



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

**(11) PI 1009286-2 B1**



**(22) Data do Depósito: 23/02/2010**

**(45) Data de Concessão: 14/05/2019**

**(54) Título:** ARTIGO ADESIVO QUE COMPREENDE UMA CAMADA DE ESPUMA ACRÍLICA

**(51) Int.Cl.:** C09J 153/00; C09J 7/26; C09J 7/38; C08F 220/18; C08J 3/28; (...).

**(52) CPC:** C08F 220/18; C08J 3/28; C09J 7/26; C09J 7/383; C09J 7/387; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 05/03/2009 EP 09154408.0.

**(73) Titular(es):** 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

**(72) Inventor(es):** SIEGFRIED K. WELKE; VOLKER PASCHMANN.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2010025045 de 23/02/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/101738 de 10/09/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 05/09/2011

**(57) Resumo:** ARTIGO ADESIVO QUE COMPREENDE UMA CAMADA DE ESPUMA ACRÍLICA A presente descrição apresenta um artigo adesivo que comprehende uma camada de espuma tendo primeiro e segundo lados principais e uma camada de adesivo sensível à pressão associada a pelo menos um dos lados principais da camada de espuma, sendo que a dita camada de adesivo sensível à pressão comprehende uma borracha reticulada e sendo que a camada de espuma comprehende um polímero acrílico obtidivél pela polimerização de uma composição polimerizável que comprehende um ou mais alquil acrilatos tendo uma média de 3 a 14 átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais tendo pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre.

## “ARTIGO ADESIVO QUE COMPREENDE UMA CAMADA DE ESPUMA ACRÍLICA”

A presente descrição refere-se a um artigo adesivo que comprehende uma camada de espuma acrílica e uma camada de adesivo sensível à pressão que comprehende uma borracha reticulada. A descrição refere-se, ainda, a produção do artigo adesivo e uso do mesmo.

5 Adesivos e fitas são comumente usados para ligar dois substratos para formar um compósito ligado. Fitas adesivas específicas incluem aquelas que têm uma camada de espuma. Tais fitas ou artigos adesivos são usados, por exemplo, na indústria automotiva onde podem ser empregados para unir vários componentes à estrutura de um automóvel ou outro veículo motorizado. Tipicamente, tais fitas ou artigos adesivos são usados para unir 10 peças como emblemas, peças plásticas e guarnições de borracha em portas.

Exemplos de fitas adesivas são apresentados, por exemplo, nos documentos WO 2008/070386, US 6.503.621 e US 4.415.615.

Embora uma grande gama de adesivos e fitas esteja disponível, os avanços nos 15 requisitos de substratos e de finalidade continuam a conduzir à necessidade de novas formulações de adesivos e fitas. Por exemplo, os desenvolvimentos em tintas e revestimentos para peças automotivas às quais as fitas adesivas devem ser coladas têm se mostrado particularmente desafiadores. Tipicamente, esses revestimentos e tintas têm baixa energia de 20 superfície, exigindo o desenvolvimento de fitas adesivas especiais. Similarmente, existe uma tendência contínua no setor de transportes e, em particular, na indústria automotiva para reduzir ainda mais o peso de, por exemplo, automóveis para reduzir o consumo de combustível. Essa tendência está levando ao uso e à aplicação de fitas adesivas onde não eram antes utilizadas, ou à aplicação de fitas em novas configurações que são mais exigentes, por exemplo, em termos de tensão-longamento ao qual a fita adesiva pode estar sujeita. Além das propriedades de desempenho, as normais ambientais e os custos de 25 processamento também influenciam os requisitos de formulações do produto.

Seria, dessa forma, desejável encontrar artigos adesivos com uma ou mais propriedades de desempenho aprimorado. Por exemplo, seria desejável encontrar um artigo adesivo com desempenho adesivo aprimorado em aderir a superfícies de baixa energia como, por exemplo, superfícies de pintura e de revestimento de peças 30 automotivas. Seria desejável, ainda, encontrar artigos adesivos que possam ser prontamente fabricados de maneira econômica e com boa relação custo/benefício. Seria desejável, adicionalmente, encontrar artigos adesivos com boas propriedades ambientais. Além disso, seriam desejáveis também artigos adesivos compatíveis com os métodos de manufatura existentes que empregam artigos adesivos.

35 Em um aspecto, a presente descrição apresenta a um artigo adesivo que comprehende uma camada de espuma que tem um primeiro e um segundo lados principais e uma camada de adesivo sensível à pressão associada a pelo menos um dentre os lados

principais da camada de espuma, sendo que a dita camada de adesivo sensível à pressão compreende uma borracha reticulada e a camada de espuma compreende um polímero acrílico obtentível pela polimerização de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila com uma média de 3 a 14 átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais com pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre.

O termo “associado a”, conforme usado em conexão com a presente descrição, significa que a camada relevante é fornecida diretamente sobre a superfície ou indiretamente através da região intermediária entre uma ou mais camadas como, por exemplo, camadas de primer.

Descobriu-se que os artigos adesivos apresentam um desempenho adesivo que varia de bom a excelente. Por exemplo, os artigos podem proporcionar bom ou excelente desempenho adesivo em superfícies de baixa energia, incluindo bom desempenho de adesividade a 90° bem como desempenho sob testes de cisalhamento estático e dinâmico.

Em um outro aspecto da presente descrição, é apresentado um método de fabricação do artigo adesivo que compreende:

(i) fabricar uma camada de espuma que tem um primeiro e um segundo lados principais mediante (a) o fornecimento de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila com uma média de 3 a 14 átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais com pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre, (b) a espumação da dita composição polimerizável e (c) a polimerização da dita composição polimerizável;

(ii) aplicar uma composição adesiva sensível à pressão que compreende uma borracha reticulável em um ou ambos dos ditos um primeiro e um segundo lados principais da dita camada de espuma de modo a formar uma camada de adesivo sensível à pressão; e

(iii) reticular a dita borracha reticulável.

Em ainda outro aspecto, a presente descrição apresenta um uso do artigo adesivo que compreende colar o artigo adesivo em um substrato através da dita camada de adesivo sensível à pressão.

Modalidades específicas da presente descrição estão resumidas da seguinte forma:

1. Artigo adesivo que compreende uma camada de espuma que tem um primeiro e um segundo lados principais e uma camada de adesivo sensível à pressão associada a pelo menos um dentre os lados principais da camada de espuma, a dita camada de adesivo sensível à pressão compreendendo uma borracha reticulada e sendo que a camada de espuma compreende um polímero acrílico obtentível pela polimerização de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila com uma média de 3 a 14

átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais com pelo menos grupos polimerizáveis de radical livre.

2. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 1, sendo que a dita composição polimerizável compreende 83 a 97%, em peso, dos ditos acrilatos de alquila, 3 a 16%, em peso,

5 dos ditos monômeros polares e 0,01 a 1%, em peso, dos ditos monômeros multifuncionais.

3. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 1 ou 2, sendo que a dita camada de espuma compreende adicionalmente um agente tixotrópico.

4. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 3, sendo que o dito agente tixotrópico compreende sílica pirolisada.

10 5. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, sendo que a dita camada de espuma compreende uma espuma espumada.

6. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, sendo que a dita camada de adesivo sensível à pressão compreende um componente adesivo sensível à pressão acrílico.

15 7. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 6, sendo que o dito componente adesivo sensível à pressão acrílico compreende um polímero acrílico que tem unidades de repetição derivadas de um ou mais acrilatos de alquila com 3 a 14 átomos de carbono no grupo alquila e um ou mais monômeros polares.

20 8. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, sendo que os ditos monômeros polares são selecionados a partir do grupo que consiste em ácidos acrílicos, ácido itacônico, acrilamidas, acrilonitrila, N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactama e combinações dos mesmos.

25 9. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, sendo que a borracha reticulada compreende um copolímero de bloco reticulado que tem um bloco borrachoso e um bloco vítreo.

10. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 9, sendo que o dito bloco borrachoso compreende um primeiro dieno conjugado polimerizado, um derivado hidrogenado do mesmo, ou combinações dos mesmos, e sendo que o dito bloco vítreo compreende um monômero aromático monovinílico.

30 11. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 9 ou 10, sendo que a dita camada de adesivo sensível à pressão compreende de 30 a 50 partes, em peso, com base no peso total da camada de adesivo sensível à pressão, do dito copolímero de bloco e de 0,1 a 10 partes, em peso, com base no peso total da camada de adesivo sensível à pressão, do dito componente adesivo sensível à pressão acrílico.

35 12. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 9 ou 10, sendo que a dita camada de adesivo sensível à pressão compreende de 10 a 20 partes, em peso, com base no peso total da camada de adesivo sensível à pressão, do dito copolímero de bloco e de 40

a 60 partes, em peso, com base no peso total da camada de adesivo sensível à pressão, do dito componente adesivo sensível à pressão acrílico.

13. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, sendo que tanto o primeiro como o segundo lados principais do dito artigo adesivo têm 5 associado a eles a dita camada de adesivo sensível à pressão.

14. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 12, sendo que o dito artigo adesivo tem a dita camada de adesivo sensível à pressão associada ao dito primeiro lado principal e sendo que o dito segundo lado principal não tem uma camada adesiva associada a ele.

10 15. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 12, sendo que o dito artigo adesivo tem a dita camada de adesivo sensível à pressão associada ao dito primeiro lado principal e sendo que o dito segundo lado principal tem uma camada adesiva adicional associada a ele.

15 16. Artigo adesivo de acordo com a modalidade 13, sendo que a dita camada adesiva adicional compreende um componente adesivo sensível à pressão ou um componente adesivo ativável por calor.

17. Artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, sendo que a espessura da dita camada de espuma situa-se entre 0,3 mm e 2 mm e sendo que o peso por área da dita camada de adesivo sensível à pressão situa-se entre 40 g/m<sup>2</sup> e 100 g/m<sup>2</sup>.

20 18. Método de fabricação de um artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 17 que compreende:

25 (i) fabricar uma camada de espuma que tem um primeiro e um segundo lados principais mediante (a) o fornecimento de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila com uma média de 3 a 14 átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais com pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre, (b) a espumação da dita composição polimerizável e (c) a polimerização da dita composição polimerizável;

30 (ii) aplicar uma composição adesiva sensível à pressão que compreende uma borracha reticulável em um ou ambos dos ditos um primeiro e um segundo lados principais da dita camada de espuma de modo a formar uma camada de adesivo sensível à pressão; e

(iii) reticular a dita borracha reticulável.

19. Método de acordo com a modalidade 18, sendo que a dita reticulação compreende a exposição da dita borracha reticulável a uma radiação com feixe de elétrons.

20. Método de acordo com a modalidade 19, sendo que a dita composição 35 adesiva sensível à pressão é fornecida diretamente sobre a dita camada de espuma e sendo que o dito feixe eletrônico é focalizado em ou na proximidade de uma interface definida entre a dita camada de espuma e a dita composição adesiva sensível à pressão.

21. Método de acordo com qualquer uma das modalidades 18 a 20, sendo que a dita composição polimerizável compreende um iniciador fotossensível à luz UV e sendo que a dita composição polimerizável é exposta à luz UV.

22. Método de acordo com qualquer uma das modalidades 18 a 21, sendo que a dita espumação é executada antes ou simultaneamente à dita polimerização.

23. Método de acordo com qualquer uma das modalidades 18 a 22, sendo que a dita espumação é executada mediante a injeção de um gás inerte na composição polimerizável.

24. Uso de um artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 17 que compreende colar o dito artigo adesivo em um substrato através da dita camada de adesivo sensível à pressão.

25. Uso de um artigo adesivo de acordo com a modalidade 24, sendo que o dito substrato tem uma superfície com uma energia de superfície menor que 45 dinas/cm e que o dito artigo adesivo é colado à dita superfície através da dita camada de adesivo sensível à pressão.

26. Uso de um artigo adesivo de acordo com qualquer uma das modalidades 24 ou 25, sendo que o dito artigo adesivo compreende uma camada adesiva adicional em um lado principal oposto ao lado que compreende a camada de adesivo sensível à pressão e sendo que o dito artigo adesivo é colado a uma guarnição de borracha através da dita camada adesiva adicional.

#### Definições:

Na descrição do presente pedido os seguintes termos são definidos da seguinte forma exceto onde indicado em contrário:

“Acrílico” é usado para identificar monômeros e polímeros acrílicos bem como metacrílicos.

“Monômero monofuncional” significa um monômero que tem apenas um grupo polimerizável.

“Monômero multifuncional” significa um monômero com dois ou mais grupos polimerizáveis.

Quaisquer intervalos identificados no presente pedido devem ser entendidos como incluindo os valores das extremidades a menos que expressamente especificado de outro modo.

O termo “adesivo sensível à pressão” é usado para indicar materiais

(por exemplo, elastômeros) que são inherentemente pegajosos ou cuja pegajosidade tenha sido acentuada com a adição de resinas acentuadoras de pegajosidade. Adesivos sensíveis à pressão de acordo com a presente descrição incluem aqueles que podem ser identificados por qualquer um dos métodos conhecidos para identificar adesivos sensíveis à pressão e incluem, especificamente, aqueles que podem ser identificados por um ou mais dos métodos a seguir. De acordo com um primeiro

método, adesivos sensíveis à pressão podem ser definidos pelos critérios de Dahlquist descritos em *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas, 2a. ed., página 172 (1989) sob temperaturas de uso. Esse critério define como um bom adesivo sensível à pressão aquele que tem uma complacência em fluência a 1 segundo maior que 5  $0,0001 \text{ m Pa}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dina}$ ). Alternativamente, como o módulo é, a uma primeira aproximação, o inverso da complacência, os adesivos sensíveis à pressão podem ser definidos como adesivos que têm um módulo menor que  $100 \text{ kPa}$  ( $1 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$ ).

Outro método para identificar um adesivo sensível à pressão é que o adesivo é agressiva e permanentemente pegajoso à temperatura ambiente e adere-se firmemente a 10 uma variedade de superfícies distintas através de mero contato sem a necessidade de aplicar uma pressão manual com os dedos ou a mão, conforme descrito em “*Glossary of Terms Used in the Pressure Sensitive Tape Industry*” fornecido pelo Pressure Sensitive Tape Council, agosto de 1985.

Um outro método adequado para identificar um adesivo sensível à pressão é que o 15 mesmo tem, de preferência, um módulo de armazenamento à temperatura ambiente na área definida pelos seguintes pontos representados em um gráfico do módulo em função da frequência a  $25^\circ\text{C}$ : uma faixa de módulos de aproximadamente  $20 \text{ kPa}$  a  $40 \text{ kPa}$  ( $2 \times 10^5$  a  $4 \times 10^5 \text{ dinas/cm}^2$ ) a uma frequência de aproximadamente  $0,1 \text{ radiano/segundo}$  ( $0,017 \text{ Hz}$ ), e uma faixa de módulos de aproximadamente  $200 \text{ kPa}$  a  $800 \text{ kPa}$  ( $2 \times 10^6$  a  $8 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$ ) a uma 20 frequência de aproximadamente  $100 \text{ radianos/segundo}$  ( $17 \text{ Hz}$ ) (por exemplo, consulte a Figura 8-16 na p. 173 *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas, 2a. ed., (1989)).

A seguir, a invenção será descrita em mais detalhes com referência às modalidades específicas, todavia sem a intenção de limitar a invenção.

O artigo adesivo compreende uma camada de espuma que tem um polímero 25 acrílico obtinível pela polimerização de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila com uma média de 3 a 14 átomos de carbono no grupo alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais com pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre.

O um ou mais acrilatos de alquila da composição polimerizável são tipicamente 30 monômeros monofuncionais e incluem, especificamente, éster de ácido acrílico de um álcool não-terciário no qual o grupo alquila contém pelo menos cerca de 3 átomos de carbono (em média), e, de preferência, cerca de 4 a cerca de 14 átomos de carbono (em média). Tipicamente, os homopolímeros de tais monômeros têm uma  $T_g$  que não é maior que cerca 35 de  $0^\circ\text{C}$ . Exemplos de classes de ésteres de ácido acrílico adequados incluem, mas não se limitam a, acrilato de 2-metil butila, acrilato de 2-etyl hexila, acrilato de isooctila, acrilato de laurila, acrilato de n-decila, acrilato de 4-metil-2-pentila, acrilato de isoamila, acrilato de sec-butila, e acrilato de isononila. Os ésteres de ácido acrílico preferenciais que podem ser usados

incluem, mas não se limitam a, acrilato de 2-etyl hexila, acrilato de isoocila, acrilato de laurila, e acrilato de 2-metil butila. Podem ser empregadas várias combinações de tais monômeros. Por exemplo, uma combinação de dois ou mais acrilatos de alquila pode ser usada como uma combinação de acrilato de 2-etyl hexila e acrilato de isoocila.

5 A composição polimerizável inclui, ainda, um ou mais monômeros polares, tipicamente monômeros polares monofuncionais. Exemplos dos mesmos incluem, especificamente, monômeros ácidos como monômeros de ácido carboxílico bem como várias acrilamidas. Exemplos específicos de monômeros polares incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico, acrilato ou metacrilato de 2-hidróxi 10 etila, N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactama, acrilamida, metacrilamida, acrilamidas N-substituídas e N,N-dissubstituídas como N-etil acrilamida, N-hidróxi etil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N,N-dietil acrilamida, e N-etil,N-diidróxi etil acrilamida, acrilonitrila, metacrilonitrilo e anidrido maléico. Monômeros polares preferencial incluem, mas não se limitam a, ácido acrílico, ácido itacônico, N,N-dimetil acrilamida, acrilamida, N-vinil pirrolidona e N-vinil 15 caprolactama. Podem ser empregadas várias combinação de tais monômeros polares e em uma modalidade em particular é contemplada uma combinação de dois ou mais monômeros polares como, por exemplo, uma combinação de ácido acrílico e ácido itacônico.

A composição polimerizável da qual o polímero acrílico da camada de espuma pode ser produzido inclui, ainda, um ou mais monômeros multifuncionais que têm dois ou 20 mais grupos etenicamente insaturados. Exemplos de monômeros multifuncionais incluem, especificamente, monômeros de acrílico multifuncionais, mas outros monômeros multifuncionais como butadieno e triazinas substituídas como compostos do tipo vinil-halometil-s-triazina como, por exemplo, 2,4-bis(triclorometil)-6-p-metóxi estiril-s-triazina. São preferenciais monômeros poliacrílicos funcionais como, por exemplo, tetraacrilato de 25 pentaeritritol, diacrilato de tripropileno glicol, diacrilato de 1,12-dodecanodiol. Exemplos preferenciais específicos de monômeros de acrílico multifuncionais incluem diacrilato de 1,2-etileno glicol, diacrilato de hexano diol e triacrilato de trimetilol propano.

O polímero acrílico da camada de espuma é tipicamente obtêniável a partir de uma composição polimerizável que tem uma grande quantidade de o um ou mais acrilatos de 30 alquila, por exemplo, pelo menos 84%, em peso (com base no peso total de monômeros na composição). Uma faixa típica varia de 84 a 97%, em peso, ou de 88 a 94%, em peso. A quantidade de monômero ou monômeros multifuncionais na composição polimerizável é, tipicamente, pelo menos 0,01%, em peso, e pode variar, por exemplo, de 0,01%, em peso, a 1% ou menos, em peso, do peso total dos monômeros na composição ou, por 35 exemplo, de 0,1 a 0,5%, em peso. O monômero ou monômeros polares estão tipicamente presentes em uma quantidade de pelo menos 3%, em peso, do peso total de monômeros na composição, sendo uma faixa exemplificadora de 3 a 16% ou de 5 a 12%, em peso.

A composição polimerizável pode conter outros componentes incluindo, especificamente, um agente tixotrópico. Exemplos de agentes tixotrópicos incluem sílica pirolisada. A composição polimerizável pode conter, também, microesfera como, por exemplo, bolhas ocas de vidro ou microesferas poliméricas. Além disso, pode ser desejável incluir um

5 tensoativo na composição polimerizável. Podem ser adicionados, também, acentuadores de pegajosidade, em particular acentuadores de pegajosidade adequados para uso com adesivos acrílicos. Exemplos dos mesmos incluem, especificamente, ésteres de rosina, resinas aromáticas, resinas alifáticas, terpenos e resinas parcialmente hidrogenadas e hidrogenadas.

A composição polimerizável tipicamente inclui, também, um iniciador para iniciar uma polimerização via radical livre que inclui, também, fotoiniciadores térmicos. Fotoiniciadores são preferenciais para uso em conexão com esta descrição. Exemplos de iniciadores podem ser encontrados nas patentes U.S. números 4.181.752 (Martens et al.), 4.833.179 (Young et al.), 5.804.610 (Hamer et al.), 5.382.451 (Johnson et al.), 4.619.979 (Kotnour et al.), 4.843.134 (Kotnour et al.), e 5.637.646 (Ellis). Um exemplo particular inclui 2,2 dimetóxi-2-fenilacetofenona.

15 A camada de espuma do artigo adesivo tem, tipicamente, uma espessura de pelo menos 0,3 mm, por exemplo, pelo menos 0,5 mm. Uma faixa típica de espessura da camada de espuma é de 0,3 mm a 2 mm, por exemplo, de 0,5 mm a 1,5 mm, ou de 0,7 mm a 1,2 mm. A camada de espuma tem, tipicamente, uma estrutura de membrana celular que pode ter 15 a 85% de espaços vazios.

20 A camada de espuma é tipicamente obtida e produzida de acordo com os métodos descritos na patente U.S. nº 4.415.615. O processo compreende, tipicamente, a espumação da composição polimerizável, a aplicação como revestimento da espumação em um substrato como, por exemplo, uma fita protetora removível, e a polimerização da composição polimerizável.

25 A espumação é convenientemente obtida mediante a injeção de um gás na composição polimerizável. Gases de espumação úteis são, tipicamente, gases inertes e incluem gás nitrogênio ou dióxido de carbono. Em uma modalidade específica, os monômeros da composição polimerizável podem ser parcialmente polimerizados antes da espumação para atingirem uma viscosidade desejável na etapa de espumação.

30 Viscosidades úteis para espumar uma composição situam-se, tipicamente, entre 1.000 e 40.0000 cps. A viscosidade é tipicamente selecionada de modo a atingir uma uniformidade de células desejada. Por exemplo, acima de 5000 cps, obtém-se, tipicamente, uma uniformidade de células mais alta.

35 Adicionalmente e alternativamente ao uso da pré-polimerização para atingir uma viscosidade desejada, pode ser usado um agente tixotrópico como sílica pirolisada. Nesse caso, a polimerização pode ser executada em uma etapa.

A polimerização da composição polimerizável pode ser executada por ativação de calor, mas é, de preferência, fotoiniciada e, portanto, a composição polimerizável conterá, tipicamente, um fotoiniciador. Tipicamente, fotoiniciação é executada por irradiação UV e para isso é utilizado um iniciador de UV. Se a polimerização for executada em duas etapas 5 (no caso da pré-polimerização para se obter uma viscosidade adequada conforme descrito acima), a quantidade de fotoiniciador inicialmente usada pode ser suficiente para permitir a iniciação de polimerização adicional. Tipicamente, entretanto, uma adição extra de fotoiniciador pode ser desejada para iniciar a polimerização adicional após a espumação.

Quando a polimerização precisar ser feita por radiação ultravioleta, o revestimento 10 polimerizável é, de preferência, protegido do ar por uma camada de filme plástico que é relativamente transparente à radiação ultravioleta e tem uma superfície de baixa adesão. Um filme de tereftalato de polietileno biaxialmente orientado que é cerca de 75% transparente à radiação ultravioleta é muito útil. Se o substrato subjacente tiver, também, uma superfície de baixa adesão, tanto o substrato como o filme plástico transparente poderão ser removidos 15 para que a membrana adesiva celular possa ser usada para montar objetos. Para tal uso, a membrana celular pode ser reforçada por uma manta de tipo tecido para evitar que se torne distorcida se for removida do substrato e da camada transparente antes de ser aplicada.

Se, em vez de cobrir o revestimento polimerizável, a polimerização for executada em uma atmosfera inerte, o conteúdo permitido de oxigênio na atmosfera inerte poderá ser 20 aumentado misturando-se na composição polimerizável um composto de estanho oxidável conforme apresentado na patente U.S. nº 4.303.485 (Levens), que também ensina que, usando-se essa técnica, revestimentos espessos podem ser polimerizados em ar.

Independentemente do processo de criação da estrutura celular da membrana adesiva, é preferencial incluir um tensoativo na composição, de preferência um silicone ou 25 um fluoroquímico reconhecidamente útil para a formação de espuma em líquidos orgânicos com baixa tensão superficial. Dessa forma, podem ser produzidas espumas com membranas adesivas celulares de boa uniformidade, sendo que as células têm um diâmetro médio na fixa de 0,05 a 0,3 mm. Tipicamente, 90% das células da membrana adesiva variam em tamanho em não mais que 2:1, mas algumas membranas adesivas 30 foram caracterizadas por variações significativas no tamanho da célula.

Em um ou ambos os lados principais opostos da camada de espuma é fornecida uma camada de adesivo sensível à pressão (também chamada de camada de revestimento) que compreende uma borracha reticulada. A borracha reticulada pode ser obtida a partir de reticulação, tipicamente através de feixe eletrônico, de um copolímero 35 de bloco reticulável que tem um bloco borrachoso e um bloco vítreo. Em geral, um bloco borrachoso tem uma temperatura de transição vítreia (Tg) menor que a temperatura ambiente. Em algumas modalidades, a Tg do bloco borrachoso é menor que cerca de

0°C, ou mesmo menor que cerca de -10°C. Em algumas modalidades, a Tg do bloco borrachoso é menor que cerca de -40°C, ou mesmo menor que cerca de -60°C.

Em geral, um bloco vítreo tem uma Tg maior que a temperatura ambiente. Em algumas modalidades, a Tg do bloco vítreo é de pelo menos cerca de 40°C, pelo menos 5 cerca de 60°C, pelo menos cerca de 80°C, ou mesmo pelo menos cerca de 100°C.

Um copolímero de bloco adequado inclui um ou mais blocos borrachosos, R, e um ou mais blocos vítreos, G. Em algumas modalidades, o copolímero de bloco compreende pelo menos três blocos vítreos. Em algumas modalidades, o copolímero de bloco compreende entre três e cinco blocos vítreos, inclusive. Em algumas modalidades, 10 o copolímero de bloco compreende quatro blocos vítreos.

Em algumas modalidades, o copolímero de bloco é um copolímero de bloco de múltiplos braços com a seguinte fórmula geral  $Q_n-Y$ , em que Q representa um braço do copolímero de bloco de múltiplos braços; n representa o número de braços e é um número inteiro de pelo menos 3; e Y é o resíduo de um agente de acoplamento 15 multifuncional. Cada braço, Q, independentemente, tem a fórmula R-G, sendo que G representa um bloco vítreo; e R representa o bloco borrachoso.

Em algumas modalidades, o bloco borrachoso compreende um dieno conjugado polimerizado, um hidrogenado derivado de um dieno conjugado polimerizado, ou combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, os dienos conjugados compreendem de 4 a 12 átomos 20 de carbono. Dienos conjugados exemplificadores incluem butadieno, isopreno, etil butadieno, fenil butadieno, piperíleno, pentadieno, hexadieno, etilhexadieno, e dimetil butadieno. O dieno conjugado polimerizado pode ser usado individualmente ou como copolímeros um com o outro. Em algumas modalidades, o dieno conjugado é selecionado do grupo que consiste em copolímeros de isopreno, butadieno, etíleno butadieno, e combinações dos mesmos.

25 Em algumas modalidades, pelo menos um bloco vítreo compreende um monômero monovinílico aromático polimerizado. Em algumas modalidades, ambos os blocos vítreos do copolímero tribloco compreendem um monômero monovinílico aromático polimerizado. Em algumas modalidades, os monômeros monovinílicos aromáticos compreendem de 8 a 18 átomos de carbono. Monômeros monovinil aromáticos exemplificadores incluem estireno, 30 vinilpiridina, vinil tolueno, alfa-metil estireno, metil estireno, dimetil estireno, etil estireno, dietil estireno, t-butil estireno, di-n-butil estireno, isopropil estireno, outros alquilados-estirenos, estirenos análogos, e estirenos homólogos. Em algumas modalidades, o monômero monovinílico aromático é selecionado do grupo que consiste em estireno, monômeros ou misturas de monômeros compatíveis com estireno, e combinações dos mesmos.

35 Para uso na presente invenção, o termo "monômeros compatíveis com estireno ou blendas de monômeros" refere-se a um monômero ou blenda de monômeros que podem ser polimerizados ou copolimerizados, que são de preferência associados ao poliestireno ou

aos blocos de extremidade de poliestireno de um copolímero de bloco. A compatibilidade pode surgir da real copolimerização com estireno monomérico; solubilidade do monômero compatível ou blenda, ou monômero polimerizado ou blenda na fase de poliestireno durante o processo de termofusão ou solvente; ou associação do monômero ou blenda com predominância da fase rica em estireno em repouso após o processamento.

Na fórmula geral de alguns copolímeros de bloco de múltiplos braços da presente descrição,  $Q_n$ -Y, n representa o número de braços e é um número inteiro de pelo menos 3, isto é, o copolímero de bloco de múltiplos braços é um copolímero de bloco estrela. Em algumas modalidades, n varia de 3 a 10. Em algumas modalidades, n varia de 3 a 5. Em algumas modalidades, n é 4. Em algumas modalidades, n é igual a 6 ou mais.

Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de bloco é um copolímero de bloco polimodal. Para uso na presente invenção, o termo “polimodal” significa que o copolímero compreende blocos vítreos que têm pelo menos dois pesos moleculares diferentes. Esse copolímero de bloco pode, também, ser caracterizado como tendo pelo menos um bloco vítreo de “alto” peso molecular, e pelo menos um bloco vítreo de “baixo” peso molecular, sendo que o termo alto e baixo são usados em relação um ao outro. Em algumas modalidades a razão entre o peso molecular numérico médio do bloco vítreo de alto peso molecular,  $(Mn)_H$ , em relação ao peso molecular numérico médio do bloco vítreo de baixo peso molecular,  $(Mn)_L$ , é de pelo menos cerca de 1,25.

Em algumas modalidades,  $(Mn)_H$  varia de cerca de 5.000 a cerca de 50.000 g/mol. Em algumas modalidades,  $(Mn)_H$  é de pelo menos cerca de 8.000, e em algumas modalidades, pelo menos cerca de 10.000. Em algumas modalidades,  $(Mn)_H$  não é maior que cerca de 35.000 g/mol. Em algumas modalidades,  $(Mn)_L$  varia de cerca de 1.000 a cerca de 10.000 g/mol. Em algumas modalidades,  $(Mn)_L$  é de pelo menos cerca de 2.000, e, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 4.000. Em algumas modalidades,  $(Mn)_L$  é menor que cerca de 9.000 g/mol, e, em algumas modalidades, menor que cerca de 8.000 g/mol.

Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de bloco é um copolímero de bloco assimétrico. Para uso na presente invenção, o termo “assimétrico” significa que os braços do copolímero de bloco não são todos idênticos. Em geral, um copolímero de bloco polimodal é um copolímero de bloco assimétrico (isto é, um copolímero de bloco assimétrico polimodal), uma vez que nem todos os braços do copolímero de bloco polimodal são idênticos em virtude dos pesos moleculares dos blocos vítreos não serem todos iguais. Em algumas modalidades, os copolímeros de bloco da presente descrição são copolímeros de bloco assimétricos, polimodais. Os métodos de preparo de copolímeros de bloco polimodal, assimétricos são descritos, por exemplo, na patente US n° 5.296.547.

Em geral, o agente de acoplamento multifuncional pode ser qualquer agente de acoplamento polialquenila ou outro material conhecido como tendo grupos funcionais que

podem reagir com carbâniions do polímero vivo para formar polímeros ligados. O agente de acoplamento polialquenila pode ser alifático, aromático, ou heterocíclico. Agentes de acoplamento polialquenila alifático exemplificadores incluem acetilenos polivinila e polialquila, diacetilenos, fosfatos, fosfitos, e dimetacrilatos (por exemplo, etileno 5 dimetacrilato). Agentes de acoplamento polialquenila aromáticos exemplificadores incluem polivinila benzeno, polivinila tolueno, polivinila xileno, polivinila antraceno, polivinila naftaleno, e divinildureno. Grupos polivinila exemplificadores incluem grupos divinila, trivinil, e tetravinil. Em algumas modalidades, pode ser usado divinil benzeno (DVB), e pode incluir o- divinil benzeno, m-divinil benzeno, p-divinil benzeno, e misturas dos mesmos. Os agentes 10 de acoplamento polialquenila heterocíclicos incluem divinila piridina, e divinila tiofeno. Outros agentes de acoplamento multifuncional exemplificadores incluem haletos de silício, poliepóxidos, poliisocianatos, policetonas, polianhidridos, e ésteres de ácido dicarboxílico.

Adicionalmente, ainda, a borracha reticulada da camada de adesivo sensível à pressão pode ser obtida a partir da reticulação de um copolímero de bloco linear com a seguinte fórmula



sendo que R representa um bloco borrachoso, G representa um bloco vítreo, e m, o número de blocos vítreos, é 1 ou 2. Em algumas modalidades, m é um, e o copolímero de bloco linear é um copolímero dibloco que compreende um bloco borrachoso e um bloco vítreo. Em algumas modalidades, m é dois, e o copolímero de bloco linear compreende 20 dois blocos de extremidade vítreia e um bloco central borrachoso, isto é, o copolímero de bloco linear é um copolímero tribloco.

Em algumas modalidades, o bloco borrachoso do copolímero de bloco linear compreende um dieno conjugado polimerizado, um derivado hidrogenado do mesmo, ou combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, os dienos conjugados compreendem de 25 4 a 12 átomos de carbono. Dienos conjugados exemplificadores úteis ao segundo copolímero de bloco incluem qualquer dos dienos conjugados exemplificadores descritos acima.

Em algumas modalidades, pelo menos um bloco vítreo, e em algumas modalidades, cada bloco vítreo do copolímero de bloco linear compreende um monômero aromático monovinílico polimerizado. Em algumas modalidades, os monômeros monovinílicos 30 aromáticos compreendem de 8 a 18 átomos de carbono. Monômeros aromáticos monovinílicos polimerizados exemplificadores úteis ao segundo copolímero de bloco incluem quaisquer monômeros aromáticos monovinílicos polimerizados, conforme descrito acima.

Em uma modalidade específica, é utilizada uma mistura do copolímero de bloco linear e do copolímero de bloco de múltiplos braços supracitado e descrito acima para obter a 35 borracha reticulada da camada de adesivo sensível à pressão. Em algumas modalidades, a razão entre os copolímeros de bloco de múltiplos braços e os copolímeros de bloco linear varia de 1,5:1 a 9:1. Em algumas modalidades, a razão entre os copolímeros de bloco de

múltiplos braços e os copolímero de bloco linear é de pelo menos 1,85:1, ou mesmo de pelo menos 3:1. Em algumas modalidades, a razão entre os copolímeros de bloco de múltiplos braços e os copolímeros de bloco linear é não maior que 5,7:1, ou mesmo não maior que 4:1.

Em uma modalidade específica, a camada de adesivo sensível à pressão inclui, 5 ainda, um ou mais acentuadores de pegajosidade e opcionalmente um ou mais plastificantes. Em geral, um acentuador de pegajosidade é selecionado para ser compatível com um bloco borrachoso de um copolímero de bloco que pode ser usado para produzir a borracha reticulada. Para uso na presente invenção, o acentuador de pegajosidade é 10 "compatível" com um bloco se for miscível com aquele bloco. Em geral, a miscibilidade do acentuador de pegajosidade com um bloco pode ser determinada pela medição do efeito do acentuador de pegajosidade sobre a Tg daquele bloco. Se um acentuador de pegajosidade é miscível com um bloco, ele irá alterar (por exemplo, aumentar) a Tg daquele bloco.

Um acentuador de pegajosidade é "primariamente compatível" com um bloco se for pelo menos miscível com aquele bloco, embora possa ser também miscível com outro 15 bloco. Por exemplo, um acentuador de pegajosidade que é primariamente compatível com um bloco borrachoso será miscível com o bloco borrachoso, mas pode, também, ser miscível com um bloco vítreo.

Em geral, resinas que têm parâmetros de solubilidade relativamente baixo tendem 20 a associar-se ao bloco borrachoso; Entretanto, sua solubilidade no bloco vítreo tende a aumentar a medida que o peso molecular ou ponto de amolecimento dessas resinas são diminuídos. Acentuadores de pegajosidade que são originariamente compatíveis com os blocos borrachosos incluem terpenos poliméricos, terpenos hetero-funcionais, resinas cumarona-indeno, ésteres de ácidos rosina, ésteres de ácidos rosina desproporcionados, 25 ácidos rosinas hidrogenados, resinas alifáticas C5, resinas aromáticas hidrogenadas C9, resinas alifáticas/aromáticas C5/C9, resinas diciclopentadienias, resinas de hidrocarboneto hidrogenado resultante de C5/C9 e precursores de diciclopentadieno, resinas de monômero de estireno hidrogenado, e misturas dos mesmos.

Em modalidades específicas, é usado um primeiro acentuador de pegajosidade com 30 alta temperatura de transição vítreia (Tg) de pelo menos 60 graus Celsius (°C). Para uso na presente invenção, os termos "acentuador de pegajosidade de alta temperatura de transição vítreia" e "acentuador de pegajosidade de alta Tg" referem-se ao acentuador de pegajosidade que tem uma temperatura de transição vítreia de pelo menos 60°C. Em algumas modalidades, o primeiro acentuador de pegajosidade de alta Tg tem uma Tg de pelo menos 65°C, ou mesmo pelo menos 70°C. Em algumas modalidades, o primeiro acentuador de pegajosidade 35 de alta Tg tem um ponto de amolecimento de pelo menos cerca de 115 graus Celsius, e, em algumas modalidades, de pelo menos cerca de 120 graus Celsius.

Em algumas modalidades, as composições adesivas de copolímero de bloco incluem um segundo acentuador de pegajosidade com alta Tg que é basicamente compatível com o(s) bloco(s) vítreo(s) do copolímero de bloco de múltiplos braços e, opcionalmente, com o(s) bloco(s) vítreo(s) do copolímero de bloco linear. Em geral, o acentuador de pegajosidade que é originariamente compatível com um bloco vítreo é miscível com o bloco vítreo e pode ser miscível com um bloco borrachoso.

Em geral, resinas que tem parâmetros de solubilidade relativamente altos tendem a associar-se aos blocos vítreos; Entretanto, sua solubilidade nos blocos borrachosos tende a aumentar a medida que o peso molecular ou ponto de amolecimento dessas resinas são diminuídos. Acentuadores de pegajosidade exemplificadores originariamente compatíveis com o bloco vítreo incluem resinas cumarona-indeno, ácidos rosina, ésteres de ácidos rosina, ésteres de ácido rosina desproporcionados, aromáticos C9, alfa-metil estireno, hidrocarbonetos alifáticos modificados por aromáticos C9/C5, e misturas dos mesmos.

Em algumas modalidades, a camada de adesivo sensível à pressão compreende adicionalmente pelo menos um componente selecionado do grupo que consiste em um acentuador de pegajosidade de baixa Tg, um plastificante, e combinações dos mesmos. Para uso na presente invenção, o termo “acentuador de pegajosidade de baixa temperatura de transição vítreia” refere-se ao acentuador de pegajosidade que tem uma temperatura de transição vítreia de menos que 60°C. Acentuadores de pegajosidade de baixa Tg exemplificadores incluem os polibutenos.

Em geral, um plastificante é compatível com um ou mais blocos do copolímero de bloco linear, e/ou um ou mais blocos de copolímero de bloco de múltiplos braços. Em geral, um plastificante que é compatível com um bloco será miscível com aquele bloco e diminuirá a Tg daquele bloco. Plastificantes exemplificadores incluem óleos naftênicos, resinas de polibuteno líquido, resinas de poliisobutíleno, e polímeros de isopreno líquido.

Em algumas modalidades, a razão entre a quantidade total do acentuador de pegajosidade de alta temperatura de transição vítreia e os copolímeros de bloco varia de 0,8:1 a 1,25:1. Em algumas modalidades, a razão entre a quantidade total do acentuador de pegajosidade de alta Tg e os copolímeros de bloco é de pelo menos 0,85:1, ou mesmo de pelo menos 0,9:1. Em algumas modalidades, a razão entre a quantidade total do acentuador de pegajosidade de alta Tg e os copolímeros de bloco é não maior que 1,15:1, ou mesmo não maior que 1,1 a 1.

Em algumas modalidades, a razão entre o acentuador de pegajosidade de alta Tg compatível com o bloco borrachoso e o acentuador de pegajosidade de alta Tg compatível com o bloco vítreo varia de 1:1 a 9:1. Em algumas modalidades, a razão entre o acentuador de pegajosidade de alta Tg compatível com o bloco borrachoso e o acentuador de pegajosidade de alta Tg compatível com o bloco vítreo é de pelo menos 1,25:1, ou mesmo

pelo menos 1,5:1. Em algumas modalidades, a razão entre o acentuador de pegajosidade de alta Tg compatível com o bloco borrachoso e o acentuador de pegajosidade de alta Tg compatível com o bloco vítreo é não maior que 4:1, ou mesmo não maior que 3:1.

Em uma modalidade particularmente preferencial, a camada de adesivo sensível à pressão inclui, também, um componente adesivo sensível à pressão acrílico. Tipicamente, a camada de adesivo sensível à pressão compreende pelo menos cerca de 0,1 parte, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 0,5 parte, pelo menos cerca de 1 parte, ou mesmo pelo menos cerca de 2 partes de um componente adesivo sensível à pressão acrílico.

Em uma modalidade específica, a camada de adesivo sensível à pressão 10 compreende não mais que cerca de 10 partes, em algumas modalidades, não mais que cerca de 8 partes, não mais que cerca de 5 partes, ou mesmo não mais que cerca de 4 partes do componente adesivo sensível à pressão acrílico. A quantidade de copolímero de bloco reticulado será, tipicamente, entre 30 e 60 ou entre 30 e 50 partes, em peso, do peso total da camada de adesivo sensível à pressão.

15 Em outra modalidade, o componente adesivo sensível à pressão acrílico pode ser incluído na camada de adesivo sensível à pressão em uma quantidade entre 40 e 60 partes, em peso. Nessa modalidade, a quantidade de copolímero de bloco reticulado será, tipicamente, entre 10 e 20 partes, em peso, do peso da camada de adesivo sensível à pressão.

Tipicamente, o componente adesivo sensível à pressão acrílico da camada de adesivo sensível à pressão é um polímero acrílico derivado de um ou mais ésteres acrílicos de um álcool alquílico não-terciário que contém de 3 a 14 átomos de carbono. Ésteres de ácido acrílico exemplificadores incluem acrilato de isoóctila, acrilato de 2-etyl hexila, acrilato de butila, acrilato de isobornila, e combinações dos mesmos. Ésteres de ácido metacrílico exemplificadores incluem os metacrilatos análogos desses ésteres de ácido acrílico. Tipicamente, o polímero acrílico compreende adicionalmente uma ou mais unidades derivadas de um monômero polar como, por exemplo, descrito acima.

Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende pelo menos cerca de 70 partes, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 80 partes, pelo menos cerca de 90 partes, pelo menos cerca de 95 partes, ou mesmo cerca de 100 partes de pelo menos um éster acrílico ou metacrílico de um álcool alquílico não-terciário. Em algumas modalidades, o polímero acrílico compreende não mais que cerca de 30 partes, em algumas modalidades, não mais que cerca de 20 partes, não mais que cerca de 10 partes, não mais que cerca de 5 partes, e mesmo não mais que 1 parte de pelo menos um monômero polar copolimerizado. Em algumas modalidades, a composição adesiva acrílica não inclui um monômero polar copolimerizado.

35 Em algumas modalidades, a razão entre a combinação dos copolímeros de bloco e acentuadores de pegajosidade com alta Tg e o componente adesivo sensível à pressão acrílico é pelo menos 8,3:1. Em algumas modalidades, a razão entre a combinação dos copolímeros de

bloco e acentuadores de pegajosidade com alta Tg e o componente adesivo sensível à pressão acrílico é pelo menos 12,5:1, pelo menos 22:1, pelo menos 90:1, ou mesmo pelo menos 180:1.

Em algumas modalidades, a razão entre a combinação dos copolímeros de bloco, acentuadores de pegajosidade com alta Tg, e componente adesivo sensível à pressão acrílico 5 e o plastificante líquido varia de 32:1 a 10:1. Em algumas modalidades, a razão entre a combinação dos copolímeros de bloco, acentuadores de pegajosidade com alta Tg, e componente adesivo sensível à pressão acrílico e o plastificante líquido não é maior que 25:1, ou mesmo não maior que 20:1. Em algumas modalidades, a razão entre a combinação do copolímeros de bloco, acentuadores de pegajosidade com alta Tg, e componente adesivo 10 sensível à pressão acrílico e o plastificante líquido é pelo menos 12,5:1.

As composições adesivas sensíveis à pressão para produzir a camada de adesivo sensível à pressão sobre a camada de espuma podem ser feitas com o uso de métodos conhecidos na técnica. Por exemplo, as composições podem ser feitas dissolvendo-se os copolímeros de bloco, acentuadores de pegajosidade adequados, 15 quaisquer plastificantes, e quaisquer outros aditivos incluindo um componente adesivo sensível à pressão acrílico em um solvente adequado, e aplicando-os como revestimento sobre uma fita protetora removível ou diretamente sobre a camada de espuma com o uso de meios convencionais (por exemplo, revestimento por faca, revestimento por cilindro, revestimento por gravura, revestimento por haste, revestimento por cortina, revestimento 20 por aspersão, revestimento por faca de ar). Em algumas modalidades, a composição adesiva sensível à pressão da camada de adesivo sensível à pressão é preparada em um processo substancialmente isento de solvente (isto é, o adesivo contém não mais que cerca de 20%, em peso, de solvente, em algumas modalidades, não mais que cerca de 10%, em peso, de solvente e, em algumas modalidades, não mais que cerca de 5%, em 25 peso, de solvente, em algumas modalidades, não mais que 1%, em peso, de solvente, ou mesmo não mais que quantidades-traço de solvente (isto é, essencialmente sem solvente). Esses processos substancialmente sem solvente são conhecidos e incluem, por exemplo, composto por calandragem ou moinho de cilindros, e extrusão (por exemplo, de rosca única, rosca dupla, rosca em disco, rosca única reciprocante, rosca única de pino 30 cilíndrico, etc.). Equipamentos comercialmente disponíveis, como misturadores internos BRABENDER ou BANBURY estão também disponíveis para misturar por lote as composições adesivas. Após a mistura, o adesivo pode ser revestido através de uma matriz na forma desejada, como uma camada de adesivo, ou pode ser coletado para formação posterior. Em uma modalidade específica, a composição adesiva sensível à 35 pressão pode ser extrudada sobre a camada de espuma ou pode ser extrudada sobre um protetor não-adherente e, então, subsequentemente laminada na camada de espuma.

A camada de adesivo sensível à pressão é tipicamente aplicada sobre a camada de espuma a um peso por área entre 40 e 100 g/m<sup>2</sup>.

De acordo com o método de fabricação do artigo adesivo, a borracha reticulável, por exemplo, um ou mais copolímeros de bloco reticuláveis conforme descrito acima, a 5 camada sensível à pressão é reticulada. Em uma modalidade específica, a borracha reticulável é reticulada submetendo-se a camada de adesivo sensível à pressão sobre a camada de espuma à irradiação por feixes de elétrons. Tipicamente, a irradiação por feixes de elétrons é executada com uma tensão de aceleração entre 100 e 300 keV e uma dose de 2 a 9 MRad. Em uma modalidade específica, a irradiação por feixes de elétrons 10 concentra-se na interface entre a camada de adesivo sensível à pressão e a camada de espuma. Em outra modalidade, o foco do feixe eletrônico pode ser na proximidade da interface, por exemplo, em um intervalo de cerca de 10 a 30 micrômetros da interface, com o foco na camada de espuma ou na camada de adesivo sensível à pressão.

Quando a composição adesiva sensível à pressão com uma borracha reticulável 15 é fornecida em ambos os lados principais opostos da camada de espuma, será tipicamente preferencial irradiar tal laminado a partir de ambos os lados principais opostos sequencialmente ou simultaneamente.

Em outra modalidade, a camada de adesivo sensível à pressão com uma borracha reticulada pode ser fornecida em apenas um dos lados principais da camada de espuma. O outro lado principal pode, então, ser deixado sem uma camada adesiva 20 adicional, uma vez que a camada de espuma de acordo com a presente descrição terá, tipicamente, características úteis de adesivo sensível à pressão. Em uma modalidade alternativa, a camada adesiva adicional pode ser fornecida sobre o lado principal oposto ao lado principal tendo a camada de adesivo sensível à pressão com a borracha 25 reticulada. Essa camada adesiva adicional pode incluir qualquer adesivo comum sensível à pressão incluindo camadas adesivas acrílicas sensíveis à pressão, adesivos à base de silicone, adesivos à base de poliuretano, poli-alfa-olefinas, e similares.

Em ainda uma outra modalidade, a camada adesiva adicional fornecida sobre o lado principal oposto pode incluir uma camada de adesivo ativável por calor. O termo "camada de adesivo ativável por calor" significa um adesivo que exige aquecimento para atingir sua intensidade de ligação máxima ao aderir-se em um substrato. Um adesivo ativável por calor pode ou não ter propriedades úteis de adesivo sensível à pressão à temperatura ambiente (cerca de 25°C). Tipicamente, um adesivo ativável por calor para uso com a presente descrição será baseado em um polímero termoplástico como, por exemplo, um filme de um copolímero de 30 etileno e propileno, poliuretano termoplástico cuja pegajosidade pode ser acentuada ou não.

Os artigos adesivos em conexão com a presente descrição podem ser usados para aderir em um substrato. Dessa forma, a camada de adesivo sensível à pressão do

artigo adesivo é usada para colar o artigo em um substrato desejado. Em uma modalidade específica, tal substrato pode ter uma baixa energia de superfície, por exemplo, menor que 45 dinas/cm ou menos que 40 dinas/cm ou 35 dinas/cm ou menos.

Os artigos adesivos são particularmente adequados para unir vários componentes 5 incluindo, por exemplo, emblemas, moldagens plásticas de estrutura e guarnições de borracha na estrutura de um veículo motorizado, em particular um automóvel. Por exemplo, em uma modalidade o artigo adesivo pode ser ligado através de seu adesivo sensível à pressão com uma borracha reticulada à estrutura de um automóvel. Uma moldagem plástica, emblema e similares podem ser colados ao artigo adesivo sobre o lado principal oposto que pode ou não 10 conter uma camada adesiva adicional de revestimento. Em geral, o emblema, a moldagem plástica ou a guarnição serão colados primeiramente no artigo adesivo, e o conjunto resultante poderá, então, ser colado ao veículo motorizado, especificamente, o automóvel.

Em outra modalidade, o artigo adesivo pode ser colado sobre o lado principal oposto ao lado principal que tem a camada de adesivo sensível à pressão que 15 comprehende a borracha reticulada em uma guarnição de borracha. Essa guarnição de borracha pode ser colada diretamente à camada de espuma do artigo adesivo, mas é tipicamente colada ao mesmo através de uma camada adesiva adicional de revestimento que é fornecida sobre a camada de espuma. Em uma modalidade, essa camada adesiva de revestimento pode ser um adesivo sensível à pressão e em outra modalidade a 20 camada adesiva de revestimento comprehende um adesivo ativável por calor.

Os artigos adesivos fornecidos com uma guarnição de borracha conforme descrito no parágrafo anterior podem ser prontamente aplicados, por exemplo, em uma porta de um automóvel para proporcionar vedação à porta.

A invenção será agora ilustrada com referência aos seguintes exemplos não- 25 limitadores. Todas as partes são indicadas em peso exceto onde especificado em contrário.

Exemplos

Métodos de teste:

Teste de cisalhamento dinâmico:

Foi utilizada uma versão modificada da norma ISO4587:2003.

30 A fita a ser testada foi aplicada com seu lado específico no substrato de aço pintado. Foi aplicado ao lado oposto da fita um cupon de alumínio (50 mm x 25 mm x 1 mm).

A área da fita colada é de 1,27 cm x 2,54 cm aplicada horizontalmente.

Os painéis de aço pintados empregados nesse método de teste foram obtidos de um fornecedor mencionado em uma seção separada abaixo. Nessa seção separada é 35 fornecida, também, uma descrição básica sobre as tintas.

A tinta A e a tinta B foram limpas com um tecido saturado em n-heptano. A tinta C foi limpa com um tecido saturado com uma mistura de volume 1:1 de água e

isopropanol. Para o teste, os substratos dos painéis de aço pintados foram recortados em cupons (50 mm x 30 mm x 1 mm).

Os cupons de alumínio foram submetidos à abrasão leve com uma esponja Scotchbrite™ nº 7447™ (disponível junto à 3M Company) seguida de limpeza/enxugamento com um tecido saturado com metil etil cetona, e finalmente limpos com um tecido saturado com uma mistura de volume 1:1 de água e isopropanol.

Os conjuntos foram preparados aplicando-se primeiro o lado do cupon tratado com alumínio ao lado exposto da superfície da fita, e recortados com uma área de 1,27 cm x 2,54 cm. Em seguida, a fita protetora foi removida do lado oposto da área específica da fita e o cupon de painel de aço pintado limpo foi aplicado sobre a superfície dessa fita, com o uso de um cilindro de 6,8 kg passando-se o cilindro duas vezes sobre a amostra de teste com uma velocidade de 300 mm/min. Após um tempo de permanência de 20 minutos, 24 horas ou 72 horas, o teste de resistência ao cisalhamento dinâmico foi realizado com transversalmente uma velocidade de 10 mm/min ou 50 mm/min. O teste foi repetido com 3 (três) amostras de teste de repetição e foi calculado o valor médio.

Teste de adesividade a 90°:

A adesividade a 90° a uma velocidade de 300 mm/min foi medida de acordo com o método de teste nº 2 da Federation Internationale des Fabricants Europeens et Transformateurs d'Adhesifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports (FINAT) com as seguintes exceções:

Antes da realização dos testes, a camada de adesivo sensível à pressão da presente descrição foi deixada sobre o substrato durante 20 min, 24 horas e/ou 72 horas, conforme indicado na tabela abaixo.

A largura das fitas testadas é de 1,27 cm em vez de 2,5 cm conforme exigido pelo teste FINAT.

Uma tira de alumínio de 150 µm de espessura anodizada em um lado e com uma largura de 1,6 cm foi aplicada manualmente com o lado anodizado sobre o lado específico da fita a ser testada para formar um substrato não-extensível.

Foi utilizado um cilindro de 6,8 kg para aplicar a fita a ser testada sobre o substrato em vez de um cilindro de 2 kg conforme exigido pelo método. O cilindro de 6,8 kg foi passado duas vezes sobre a amostra de teste com uma velocidade de 300 mm/min.

Os substratos empregados foram painéis de aço pintados obtidos a partir de a fornecedor mencionado em uma seção separada abaixo. Nessa seção separada é fornecida, também, uma descrição básica sobre as tintas. A tinta A e a tinta B foram limpas com um tecido saturado em n-heptano. A tinta C foi limpa com um tecido saturado com uma mistura de volume 1:1 de água e isopropanol.

Os resultados estão indicados em N/cm em vez de N/2,5 cm conforme exigido pelo método.

Teste de cisalhamento estático sob temperaturas elevadas:

Foi realizado um teste padrão de cisalhamento estático sob temperatura elevada de acordo com o padrão do Pressure Sensitive Tape Council (Chicago, III./USA) PSTC – 107 (procedimento G). O teste foi realizado a 90°C em vez de 49°C (120°F) conforme exigido pelo método. Os substratos empregados foram painéis de aço pintados obtidos a partir de um fornecedor mencionado em uma seção separada abaixo. Nessa seção separada é fornecida, também, uma descrição básica sobre as tintas. A tinta A e a tinta B foram limpas com um tecido saturado em n-heptano. A tinta C foi limpa com um tecido saturado com uma mistura de volume 1:1 de água e isopropanol.

A área colada da amostra é de 2,54 cm na direção vertical por 1,27 cm na direção da largura (em vez de 1,27 cm x 1,27 cm conforme exigido pelo método). Ao lado da fita oposto ao lado que será aplicado com seu lado específico sobre o substrato pintado, foi aplicada uma tira de alumínio de 150 µm de espessura sobrepondo-se à área da fita para fornecer um meio de um peso de carga conforme descrito em PSTC-7. Essa tira de alumínio tem uma largura de 1,6 cm e é anodizada em um lado. O lado anodizado dessa tira de alumínio deve ser aplicado primeiro à área da fita. Em seguida, foi utilizado um cilindro de 6,8 kg para aplicar o lado específico da área da fita a ser testada ao painel de substrato pintado. O cilindro foi passado duas vezes sobre a amostra de teste com uma velocidade de 300 mm/min. Após um tempo de permanência de 24 horas, a amostra de teste foi suspensa em um suporte de cisalhamento sob temperatura elevada. O suporte de cisalhamento com a amostra de teste foi colocado em um forno com circulação forçada de ar mantido a uma temperatura elevada (90°C) durante 10 minutos para condicioná-la e, então, a carga de 750 g (em vez de 1 kg conforme exigido pelo método) foi suspensa pela extremidade da tira de alumínio colada à área da fita a ser testada. O tempo de falha de adesão do adesivo foi anotado em minutos. O teste foi interrompido depois de decorridos 10.000 minutos do tempo de suspensão.

Descrição dos painéis de metal pintados usados como substratos nos testes acima mencionados:

Tinta A:

Revestimento por pó acrílico 1 K, geração 9, tinta automotiva, aplicada como revestimento sobre placas de aço, obtidas junto à DuPont Performance Coatings GmbH&Co.KG, Wuppertal.

35 Tinta B:

Revestimento por pó acrílico 1 K, geração 8, tinta automotiva, aplicada como revestimento sobre placas de aço, obtidas junto à DuPont Performance Coatings GmbH&Co.KG, Wuppertal.

Tinta C:

- 5 Resina de acabamento 2 K, tinta automotiva contendo nanopartículas, aplicada como revestimento sobre placas de aço, obtidas junto à PPG Industries Lacke GmbH, Ingersheim.

Materiais usados nos exemplos:

Tabela 1: Sumário de materiais

Abreviação	Nome	Fonte
AA	Ácido Acrílico	
BA	Acrilato de butila	
IOA	Acrilato de Isooctila	
2-EHA	Acrilato de 2-etyl hexila	
HDDA	Acrilato de hexano diol	
Irgacure™ 651	2,2 dimetóxi-2-fenilacetofenona	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY, EUA)
IOTG	Tioglicolato de isoctila	
Kraton™ 1161-D	Copolímero de bloco linear SIS (15% S, 19% dibloco)	Kraton Polymers, Inc. (Houston, Texas, EUA)
Santicizer™ 141	2-etyl hexila difenila fosfato	Ferro Co. (Bridgeport, New Jersey, EUA)
Escorez™ 1310	Resina alifática acentuadora de pegajosidade C-5	ExxonMobil Chemical LTD. (Southampton, Hampshire, Grã-Bretanha)
4900 MB	Pigmento negro que tem uma blenda de 50/50 de negro de fumo em resina de copolímero de etileno - acetato de vinila que tem um índice de fluidez de cerca de 150	MA Hanna Color (Suwannee, Georgia, EUA)
Superester™ W-115	Éster ácido de rosina estabilizado	Arakawa Chemical USA (Chicago, IL, EUA)
Irganox™ 1010	Pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-ter-butila-4-hidróxi fenila)propionato)	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY, EUA)
Tinuvin™ 328	2-(2-hidróxi-3,5-di-(Ter-)-amilfenil)benzotriazol	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY, EUA)
Regalite™ R1125	Resina de hidrocarboneto hidrogenado	Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN, EUA)
Cumar™ 130	Resina termoplástica aromática	Neville Chemical Co. (Pittsburgh, PA, EUA)

Nyplast™ 222B	Plastificante de óleo naftênico	Nynas Naphthenics AB (Estocolmo, Sweden)
K15	Bolhas ocas de vidro	3M Co.
Tensoativo	Polímero fluoroalifático	3M Co.
Aerosil™ 972	Sílica pirolisada hidrofóbica	Evonik

Preparação dos polímeros acrílicos:

O polímero acrílico 1 (AP-1) foi preparado mediante a mistura de 45 partes de IOA; 45 partes de BA; 10 partes de AA; 0,15 partes de IRGACURE 651; e 0,06 partes de IOTG. Embalagens discretas de filme foram formadas a partir de um filme para embalagem (filme de copolímero de etileno -acetato de vinila de 0,0635 mm de espessura, vendido como filme VA-24, pela CT Film, Dallas, Texas, EUA.). A composição AP-1 foi lacrada em embalagens de filme, com dimensões de aproximadamente 10 centímetros (cm) por 5 cm por 0,5 cm de espessura. Enquanto imersas em banho-maria com a temperatura mantida entre cerca de 21°C e cerca de 32°C, as embalagens foram expostas à radiação ultravioleta (UV) de intensidade de cerca de 3,5 miliwatts por centímetro quadrado (peso molecular/cm<sup>2</sup>), e a energia total de cerca de 1680 milijoule por centímetro quadrado (mJ/cm<sup>2</sup>), conforme medido em unidades NIST. O método de formação e cura de embalagens estão descritos no exemplo 1 da patente US nº 5.804.610, cuja matéria de estudo está aqui incorporada, por referência, em sua totalidade.

O polímero acrílico 2 (AP-2) foi preparado de acordo com o procedimento do AP-1, exceto pelo uso de 85 partes de 2-EHA; 15 partes de AA; 0,15 partes de IRGACURE 651; e 0,8 partes de IOTG. Da mesma forma, o polímero acrílico 3 (AP-3) foi preparado de acordo com o procedimento para o polímero acrílico 1 exceto quanto ao uso na composição de 95 partes de 2-EHA; 5 partes de AA; 0,15 partes de IRGACURE 651; e 0,03 partes de IOTG. As composições para AP-2 e AP-3 foram colocadas em embalagens e expostas à radiação ultravioleta, de acordo com o procedimento para AP-1.

Primeiro adesivo de revestimento (SA-1):

Os adesivos sensíveis à pressão de acordo com as composições mostradas na Tabela 2 foram compostos com o uso de uma extrusora de rosca dupla co-rotativa de 60 mm (disponível junto à Berstorff), (a "extrusora do primeiro adesivo"). Um copolímero de bloco estrela assimétrico polimodal ("PASBC") foi preparado de acordo com a patente US nº 5.393.373, cuja matéria de estudo está aqui incorporada, a título de referência, em sua totalidade. O polímero tem um peso molecular numérico médio de cerca de 4.000 dalton e cerca de 21.500 dalton para os dois blocos de extremidade, 127.000 - 147.000 dalton para o braço, e cerca de 1.100.000 dalton para a estrela medidos por SEC (cromatografia de exclusão de tamanho) calibrado com o uso de padrões de poliestireno. O conteúdo de poliestireno ficou entre 9,5 e 11,5 por cento em peso. A porcentagem molar dos braços de alto peso molecular foi estimada em cerca de 30%.

O copolímero de bloco assimétrico polimodal e o copolímero de bloco linear de estireno-isopreno-estireno (SIS) (KRATON 1161-D) foram alimentados a seco no interior da primeira zona da extrusora do primeiro adesivo. Utilizando-se uma extrusora de alimentação por cilindro (disponível junto à Berstorff), o polímero acrílico AP-1 foi tratado e alimentado na 5 terceira zona da extrusora do primeiro adesivo. O antioxidante (IRGANOX 1010), o absorvedor de luz ultravioleta (TIRUVIN 328), o pigmentado EVA (4900 CMB) foram alimentados a seco; e (REGALITE R I125); (CUMAR 130); e (NYPLAST 222B) foram alimentados depois de fundidos no interior de várias zonas da primeira extrusora de adesivos.

Tabela 2 - Primeira composição adesiva de revestimento (SA-1)

Componente	Quantidade em por cento em peso
PASBC*	31,19
KRATON 1161D	13,37
Regalite R1125	30,91
Cumar 130	10,30
Nyplast 222B	7,20
IRGANOX 1010	1,34
Tinuvin 328	1,34
4900 CMB	0,38
AP-1	4

10 \* Copolímero de bloco estrela assimétrico polimodal

Segundo adesivo de revestimento (SA-2):

Um adesivo sensível à pressão foi composto em uma extrusora de rosca dupla co-rotativa de 60 mm (disponível junto à Berstorff) (a “extrusora do segundo adesivo”) de maneira similar conforme descrito para os primeiros adesivos de revestimento, exceto que a composição 15 era da seguinte forma: 12,70% de copolímero de bloco estrela assimétrico polimodal (PASBC); 53,10% (em peso) de AP-1; 23,30% de resina acentuadora de pegajosidade (SCOREZ 1310LC); 3,80% de resina acentuadora de pegajosidade (SUPERESTER W115; 6,20% de plastificante (SANTICIZER 141); 0,26% de antioxidante (IRGANOX 1010); 0,25% de absorvente de luz ultravioleta (TINUVIN 328) e 0,38% de CMB 4900.

20 Amostras de fita de espuma de dupla face:

Exemplo A

O núcleo de espuma (FC-1) com a composição mostrada na Tabela 3 foi composto de acordo com o procedimento exposto a seguir. O pigmentado EVA (4900 CMB) foi alimentado a seco na primeira zona de uma extrusora de rosca dupla co-rotativa de 90 mm (a “extrusora do núcleo”) (disponível junto à Berstorff, Hannover, Alemanha). Com o uso de uma extrusora com cilindro de alimentação (disponível junto à Berstorff), o polímero acrílico AP-2 e o AP-3 foram aquecidos e alimentados no interior da 25

segunda zona da extrusora de núcleo. Microesferas expansíveis DUALITE U010-185D (microesferas expansíveis com uma composição de envoltório contendo acrilonitrila e metacrilonitrilo e um núcleo de isopentano, disponíveis junto à Henkel Corporation (Gulph Mills, Pensilvânia, EUA) foram alimentadas na nona zona da extrusora do núcleo.

5

Tabela 3: Composição de núcleo de espuma FC-1 e propriedades

Partes componentes em porcentagem em peso (%)	Densidade da espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Espessura (mm)			
AP-3	AP-2	Microesferas	Pigmento	(g/cm <sup>3</sup> )	(mm)
91,12	4,8	3,70	0,38	0,53	0,7

As amostras de fita coextrudada de três camadas foram preparadas mediante a coextrusão de uma primeira camada de adesivo de superfície, uma camada de núcleo de espuma como uma camada central, e uma segunda camada de adesivo de superfície.

O segundo adesivo de superfície foi composto em uma segunda extrusora de adesivos, conforme descrito acima, e alimentado através de um molde de filme multidistribuidor de três camadas obtido junto à Cloeren Inc. (Orange, Texas, EUA.). Uma camada de núcleo de espuma foi composta na extrusora de núcleo, conforme descrito acima, e alimentada à camada central do molde de três camadas. O primeiro adesivo de superfície foi composto na primeira extrusora para adesivos, conforme descrito acima, e alimentada à camada externa do molde de três camadas em oposição ao segundo adesivo de superfície.

Ao sair do molde, as camadas coextrudadas foram moldadas em um cilindro de moldagem revestido de silicone. O cilindro foi resfriado com água tendo uma temperatura de cerca de 12°C. O extrudado resfriado foi transferido do cilindro de fundição para uma tira removível de polietileno de 0,117 mm de espessura e de dupla face de silicone que foi transportada na mesma velocidade do cilindro de fundição para as extremidades da linha transportadora da manta. O primeiro adesivo de superfície esteve em contato com o revestimento depois da transferência, ao passo que o segundo adesivo de superfície ficou ao ar livre. O revestimento tinha propriedades diferentes de liberação que permitem à fita ficar esticada depois de bobinada sem interferir no revestimento. As tiras removíveis são bem conhecidas na técnica, e qualquer tira removível conhecida pode ser usada. Tipicamente, a tira removível compreende um filme ou substrato de papel revestido com um material de liberação. As tiras removíveis comercialmente disponíveis incluem, mas não se limitam a, papel revestido com silicone, e filmes revestidos com silicone, como filmes de poliéster. Tiras removíveis adequadas são também apresentadas nas patentes US n°s. 6.835.422; 6.805.933; 6.780.484; e 6.204.350 atribuída a 3M Innovative Properties Company.

O núcleo de espuma e ambos os adesivos de superfície foram reticulados na manta mediante cura por feixe de elétrons enquanto se apoiavam no revestimento. Foram

empregadas duas etapas de irradiação sequenciais agindo nas faces opostas da fita. O primeiro adesivo de superfície foi irradiado através do revestimento de polietileno, ao passo que o segundo adesivo de superfície foi irradiado em condições de face aberta. As unidades do feixe de elétrons usadas foram processadores de feixe de elétrons tipo 5 cortina de banda larga (PCT Engineered Systems, LLC, Davenport, IA), operadas de acordo com as condições de tensão de aceleração e dose fornecidas na Tabela 4.

Tabela 4: Composição da amostra de fita de três camadas

		Primeiro adesivo de revestimento (SA-1)	Primeiro adesivo de superfície (SA-1)	Segundo adesivo de superfície (SA-2)	Segundo adesivo de superfície (SA-2)
Exemplo	Núcleo de espuma	Tensão de aceleração (keV)	Dose (MRad)	Tensão de aceleração (keV)	Dose (MRad)
A	FC-1	247	11,5	235	10

Exemplo B:

Dentro da mistura dos monômeros fotopolimerizáveis (2-EHA e AA) foi agitado 0,04%, 10 em peso, de 2,2-dimetóxi-2-fenila acetofenona (obtenível como "Irgacure" 651). A mistura foi parcialmente polimerizada para fornecer um xarope de cerca de 3000 cps de viscosidade mediante exposição à radiação ultravioleta. Ao xarope foi adicionado 0,20%, em peso, de "Irgacure" 651 adicional e o agente de reticulação HDDA. A essa pré-mistura de polímero foram adicionadas as cargas Aerosil 972 e as bolhas de vidro, e misturada lentamente com o uso de 15 um agitador motorizado equipado com um motor a ar. Após a desgaseificação e a adição de tensoativo e pigmentos, a mistura foi transferida para um espumador operando a 300 rpm.

Enquanto o gás nitrogênio era alimentado no espumador, o xarope espumado era liberado através de um tubo para um revestidor do tipo faca entre um par de filmes transparentes de tereftalato de polietileno biaxialmente orientado, cujas superfícies de 20 contato tinham revestimentos de baixa adesão.

O compósito emergente do revestidor do tipo faca foi irradiar com um banco de bulbos de luz negra fluorescente (Sylvania F20T12BL), sendo que 90% das emissões situavam-se entre 300 e 400 nm com um máximo a 351 nm para completar a polimerização em uma camada de espuma adesiva sensível à pressão. A exposição total foi de 1360 mJ/cm<sup>2</sup> 25 conforme medida por um radiômetro de UV EIT que é espectralmente responsável entre 250 e 430 nm, máximo de 350 nm. O compósito foi resfriado por sopro de ar aplicado em ambos os filmes durante a irradiação para manter a temperatura dos filmes abaixo de 85°C e evitar encrespamento dos mesmos. As fitas protetoras do processo PET são, finalmente, removidas 30 e um forro de papel de liberação siliconizado de dupla face é laminado em uma das duas superfícies da fita para permitir o enrolamento no cilindro e o desenrolamento posteriormente.

Tabela 5: Composição dos exemplos B e C:

Exemplo n°	Razão de	Reticulador	Sólidos	Taxa	Fluxo de	Pressão	Calibre
------------	----------	-------------	---------	------	----------	---------	---------

	monômeros			de fluxo	nitrogênio		
	2-EHA/AA [%]	HDDA [%]	Pigmento + bolhas de vidro + Aerosil [%]	kg/h	l/h	kPa	[μm]
B	2-EHA/AA 83,4%/8,0%	0,1	8,5	550	8,7	250	800
C	2-EHA/AA = 83,4%/8,0%	0,1	8,5	550	8,7	250	1200

Amostras 1 a 8:

Os exemplos a seguir foram obtidos mediante a aplicação de uma camada do primeiro adesivo de revestimento SA-1 acima mencionado (que foi usado para produzir o Exemplo A) sobre a superfície da camada de espuma do Exemplo B, seguido de um processo de irradiação com feixe de elétrons.

Diversos métodos podem ser empregados para aplicar uma camada do primeiro adesivo de revestimento sobre a camada de espuma do Exemplo B:

A) Laminação de uma fita de transferência, obtida revestindo-se por termofusão a formulação de adesivo de revestimento sobre uma fita protetora removível siliconizada de dupla face, com a força de laminação da (camada de espuma: tipicamente de 50 N por largura da manta.)

B) Revestindo-se por termofusão diretamente a superfície da camada de espuma com o uso uma matriz em fenda.

C) Revestindo-se por termofusão diretamente a superfície da camada de espuma através de uma linha de extrusão e com o uso uma matriz de haste giratória.

D) Revestindo-se diretamente uma formulação à base de solvente do adesivo de revestimento sobre a camada de espuma, seguido de um processo de secagem em forno.

Várias condições de cura por radiação com feixe de elétrons foram empregadas (nível de oxigênio na câmara de feixe eletrônico: sempre abaixo de 50 ppm).

20 Tabela 6: Condições de processamento para radiação com feixe de elétrons

Método de pós-radiação com feixe de elétrons	Dosagem do feixe eletrônico [MRad]	Aceleração Tensão [keV]	Corrente do feixe [mA]	Velocidade da linha [m/min]
EB1	6	190	1,9	3
EB2	6	220	2,2	3
EB3	8	210	2,9	3
EB4	6	210	2,2	3
EB5	4	210	1,5	3
EB6	2	210	1,2	5

A tabela a seguir resume as construções das várias amostras:

Tabela 7

Amostra nº	Tipo de adesivo de revestimento	Peso do revestimento da camada de revestimento [g/m <sup>2</sup> ]	Núcleo de espuma	Método de fabricação da respectiva amostra	Temperatura da linha de extrusão [°C]	Temperatura da matriz de revestimento [°C]	Método de pós-tratamento com feixe de elétrons
Amostra 1	SA-1	60	Exemplo B	A	200	175	EB1
Amostra 2	SA-1	60	Exemplo B	A	175	175	EB2
Amostra 3	SA-1	85	Exemplo B	C	200	200	EB3
Amostra 4	SA-1	85	Exemplo B	C	200	200	EB4
Amostra 5	SA-1	85	Exemplo B	C	200	200	EB5
Amostra 6	SA-1	85	Exemplo B	C	200	200	EB6
Amostra 7	SA-1	85	Exemplo B	D	Secagem em forno	Secagem em forno	EB4
Amostra 8	SA-1	85	Exemplo C	B	Nenhum	208	EB6

As amostras resumidas na Tabela 7 foram coladas com a camada adesiva de revestimento sensível à pressão no substrato conforme indicado nas tabelas abaixo que resumem os resultados obtidos com o uso dos métodos de teste definidos acima.

Resultado dos testes:

5

Tabela 8: Resultados do teste de cisalhamento dinâmico:

Exemplo n°	Substrato	Tempo de permanência	Velocidade da garra [mm/min]	Resistência ao cisalhamento dinâmico [N/cm <sup>2</sup> ]	Tipo do modo de falha
Amostra 1	Tinta C	72 horas	50	126	FS/pop
Amostra 2	Tinta C	72 horas	50	128	pop
Exemplo A	Tinta C	72 horas	50	74	RF
Exemplo B	Tinta C	72 horas	50	89	pop
Amostra 1	Tinta C	24 horas	50	102	FS/2B
Amostra 2	Tinta C	24 horas	50	115	FS/2B
Exemplo A	Tinta C	24 horas	50	66	RF
Exemplo B	Tinta C	24 horas	50	81	pop
Amostra 4	Tinta A	24 horas	10	100	RF
Amostra 5	Tinta A	24 horas	10	97	RF
Amostra 6	Tinta A	24 horas	10	86	RF
Amostra 7	Tinta A	24 horas	10	93	RF
Amostra 8	Tinta A	24 horas	10	84	2B/FS
Exemplo A	Tinta A	24 horas	10	45	RF
Exemplo B	Tinta A	24 horas	10	43	pop
Exemplo C	Tinta A	24 horas	10	34	pop

Tabela 9: Resultados do teste de adesividade a 90°:

Exemplo n°	Substrato	Tempo de permanência	Velocidade da garra [mm/min]	Força de descolamento média [N/cm]	Tipo do modo de falha
Amostra 1	Tinta C	72 horas	300	41	pop
Amostra 2	Tinta C	72 horas	300	43	pop
Exemplo A	Tinta C	72 horas	300	45	RF
Exemplo B	Tinta C	72 horas	300	14	pop
Amostra 1	Tinta C	24 horas	300	38	Pop sh
Amostra 2	Tinta C	24 horas	300	33	pop suave

Exemplo A	Tinta C	24 horas	300	43	RF
Exemplo B	Tinta C	24 horas	300	11	pop
Amostra 4	Tinta A	24 horas	300	33	pop
Amostra 5	Tinta A	24 horas	300	35	Pop
Amostra 6	Tinta A	24 horas	300	39	pop
Amostra 7	Tinta A	24 horas	300	20	pop
Amostra 8	Tinta A	24 horas	300	41	pop
Exemplo A	Tinta A	24 horas	300	40	RF
Exemplo B	Tinta A	24 horas	300	7	pop
Exemplo C	Tinta A	24 horas	300	8	pop

Modos de falha:

FS = espuma separada

Pop = desprendimento do painel (pop off panel)

2B = modo de falha de 2 adesões

5 FS/2B = modo de falha combinado de espuma separada e modo de falha de 2 adesões

Pop sh = desprendimento violento do painel (shocky pop of panel)

Tabela 10: Resultados do teste de cisalhamento estático @ 90°C

Exemplo nº	Substrato	Tempo de permanência	Tempo de suspensão [min]	Carga [g]	Tipo do modo de falha
Amostra 1	Tinta C	24 horas	>10.000	750	nenhum
Amostra 2	Tinta C	24 horas	>10.000	750	nenhum
Exemplo A	Tinta C	24 horas	<1.900	750	RF
Exemplo B	Tinta C	24 horas	>10.000	750	nenhum
Amostra 3	Tinta A	24 horas	2 x >10.000 1 x 7.211	750	Nenhum 2B
Amostra 4	Tinta A	24 horas	2 x >10.000 1 x 641	750	Nenhum 2B
Amostra 5	Tinta A	24 horas	2 x >10.000 1 x 1.493	750	Nenhum 2B
Amostra 6	Tinta A	24 horas	<169	750	2B
Amostra 8	Tinta A	24 horas	7	1.000	2B
Exemplo A	Tinta A	24 horas	121	1.000	2B
Exemplo A	Tinta B	24 horas	<1.045	750	FS/pop
Exemplo B	Tinta B	24 horas	>10.000	750	nenhum
Exemplo C	Tinta A	24 horas	>10.000	1.000	nenhum

## REIVINDICAÇÕES

1. Artigo adesivo, **CARACTERIZADO** por compreender uma camada de espuma que tem primeiro e segundo lados principais e uma camada de adesivo sensível à pressão associada com pelo menos um dos lados principais da camada de espuma, a dita camada de adesivo sensível à pressão compreendendo uma borracha reticulada e sendo que a dita camada de espuma compreende um polímero acrílico obtêvél pela polimerização de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila tendo uma média de 3 a 14 átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais tendo pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre, 10 um tensoativo fluoroalifático; e pelo menos 0,20%, em peso, de um agente de reticulação, em que a dita composição polimerizável compreende 83 a 97%, em peso, dos ditos acrilatos de alquila, 3 a 16%, em peso, dos ditos monômeros polares e 0,01 a 1%, em peso, dos ditos monômeros multifuncionais.

2. Artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de 15 que a dita camada de adesivo sensível à pressão compreende um componente adesivo sensível à pressão acrílico.

3. Artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito componente adesivo sensível à pressão acrílico compreende um polímero acrílico que tem unidades de repetição derivadas de um ou mais acrilatos de alquila tendo 3 a 14 20 átomos de carbono no grupo alquila e um ou mais monômeros polares.

4. Artigo adesivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a borracha reticulada compreende um copolímero de bloco reticulado tendo um bloco borrachoso e um bloco vítreo.

5. Artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato 25 de que o dito bloco borrachoso compreende um primeiro dieno conjugado polimerizado, um derivado hidrogenado do mesmo, ou combinações dos mesmos, e sendo que o dito bloco vítreo compreende um monômero aromático monovinílico.

6. Artigo adesivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que tanto o primeiro como o segundo lados principais do 30 dito artigo adesivo têm associado a eles a dita camada de adesivo sensível à pressão.

7. Artigo adesivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito artigo adesivo tem a dita camada de adesivo sensível à pressão associada ao dito primeiro lado principal e sendo que o dito segundo lado principal não tem uma camada adesiva associada a ele.

35 8. Artigo adesivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito artigo adesivo tem a dita camada de adesivo

sensível à pressão associada ao dito primeiro lado principal e sendo que o dito segundo lado principal tem uma camada adesiva adicional associada a ele.

9. Artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita camada adesiva adicional compreende um componente adesivo sensível à pressão ou um componente adesivo ativável por calor.

10. Método de produzir um artigo adesivo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** por compreender:

10 (i) produzir uma camada de espuma tendo primeiro e segundo lados principais através de (a) fornecimento de uma composição polimerizável que compreende um ou mais acrilatos de alquila tendo uma média de 3 a 14 átomos de carbono nos grupos alquila, um ou mais monômeros polares e um ou mais monômeros multifuncionais tendo pelo menos dois grupos polimerizáveis de radical livre e um tensoativo fluoroalifático, (b) produzir uma espuma da dita composição polimerizável e (c) polimerizar a dita composição polimerizável;

15 (ii) aplicar uma composição adesiva sensível à pressão que compreende uma borracha reticulável em um ou ambos os lados dos ditos primeiro e segundo lados principais da dita camada de espuma, de modo a formar uma camada de adesivo sensível à pressão; e

15 (iii) reticular a dita borracha reticulável.

20 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a reticulação compreende a exposição da dita borracha reticulável a uma radiação com feixe de elétrons.

12. Uso de um artigo adesivo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** por compreender a adesão do dito artigo adesivo a um substrato através da dita camada de adesivo sensível à pressão.

25 13. Uso de um artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito substrato tem uma superfície com uma energia de superfície menor que 45 dinas/cm e o dito artigo adesivo é colado à dita superfície através da dita camada de adesivo sensível à pressão.

30 14. Uso de um artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito artigo adesivo compreende uma camada adesiva adicional em um lado principal oposto ao lado que compreende a camada de adesivo sensível à pressão e sendo que o dito artigo adesivo é colado a uma guarnição de borracha através da camada adesiva adicional.