preâmbulo da reivindicação 1.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] As composições adesivas de acordo com este preâmbulo constatam a aplicação a.o. na produção de placa ondulada, que é um material de múltiplas camadas em que as folhas de placa ondulada de papelão são aderidas às folhas de papéis ou placas planas. A adesão da placa ondulada de papelão à folha plana é obtida por meio da aplicação de uma tira de um adesivo à parte de cima das ondulações, seguida por submeter às ondulações a mais ou menos pressão. Os adesivos com base em amido aquoso são muito populares na produção da placa ondulada, se bem que seu uso é muitas vezes economicamente sem atrativos porque a etapa subsequente típica de secagem é o consumo de energia. Outras aplicações de adesivos com base em amido incluem a produção da placa ou do papel laminado.

[003] WO 2005/007765 descreve uma composição adesiva adequada para a produção da placa ondulada, que contém um homopolímero de ácido acrílico ou metacrílico e/ ou um copolímero de ácido acrílico ou metacrílico com pelo menos um acrilato de alquila, de ligação cruzada com um monômero de vinilideno polifuncional, como um aditivo. O aditivo confere propriedades pseudoplásticas à composição adesiva, cuja viscosidade pode ser reversivelmente aumentada e diminuída, ao mesmo tempo em que afetando as

propriedades adesivas a uma extensão mínima única. Quando fornecendo o adesivo sob pressão à parte de cima das ondulações da placa ondulada, a viscosidade do adesivo diminui e uma camada adesiva com espessura reduzida é aplicada. A viscosidade inicial é restaurada virtualmente imediatamente após a remoção das forças de cisalhamento, que impede o adesivo de fluir e reduz a penetração do adesivo na placa de papel/ de papelão, ao mesmo tempo em que mantendo a penetração de água a um nível suficiente e reduzindo o risco à formação de fissuras na placa ondulada a um mínimo. A incorporação do aditivo em um adesivo com base em amido aquoso é geralmente feita por meio da primeira diluição do aditivo com o amido ou um óxido inorgânico inerte, e de acordo com isso incorporando o aditivo diluído na composição adesiva. A incorporação do aditivo de WO 2005/007765 nos adesivos com base em poliuretano geralmente requerer o pré-processamento do adesivo em uma composição de poliuretano compatível.

[004] Há, dessa forma, uma necessidade de um modificador de reologia que apresente boa compatibilidade e miscibilidade com uma grande variedade de adesivos, sem a extensa necessidade de pré-processamento de fornecer a compatibilidade.

[005] É, por esse motivo, o objetivo da presente invenção fornecer uma composição adesiva que é adequada para o uso com uma ampla variedade dos adesivos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[006] Isto é obtido de acordo com a presente invenção com uma composição adesiva mostrando as características técnicas da parte de caracterizante da reivindicação 1.

[007] Para isso, a composição adesiva desta invenção é caracterizada pelo fato de que a composição adesiva contém um aditivo como modificador de reologia que é um copolímero dos quais

os monômeros estão compreendendo

(i) um éster de alquila de um ácido monocarboxílico não saturado da fórmula $CH_2$=CR-COOH em que R é um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo em H, um radical de alquilarila, arila, ou alquila monovalente, um radical cicloalquila monovalente, e um grupo cianoalquila, haloalquila ou alcóxi, e

(ii) um metacrilato ou acrilato de $C_5$-$C_{35}$ alquila alcoxilado

[008] ou de uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

[009] Os monômeros do copolímero de preferência ainda compreendem como um bloco de construção (iii) de um ácido monocarboxílico não saturado, tal como, ácido cinâmico ou crotônico, mas de preferência da fórmula $CH_2$=CR-COOH, em que R tem o mesmo significado como em (i).

[0010] Em outra modalidade, os monômeros do copolímero ainda compreendem como um bloco de construção (iv) de um ácido policarboxílico não saturado, tal como, ácido maleico, ácido fumárico ou ácido itacônico, ou de preferência um éster dos mesmos. De preferência, este bloco de construção é um diéster de ácido maleico, ácido fumárico ou ácido itacônico, mais de preferência a partir do ácido maleico ou seu anidrido, tendo a fórmula A2-O-CO-CH=CH-CO-O-A3, por meio da qual A2 e A3 são individualmente selecionados dos grupos de $C_1$-$C_{35}$ hidrocarboneto, de preferência que compreende pelo menos 4 átomos de carbono, mais de preferência pelo menos 8 átomos de carbono.

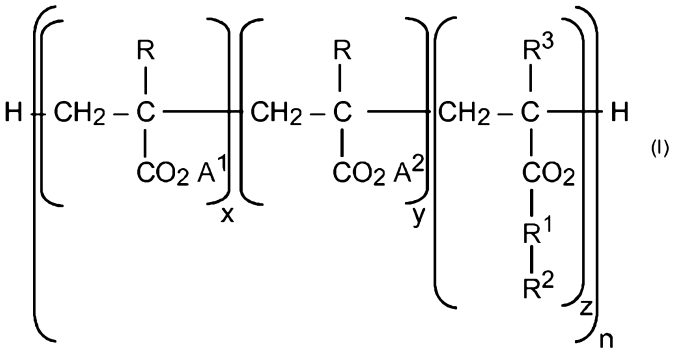
[0011] De preferência, o éster de alquila é um éster de $C_1$-$C_4$ alquila de um ácido monocarboxílico não saturado da fórmula $CH_2$=CR-COOH.

[0012] Nisto, o metacrilato ou acrilato de alquila alcoxilado preferido em (ii) é um metacrilato ou acrilato de $C_{20}$-$C_{25}$ alquila alcoxilado.

[0013] O ácido monocarboxílico não saturado em (i) é de preferência selecionado a partir do grupo consistindo em ácido acrílico e ácido metacrílico, e suas misturas.

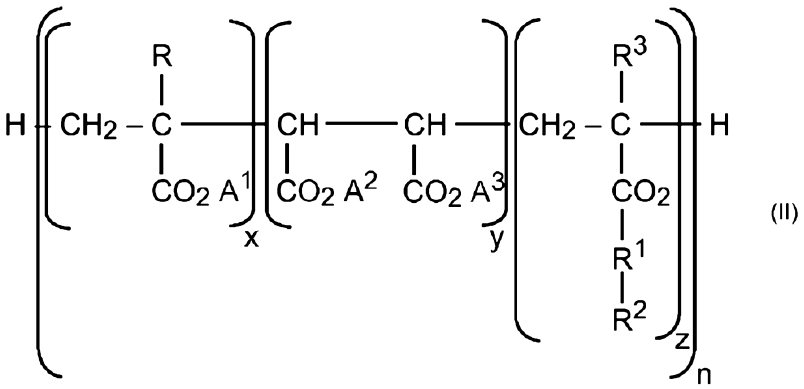
[0014] Em outra modalidade, o ácido monocarboxílico não saturado em (iii) é selecionado a partir do grupo consistindo em ácido acrílico e ácido metacrílico, e suas misturas

[0015] Um copolímero preferido de acordo com a presente invenção pode ser um copolímero tendo a fórmula (I)



(I)

[0016] Em outra modalidade, o copolímero de acordo com a presente invenção é um copolímero tendo a fórmula (II).



(II)

[0017] Nas fórmulas (I) e (II), z é pelo menos 1, (x + y) : z é de 4 : 1 a 1.000 : 1, de preferência de 6 : 1 a 250 : 1; em que as unidades de monômero podem ser na ordem aleatória, y de preferência sendo de 0 até um máximo igual ao valor de x; n é pelo menos 1; e ainda

• R tem o significado específico mais acima em (i);

• $R^1$ representa de 1 a 50 grupos de alquileno-óxi independentemente selecionados de preferência de grupos de óxido de etileno

ou de óxido de propileno;

• $R^2$ representa um grupo $C_5$-$C_{35}$ de hidrocarboneto; de preferência alquila saturada, mas possivelmente contendo um grupo de fenila, caso em que prefere-se $R^2$ para representar um grupo de nonil fenila ou um dodecil fenila;

• $R^3$ representa hidrogênio ou alquila de $C_1$-$C_4$, de preferência H ou $CH_3$;

• $A^1$, $A^2$ e $A^3$ são independentemente selecionados a partir de grupos de alquila e hidrogênio, de preferência grupos de $C_1$-$C_4$ alquila.

[0018] O modificador de reologia reivindicado apresenta a vantagem de que é como tal miscível com água e não necessita de pré-processamento antes de apresentar compatibilidade com a água. Como um resultado, o aditivo, como tal, pode ser incorporado em água que contém as composições adesivas, ou pode ser diluído com água primeiro, antes de ser incorporado na composição adesiva.

[0019] A miscibilidade do aditivo com a água é de vantagem particular na produção de placa laminada ou ondulada, em que o aditivo pode agora ser misturado com o adesivo no momento da composição adesiva estar sendo empregada, isto é, em poucas palavras antes da aplicação. Uma pequena bomba de dosagem pode ser suficiente para o fornecendo do aditivo, até mesmo na forma diluída, para o adesivo, visto que os sistemas da técnica anterior tendem a usar sistemas complexos de abastecimento e relativamente grandes para permitir fornecer o aditivo após ser diluído no amido sólido.

[0020] O copolímero de acordo com a fórmula (I) ou (II) acima representa os polímeros tendo uma cadeia principal hidrofílica e cadeias laterais tendo um caráter mais hidrofóbico. Sem estar restrito à teoria, acredita-se que estas características produzem o copolímero

particularmente adequado para a presente invenção a fim de alcançar a compatibilidade desejada com a ampla faixa dos sistemas adesivos aqui descritos.

[0021] Uma vez que a diluição do aditivo com o amido pode ser aplicada no contexto da presente invenção, o teor de sólidos da composição adesiva pode ser reduzido, o que é importante durante o processamento da composição nos termos de minimização do risco da ocorrência de entupimento ou de obstrução no equipamento do processo.

[0022] Além do que, os aditivos de acordo com a presente invenção apresentam boa compatibilidade com uma ampla variedade dos adesivos sem a extensa necessidade de pré-processamento, muitas vezes sem qualquer pré-processamento. Como tal, os aditivos de acordo com a presente invenção são adequados para a incorporação direta nas composições adesivas com base em amido, com base em acetato de polivinila, com base em dextrina e/ ou com base em poliuretana, que agora permitem estender a aplicação destes adesivos nas áreas técnicas que até agora não foram ou somente limitamente disponíveis.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0023] Os aditivos descritos acima apresentam propriedades pseudoplásticas, e parecem ser capazes de transmitir este comportamento pseudoplástico para a composição adesiva que os contendo, até mesmo quando presentes em somente uma baixa concentração na composição adesiva. A presença do aditivo tem o efeito que a viscosidade da composição adesiva se altera dependendo das forças de cisalhamento aplicadas a ele. Em particular, quando fornecendo a composição adesiva sob pressão através do sistema de abastecimento, por meio do que a composição é submetida a forças de cisalhamento mais elevadas, a viscosidade da composição adesiva

é reduzida, que traz a vantagem de que a quantidade de adesivo aplicada pode ser reduzida ao mesmo tempo em que se mantendo precisamente controlada. No caso de composições adesivas com base em água, menos água pode ser dessa forma fornecida e o grau de penetração de água pode ser reduzido consequentemente, dessa forma reduzindo as necessidades de energia para mais tarde na evaporação da água fornecida com o adesivo, e o risco da ocorrência de bolhas de vapor no aquecimento. A presença e a contribuição do aditivo, além disso, têm o efeito de que a viscosidade é virtualmente imediatamente restaurada na remoção da pressão, e em consequência as forças de cisalhamento elevadas. Dessa forma, assim que a composição adesiva tenha sido aplicada, uma restauração quase instantânea da viscosidade mais elevada ocorre, que impede o adesivo de fluir para longe de seu ponto de aplicação, assegura boa adesão e minimiza qualquer penetração do adesivo no substrato, que é particularmente importante quando aplicada ao papelão/ papel.

[0024] A penetração e transferência de água reduziram levando a vantagem de que o papel torna-se disponível para processamento adicional anteriormente após um curto tempo de secagem, dessa forma reduzindo os tempos de processamento do papel e aumentando o rendimento do papel. Isto é de particular importância na produção de placa ondulada e papel laminado, ou com o enrolamento do tubo.

[0025] O inventor tem observado que com os aditivos de acordo com a presente invenção da viscosidade da composição adesiva podem ser reversivelmente aumentados e diminuídos. Dessa forma, qualquer adesivo que não tenha sido transferido do aplicador para a superfície da placa de papelão, mas permanece no aplicador, pode ser reciclado e reutilizado sem que isto adversamente afete a força adesiva.

[0026] A composição adesiva de acordo com a presente invenção apresenta boa coesão e tendência mínima para a quebra da camada adesiva, uma vez aplicada.

[0027] O copolímero que é empregado como o aditivo de preferência tem um peso molecular dentre 0,05 a 100 x $10^9$ Dáltons, de preferência entre 0,5 a 10 x $10^9$ Dáltons, mais de preferência entre 1 a 5 x $10^9$ Dáltons. Em outra modalidade, o copolímero tem um peso molecular médio Mn na faixa de 20.000 a 5.000.000, de preferência de 22.000 a 3.000.000, mais de preferência de 24.000 a 2.000.000, e até mesmo mais de preferência em torno de 26.000. O copolímero é de preferência de ligação cruzada. O peso molecular é de preferência determinado por meio da Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) com o copolímero dissolvido em dimetilaminopiridina (DMA) e em um sistema analítico que é calibrado com os padrões de referência do polimetilmetacrilato. Mais de preferência, o copolímero analisado como tal, além disso, tem sempre relativo a DMA, um Mw na faixa de 50.000 a 5.000.000, de preferência de 60.000 a 3.000.000, mais de preferência de 70.000 a 2.000.000, e até mesmo mais de preferência em torno de 73.000. A polidispersibilidade do copolímero está de preferência na faixa de 2 a 5, mais de preferência de 2,2 a 4, até mesmo mais de preferência de 2,4 a 3 e ainda mais de preferência de 2,7 a 2,8.

[0028] O aditivo deve estar geralmente disponível como um líquido com base em água. Similarmente, a composição adesiva preferida de acordo com a presente invenção é líquida.

[0029] O monômero em (ii) pode ser produzido a partir de um álcool. Prefere-se começar a partir de um álcool primário por causa da estabilidade mais elevada confere-lhe seu derivado. Particularmente adequados são os álcoois primários $C_4$-$C_{24}$ obtenível a partir de fontes petroquímicas através dos processos tais como, a hidroformilação de

olefinas adequadas, caso em que podem ser de cadeia linear ou de cadeia ramificada, ou a partir das fontes naturais através dos processos, tais como, a hidrogenação dos ácidos carboxílicos ou ésteres dos mesmos, para os quais seus ésteres de metila são muito adequados, e no caso em que os álcoois são geralmente de cadeia linear. Outro álcool de partida adequado é um fenol substituído por alquila, tal como,octil fenol, nonil fenol ou dodecil fenol, e o grupo alquila pode ser de cadeia linear ou ramificada. Estes álcoois podem então ser alcoxilados, de preferência empregando óxido de etileno ou óxido de propileno ou uma mistura dos mesmos, para formar o alcoxilato de alquila, tal como, por exemplo, nonilfenol etoxilado (NPE) ou dodecil fenol etoxilado. Em uma outra etapa, a função de OH livre que permanece no final do alcoxilato pode então ser esterificada com o ácido monocarboxílico não saturado, tal como, ácido (met)acrílico, ácido crotônico ou ácido cinâmico, de preferência ácido acrílico ou ácido metacrílico.

[0030] O monômero em (iv) pode ser um éster de ácido maleico ou ácido fumárico, e pode ser produzido por meio da esterificação de um álcool com ácido maleico ou seu anidrido, ou com ácido fumárico. Prefere-se empregar o di-éster como o monômero. Qualquer álcool pode ser adequado para produzir este derivado de éster de monômero, mas prefere-se empregar os álcoois primários por causa da estabilidade mais elevada, eles se apresentam no derivado do éster. Prefere-se novamente empregar os álcoois que são descritos acima como materiais de partida adequados para as unidades de monômero em (ii).

[0031] Para a produção do copolímero, qualquer técnica de polimerização adequada pode ser empregada. Prefere-se empregar uma técnica de polimerização por radicais livres, tais como, aqueles conhecidos na técnica, por exemplo, tal como, está descrito em Kirk-

Othmer, 5ª Edição, Wiley, no volume 20.

[0032] Os produtos adequados comercialmente disponíveis para o uso como o aditivo na composição adesiva de acordo com a presente invenção são disponíveis pela Sigma Chemical Company, Rohm & Haas, por exemplo, Acusol(R), Lubrizol, por exemplo, Carbopol® e Novethix®, pelas indústrias Wako Pure Chemical do Japão ou pela Allied Colloids of Great Britain, por exemplo, Salcare(R).

[0033] Os aditivos, de acordo com a presente invenção, foram constatados para mostrar o comportamento pseudoplástico e para conferir esta propriedade para a composição adesiva contendo-os, até mesmo, no caso eles estão presentes em pequenas quantidades apenas. Somente quando uma pequena quantidade é necessária, a natureza da composição adesiva permanece virtualmente não afetada, assim como seu teor de sólidos e as propriedades de gelificação, que é importante quando processando a composição. A composição adesiva contém o aditivo em uma quantidade que deve ser geralmente de pelo menos aproximadamente de 0,001 % em peso, de preferência pelo menos 0,05 % em peso no que diz respeito ao peso total da composição. A quantidade máxima do aditivo incluída deve ser geralmente de menos do que 5 % em peso, de preferência de menos do que 1 % em peso, mais de preferência entre menos do que 0,5 % em peso no que diz respeito ao peso total da composição adesiva. Sendo assim desejado, o aditivo pode primeiro ser diluído com água ou outro solvente antes da adição do adesivo, para facilitar a homogeneização.

[0034] O aditivo descrito acima é adequado para uso como uma grande variedade das composições adesivas, que pode ser, mas não deve ser com base em água. De preferência, no entanto, a composição adesiva de acordo com a presente invenção emprega como o componente adesivo uma composição adesiva com base em amido, um adesivo de polímero de látex, por exemplo, um adesivo de

acetato de polivinila, um adesivo de copolímero de etileno acetato de vinila, uma dextrina ou um adesivo de poliuretano. No caso de um amido com base na adesivo, o emprego pode ser feito de amido modificado ou o mais comum amido não modificado. Os exemplos das composições adesivas adequadas com base em amido para a composição adesiva de acordo com a presente invenção incluem assim chamados adesivos Stein-Hall, em que o amido está presente em ambas as formas gelatinadas e não gelatinadas. Um adesivo típico Stein-Hall para a produção de placa ondulada contém cerca de 70 a 75 % em peso de água e de 30 a 25 % em peso de amido. Para esta composição de preferência de cerca de 0,3 a 0,8 % em peso do aditivo pode ser adicionado.

[0035] A composição adesiva pode ainda conter um agente de clarificação óptico, para permitir o controle da qualidade da composição adesiva empregando irradiação UV.

[0036] A composição adesiva de acordo com a presente invenção é adequada para uso em uma ampla faixa de aplicações, por exemplo, na produção de placa ou papel corrugado, placa ou papel laminado, enrolamento do tubo de papel ou de placa, mas é, além disso, adequada para uso com outros materiais de papel ou placa. Em particular, a composição adesiva desta invenção é adequada para uso com materiais plásticos, de madeira, e de metal e a pessoa versada na técnica deve ser capaz de selecionar o componente adesivo apropriado para cada material com ônus indevido.

[0037] A composição adesiva da presente invenção pode ser aplicada empregando qualquer dispositivo considerado adequado por pessoa versada, de preferência, tal que a composição adesiva pode ser submetida à pressão e às forças de cisalhamento elevadas durante a aplicação para reduzir a viscosidade da composição adesiva na aplicação. Um método adequado de distribuição inclui a

pulverização, por meio do qual o adesivo é atomizado em gotas finas e depositado na superfície do substrato para formar uma camada uniforme. O adesivo pode ser atomizado por meio de pressão de ar ou por meio do bombeamento em pressões elevadas através de um pequeno orifício, que reduz a viscosidade do adesivo e resulta este em que um revestimento fino pode ser depositado. Esta técnica é particularmente adequada para uso com superfícies irregulares. Outro método de distribuição adequado inclui o uso de bicos de distribuição, que estão comercialmente disponíveis para uma ampla variedade de adesivos e assume muitas formas diferentes. Geralmente, uma válvula tipo agulha bloqueia o fluxo do adesivo até que a pressão é aplicada, o que força o adesivo através de um pequeno ou fino orifício. Os bicos de contato são bicos que retiram uma tira do adesivo da superfície a ser revestida e podem ser empregados quando a aplicação das tiras ou das barras finas é considerada. Os bicos elétricos e a ar podem ser empregados para o depósito dos pontos ou das tiras interrompidas de adesivo. O revestimento em rolo é outra técnica adequada, em particular para a aplicação rápida de uma camada controlada da espessura do adesivo em uma grande área de superfície na velocidade elevada. A maioria dos revestimentos em rolo é designada para aplicar o adesivo a um substrato quando este passa através da máquina. O adesivo é tipicamente mantido em um depósito e é aplicado à superfície do rolo de revestimento. Para isso, o rolo de revestimento pode mergulhar no tanque, ou o adesivo pode ser bombeado do depósito e entrar em contato com a superfície do rolo de revestimento. Uma vez que a superfície do rolo de revestimento é umedecida com o adesivo, o excesso de adesivo pode ser removido ou por uma lâmina raspadora ou por outro rolo, deixando uma camada do adesivo com uma espessura precisamente controlada no rolo, que é então aplicada à parte ou substrato.

[0038] A presente invenção, também, se refere a um processo para a produção de placa de papelão ou de papel ondulado laminado que compreende uma pluralidade de camadas sobrepostas de papelão ou papel ondulado ligadas entre si por intermitentes folhas planas de papel, em que o processo é caracterizado pelo fato de que uma quantidade da composição adesiva descrita acima de acordo com a presente invenção é aplicada à parte de cima das ondulações, a composição adesiva sendo submetida à pressão na aplicação, a partir daí as camadas são aderidas umas as outras sob pressão.

[0039] A presente invenção, também, se refere a um processo para a produção da placa compacta de papelão ou de papel assim como para um processo para a produção de um tubo de papel laminado ou de papelão, que compreende uma pluralidade de camadas sobrepostas de papel ou de papelão, em que o processo é caracterizado pelo fato de que uma quantidade da composição adesiva descrita acima de acordo com a presente invenção é aplicada às camadas, a composição adesiva sendo submetida à pressão na aplicação, a partir daí as camadas são aderidas umas às outras sob pressão.

[0040] A presente invenção, ainda, se refere a uma placa de papelão ou de papel laminado que compreende uma pluralidade de camadas sobrepostas de papelão ou de papel ondulado ligadas entre si por intermitentes folhas planas de papel, as quais se aderem umas as outras por meio da composição adesiva descrita acima de acordo com a presente invenção.

[0041] A presente invenção, ainda, se refere a uma placa compacta de papelão ou de papel que compreende uma pluralidade de camadas sobrepostas de papel ou de papelão, as quais se aderem umas às outras por meio da composição adesiva descrita acima de acordo com a presente invenção e a um tubo de uma pluralidade de

folhas de papéis enroladas tubulares aderindo-se simultaneamente por meio das camadas intermitentes da composição adesiva da presente invenção.

[0042] A composição adesiva da presente invenção é, também, adequada para a produção de placa de papelão/ de papel laminado, placa de papelão/ de papel em forma de favo e a placa de papelão/ de papel de múltiplas camadas que compreende uma pluralidade de camadas de papelão ou de papel ondulado, cada camada aderindo-se a uma camada inferior e/ ou uma superior de um revestimento liso.

[0043] A presente invenção, ainda, se refere a um recipiente que contém a composição adesiva descrita acima de acordo com a presente invenção, cujo recipiente é ainda fornecido com uma saída para ejetar a composição adesiva sob pressão.

[0044] O ácido monocarboxílico não saturado da fórmula $CH_2$=CR-COOH presente no copolímero deve ser de modo geral um ou mais monômeros de ácido mono carboxílico não saturados que contém de 3 a 12 átomos de carbono. Além disso, para um ácido monocarboxílico e/ ou seu éster, o uso pode ser, também, feito de um ácido policarboxílico e/ ou seu éster como comonômero. Em particular, os ácidos carboxílicos olefinicamente não saturados que contêm pelo menos uma ligação dupla olefínica carbono-carbono, e pelo menos um grupo carboxila é preferido, e/ ou ésteres dos mesmos. Os exemplos adequados incluem os ácidos metacrílicos, em particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido acrílico alfa ciano, ácido beta metilacrílico (ácido crotônico), ácido acrílico alfa fenil, ácido propiônico beta acriloxi, ácido cinâmico, ácido cinâmico de p-cloro, 1-carbóxi-4-fenil butadieno-1,3, ácido 3-acrilamido-3-metilbutanoico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, e tricarbóxi etileno. Os exemplos adequados de ácidos policarboxílicos incluem ácidos

anidridos, tal como, anidrido maleico, em que o grupo anidrido é formado pela eliminação de uma molécula de água de dois grupos de carboxila localizados na mesma molécula de ácido carboxílico. No entanto, o ácido metacrílico e acrílico é preferido.

[0045] O metacrilato ou acrilato alquil alcoxilado é um comonômero hidrofóbico. O comonômero hidrofóbico deve ser geralmente um éster de um ácido ou de uma mistura de dois ou mais dos mesmos, e pode incluir uma dos vários (met)acrilatos ou (met)acrilamidas conhecidos.

[0046] O grupo de alquila do (met)acrilato alquil alcoxilado em (ii) deve geralmente conter de 5 a 30 átomos de carbono, de preferência de 15 a 30, mais de preferência de 20 a 25 átomos de carbono. A estrutura da alquila pode conter configurações de carbono primário, secundário, ou terciário. Os exemplos de acrilatos alquil alcoxilados adequados incluem acrilato de metoximetila,acrilato de metoxietila,acrilato de etoxietila acrilato de butoxietila ou acrilato de etoxipropila . A estrutura da alquila pode também conter um grupo de fenila, que pode ser substituída, e as estruturas de alquila adequadas são estruturas de octilfenila, nonilfenila e dodecilfenila, dos quais os derivados alcoxilados, tais como aqueles que contém de 1 a 12 grupos de etóxi e/ ou propóxi são facilmente comercialmente disponíveis.

[0047] Os monômeros em (i) podem ser acrilato de octadecila,acrilato de beenila,acrilato de dodecila,acrilato de hexadecila e assim por diante; e seus derivados de ciano; metacrilatos, tais como, metacrilato de estearila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de octila, metacrilato de isopropila, metacrilato de 2-etil-hexila, n-hexil metacrilato de n-hexila, metacrilato de octadecila, metacrilato de beenila, metacrilato de dodecila, metacrilato de hexadecila, e assim por diante. As misturas de dois ou três ou mais ésteres acrílico de cadeia longa podem ser de forma bem-

sucedida polimerizada com um dos monômeros de ésteres e/ ou ácido carboxílico. Os monômeros hidrofóbicos preferidos são monômeros hidrofóbico de cadeia longa, lineares, em que os grupos alquila contêm pelo menos 12 átomos de carbono, tal como, metacrilato de estearila, metacrilato de hexadecila, e metacrilato de beenila. Opcionalmente, um hidrófobo complexo pode ser utilizado contendo ramificações de polialquilenoóxido tampadas com grupos alquilarila ou alquila hidrofóbica.

[0048] Para um éster de ácido (met)acrílico de um álcool alcoxilado, o grupo alquila é uma alquila $C_8$-$C_{24}$; alquilarila, incluindo os grupos de alquilfenila, tais como, octilfenila e nonilfenila; ou o resíduo de um composto policíclico de hidrocarbila, tal como, lanolina ou colesterol. Os grupos alquila adequados incluem tridecila, miristila, pentadecila, cetila, palmitila, estearila, eicosila, e beenila ou docosila ou misturas dos mesmos. Uma tal mistura de monômero adequada pode, por exemplo, se originar da alcoxilação de uma mistura de álcoois de laurila, estearila, cetila, e palmitila.

[0049] O copolímero descrito acima é de preferência de ligação cruzada. Como agente de ligação cruzada, vários monômeros poli não saturados podem ser utilizados, por meio dos quais ou uma rede tri-dimensional parcialmente ou substancialmente de ligação cruzada é obtida. Os agentes adequados de ligação cruzada incluem ésteres de alila de sacarose ou pentaeritritol, ou outros monômeros poli não saturados, por exemplo, ésteres de dialila, ésteres de dimetalila, alila ou acrilatos de metalila e acrilamidas, estanho de tetra-alila, silano de tetravinila, metanos de polialquenila, diacrilatos e dimetacrilatos, compostos de divinila, tais como, divinil benzeno, divinil glicol, fosfato de polialila, compostos de dialilóxi, ésteres de fosfito, e assim por diante. Os monômeros típicos de poli não saturado incluem di, tri, ou tetra, penta, ou hexa-alila sacarose; di, tri, ou tetra-alila pentaeritritol;

dialilftalato, itaconato de dialila, fumarato de dialila, maleato de dialila, divinilbenzeno, metacrilato de alila, citrato de alila, etileno glicol di(met)acrilato, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de 1,6-hexanodiol,triacrilato de pentaeritritol, dietacrilato tetrametileno, dicarilato de tetrametileno, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, metacrilato de trietileno glicol, metileno bisacrilamida, e assim por diante. Os polióis ou os óleos de rícino, esterificados com ácido carboxílico etilenicamente não saturado e assim por diante podem ser, também empregados. Os agentes preferidos de ligação cruzada incluem alil pentaeritritol alila, sacarose de alila, trimetilolpropano alil éter, e divinil glicol.

[0050] A presente invenção é ainda de forma ilustrada pelos exemplos que seguem.

EXEMPLOS

[0051] As duas composições adesivas de Stein-Hall foram preparadas de acordo com as formulações mostradas na Tabela 1, expressas em unidade de peso. A composição adesiva B é de acordo com a invenção e contém uma quantidade da Novethix L-10, que é um copolímero de um éster de $C_1$-$C_4$ alquila de ácido acrílico, ácido (met)acrílico, e um (met)acrilato de $C_{22}$ alquila alcoxilado. A composição adesiva A é comparativa e não contém o Novethix L-10.

**TABELA 1**

| Formulação | A | B |
|---|---|---|
| Água 1 | 370 | 370 |
| Amido 1 | 35 | 35 |
| NaOH (29 % em peso) | 5,1 | 5,1 |
| Novethix® L-10 | - | 1 |
| Água 2 | 336 | 336 |
| Amido 2 | 200 | 200 |
| Borato de sódio | 2,6 | 2,6 |

[0052] Neste método de preparação, as primeiras quantidades da solução de Água 1, Amido 1 e NaOH são misturadas e agitadas tal que o amigo inche e um gel é obtido, o que geralmente é chamado “o transportador”. Para este gel, as quantidades secundárias de Água 2 e de Amido 2, e onde adequado também o Novethix L-10 são misturados em, e a formulação é concluída pela adição de uma quantidade de borato de sódio como um estabilizante. O amido empregado foi Native Corn Starch obtido a partir do Roquette produtor do amido global. A base de NaOH empregada foi uma solução 29 % em peso comercialmente disponível em água. O Novethix L-10 é um produto do copolímero disponível pela Lubrizol Corporation. O borato de sódio empregado na formulação foi o sódio de tetraboratodeca-hidrato $Na_2B_4O_7.10H_2O$, que está disponível pela Borax Company, um membro do grupo Rio Tinto. O copolímero de Novethix L-10 pode ser descrito como um copolímero de um simples éster de $C_1$-$C_4$ alquila do ácido acrílico, ácido (met)acrílico e um (met)acrilato $C_{22}$ alquil alcoxilado, e então submetido à Cromatografia de Permeação de Gel (GPC), dissolvido em dimetilaminopiridina (DMA) deu um espectro mostrando um pico amplo entre uma janela de retenção de 22 a 37 minutos que forneceu a seguinte informação em peso molecular relativa à DMA e em um sistema analítico que é calibrado com padrões de referência de metacrilatos de polimetila: um Mn de 26381, um Mw de 73432, resultando em uma polidispersibilidade de Mw/ Mn de 2,78, um MP de 46696 em um tempo de retenção de cerca de 28 minutos, um Mz de 140785 e um Mz+1 de 203801.

[0053] A viscosidade das composições adesivas A e B obtida foi medida sob vários níveis de tensão de cisalhamento em um aparelho Brookfield RV, empregando haste 3, e por variar a velocidade da rotação da haste, iniciando com 1 rpm e 5 rpm e ainda com as etapas de 5 rpm até uma velocidade final de 100 rpm. As viscosidades

dinâmicas medidas expressas em CP ou em, mas, na função da rotação da haste expressa como rotações por minuto (rpm), são mostradas na figura 1, em que a curva superior mostra as viscosidades da composição comparativa A e a curva inferior das viscosidades da composição B de acordo com a presente invenção.

[0054] As curvas são significantemente diferentes e claramente demonstram a redução muito forte da viscosidade sob cisalhamento elevado, até uma ordem total de magnitude inferior de 100 rpm, da composição adesiva que compreende o copolímero de acordo com a presente invenção quando comparada à formulação que não contém o copolímero.

[0055] Sendo agora totalmente descrita esta invenção, deve ser observado por aqueles versados na técnica que a invenção pode ser realizada em uma ampla faixa de parâmetros em que é reivindicada, sem o afastamento do espírito e do escopo da invenção. Como entendido por aqueles versados na técnica, a invenção global, como definida pelas reivindicações, abrangem outras modalidades preferidas não especificamente enumeradas aqui.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva que compreende pelo menos um componente adesivo e pelo menos um modificador de reologia, caracterizado pelo fato de ser quando o uso do modificador de reologia é feito de um copolímero dos quais os monômeros estão compreendendo

(i) um éster de alquila de um ácido monocarboxílico não saturado da fórmula $CH_2$=CR-COOH em que R é um substituinte selecionado a partir do grupo consistindo em H, um radical de alquilarila, arila, ou alquila monovalente, um radical de ciclo alquila monovalente, e um grupo de cianoalquila, haloalquila ou alcóxi, e

(ii) um metacrilato ou acrilato de $C_5$-$C_{35}$ alquila alcoxilado

ou de uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

2. Composição adesiva de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os monômeros do copolímero ainda compreendem

(iii) um ácido monocarboxílico não saturado da fórmula $CH_2$=CR-COOH em que R tem o mesmo significado como em (i),

3. Composição adesiva de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizada pelo fato de que os monômeros do copolímero ainda compreendem

(iv) um ácido policarboxílico não saturado ou um éster dos mesmos.

4. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de ser quando o éster de alquila em (i) uso é feito de um éster $C_1$-$C_4$ alquila de um ácido monocarboxílico não saturado da fórmula $CH_2$=CR-COOH.

5. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o metacrilato ou acrilato de $C_5$-$C_{35}$ alquila alcoxilado em (ii) é um metacrilato ou

acrilato $C_{20}$-$C_{25}$ alquila alcoxilado

6. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o copolímero é de ligação cruzada e de preferência tem um peso molecular médio Mn determinado por meio da GPC na faixa de 20.000 a 5.000.000.

7. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o ácido monocarboxílico não saturado em (i) é selecionado a partir do grupo consistindo em ácido acrílico e ácido metacrílico, e suas misturas.

8. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 7, caracterizada pelo fato de que o ácido monocarboxílico não saturado em (iii) é selecionado a partir do grupo consistindo em ácido acrílico e ácido metacrílico, misturas dos mesmos.

9. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de ser quando o uso do componente adesivo é feito de uma composição adesiva com base em amido, um adesivo de álcool de polivinila, um adesivo de acetato de polivinila, um adesivo de copolímero de etileno acetato de vinila, um adesivo de dextrina, ou um componente adesivo com base em poliuretano ou uma mistura de dois ou mais dos componentes adesivos acima mencionados.

10. Composição adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a composição contém pelo menos 0,001 % em peso, de preferência pelo menos 0,05 % em peso do aditivo, e de menos do que 5 % em peso, de preferência de menos do que 1 % em peso, mais de preferência de menos do que 0,5 % em peso do aditivo no que diz respeito ao peso total da composição adesiva.

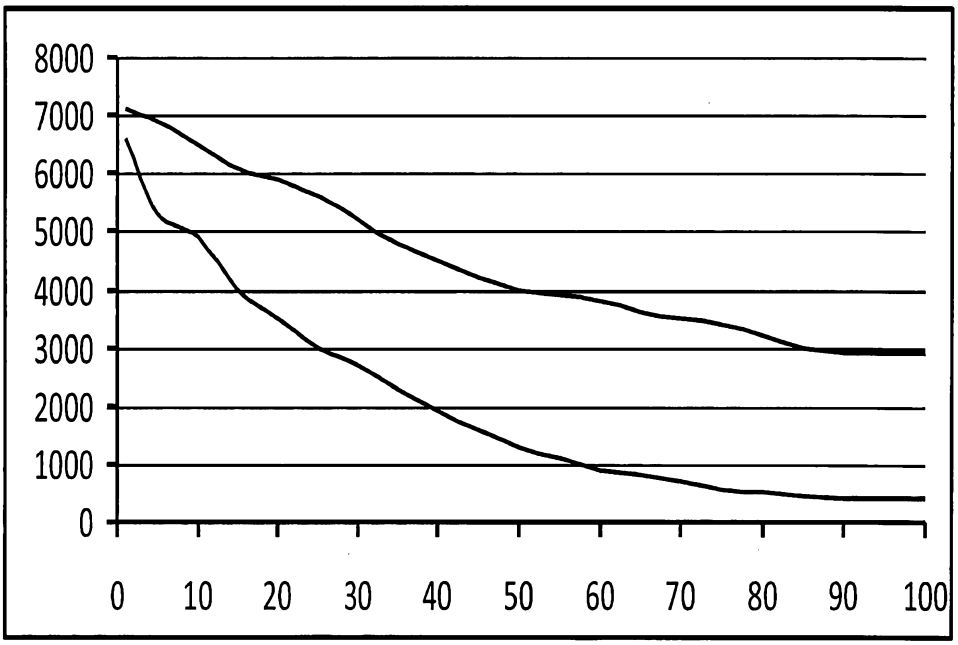

8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

FIG. 1