

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

(21) **PI 0713670-6 A2**

(22) Data de Depósito: 19/06/2007
(43) Data da Publicação: 23/10/2012
(RPI 2181)



(51) *Int.Cl.:*

C09J 4/02

C09J 133/08

C08F 255/08

(54) **Título:** MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ADESIVAS E DE ARTIGOS ADESIVOS.

(30) **Prioridade Unionista:** 20/06/2006 US 60/815.078

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

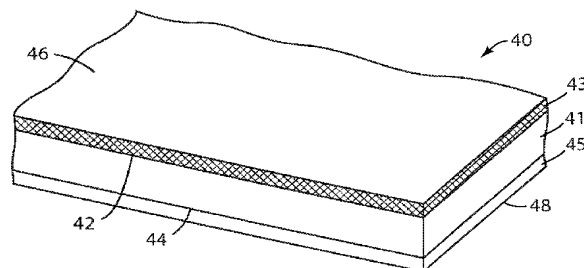
(72) **Inventor(es):** Jay M. Jennen, Michael P. Daniels, Scott R. Meyer

(74) **Procurador(es):** NELLIE ANNE DAIEL-SHORES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007071551 de 19/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/149851 de 27/12/2007

(57) **Resumo:** MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ADESIVAS E DE ARTIGOS ADESIVOS. A presente invenção refere-se a composições adesivas que compreendem um copolímero de acrílico de alto peso molecular e um copolímero de acrílico de baixo peso molecular. Artigos adesivos e métodos de preparo de composições adesivas e de artigos adesivos são também descritos.



"MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ADESIVAS E DE ARTIGOS ADESIVOS"

Campo

A presente descrição refere-se a composições adesivas que compreendem um
5 copolímero de acrílico de alto peso molecular e um copolímero de acrílico de baixo peso molecular.

Sumário

Em um aspecto, a presente descrição é encaminhada para composições adesivas que
compreendem uma mistura de um primeiro copolímero acrílico e um segundo copolímero
10 acrílico. Em uma modalidade exemplificadora, o artigo adesivo inclui uma mistura de um primeiro copolímero acrílico resultante da polimerização de monômeros A e B, em que (i) o primeiro copolímero acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , de pelo menos cerca de 150.000 (ou um peso molecular médio ponderal, F_w , de pelo menos cerca de 450.000), e (ii) o monômero B tem pelo menos um grupo reativo que é capaz de se ligar ao hidrogênio. O
15 segundo copolímero acrílico resulta da polimerização de monômeros C e D, em que (i) o segundo copolímero acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , de menos de cerca de 70.000 (ou um M_w menos de cerca de 100.000), (ii) o monômero D tem pelo menos um grupo reativo que é capaz de se ligar ao hidrogênio, e (iii) o segundo copolímero acrílico maior que compreende cerca de 10 partes em peso (pbw) de monômero D com base em um peso total do
20 segundo copolímero acrílico. Em algumas modalidades, o pbw de monômero D no segundo copolímero acrílico é maior do que o pbw de monômero B no primeiro copolímero acrílico. Em algumas modalidades, o pbw de monômero D no segundo copolímero acrílico é pelo menos cerca de 3 pbw maior que o pbw do monômero B no primeiro copolímero acrílico.

Em uma modalidade exemplificadora da presente descrição, o artigo adesivo
25 compreende uma mistura de (1) um primeiro copolímero acrílico formado a partir de monômeros A e B, sendo que o primeiro copolímero acrílico (i) tem um peso molecular médio numérico, M_n , de pelo menos cerca de 150.000 (ou um M_w de pelo menos cerca de 450.000) e (ii) compreende menos que cerca de 10 por cento, em peso (pbw - percent by weight) do monômero B baseia-se num peso total do primeiro copolímero acrílico, sendo que
30 o monômero B tem pelo menos um grupo reativo que é capaz de se ligar ao hidrogênio; e (2) um segundo copolímero acrílico formado a partir de monômeros C e D, sendo que o segundo copolímero acrílico (i) tem um peso molecular médio numérico, M_n , de menos de cerca de 70.000 (ou um M_w de menos de cerca de 100.000) e (ii) compreende mais que cerca de 10 pbw do monômero D com base em um peso total do segundo copolímero
35 acrílico.

Em ainda mais uma modalidade exemplificadora da presente descrição, o artigo adesivo compreende uma camada de espuma adesiva que compreende uma mistura de um

primeiro copolímero acrílico e um segundo copolímero acrílico, em que o primeiro copolímero acrílico (i) é formado a partir de monômeros A e B, sendo que o monômero B tem pelo menos um grupo reativo que é capaz de se ligar ao hidrogênio, (ii) tem um peso molecular médio numérico, M_n , de pelo menos cerca de 150.000 (ou um M_w de pelo menos cerca de 450.000) e (iii) compreende menos de cerca de 10,0 por cento, em peso (pbw) de monômero B com base num peso total do primeiro copolímero acrílico; e o segundo copolímero acrílico (i) é formado a partir de monômeros B e C, (ii) tem um peso molecular médio numérico, M_n , de menos de cerca de 70.000 (ou uma M_w de menos de cerca de 100.000) e (iii) inclui uma porcentagem, em peso (pbw) de monômero B com base em um peso total de copolímero acrílico, sendo que o pbw de monômero B do segundo copolímero acrílico é maior do que o pbw de monômero B do primeiro copolímero acrílico.

Em um outro aspecto, a presente descrição apresenta um artigo adesivo que compreende uma ou mais camadas de núcleo adesivo e, opcionalmente, uma ou mais camadas adicionais. Em um modalidade exemplificadora da presente descrição, o artigo adesivo compreende (a) uma camada de núcleo adesiva compreendendo as acima descritas de mistura ou mistura de um copolímero acrílico primeiro ter um peso molecular relativamente alto e um segundo copolímero acrílico com um grau relativamente baixo peso molecular; e (b) pelo menos um adicional camada na superfície principal da camada de núcleo adesiva. O artigo adesivo da presente descrição pode compreender ainda outras camadas incluindo, mas não limitadas a, uma segunda camada adesiva, tais como uma camada adesiva sensível à pressão e / ou uma camada adesiva ativável por calor, pelo menos uma tira removível, pelo menos uma camada de substrato não-adesivo, ou qualquer combinação destas.

Em um outro aspecto, a presente descrição é adicionalmente encaminhada para métodos de preparo do artigo adesivo. Em uma modalidade exemplificadora, o método para produzir um artigo adesivo inclui as etapas de extrusão de uma mistura de (1) um primeiro copolímero acrílico formado a partir de monômeros A e B, sendo que o primeiro copolímero acrílico (i) tem um peso molecular médio numérico, M_n , de pelo menos cerca de 150.000 (ou um M_w de pelo menos cerca de 450.000) e (ii) compreende menos que cerca de 10 por cento, em peso (8 pbw) de monômero B com base num peso total do primeiro copolímero acrílico, sendo que o monômero B tem pelo menos um grupo reativo que é capaz de se ligar ao hidrogênio; e (2) uma segunda copolímero acrílico formados a partir de monômeros C e D; sendo que o segundo copolímero acrílico (i) tem um peso molecular médio numérico, M_n , de menos de cerca de 70000 (ou uma M_w de menos de cerca de 100000) e (ii) maiores do que compreende cerca de 10 pbw do monômero D com base em um peso total do segundo copolímero acrílico; e expondo o extrudado a uma quantidade de radiação, de modo a obter um grau de reticulação controlado, entre o primeiro copolímero acrílico e o segundo copolímero acrílico. Desejavelmente, o grau de

reticulação controlado, entre o primeiro copolímero acrílico e o segundo copolímero acrílico resulta em um artigo adesivo reticulado tendo uma razão de relaxamento de estresse $G(300)/G(0,1)$, avaliada por um teste relaxamento de estresse a 70°C igual ou inferior a cerca de 0,30, desejavelmente, de cerca de 0,13 a cerca de 0,30.

5 Em outra modalidade exemplificadora, o método para produzir um artigo adesivo compreende proporcionar um aparelho gerador de feixe de elétrons tendo um primeiro controle para uma tensão de aceleração e um segundo controle para uma dose; fornecer um material a ser curado com uma composição, uma espessura e uma densidade; determinar uma ou mais propriedades desejadas capazes de fornecer uma quantidade
10 controlada de reticulação usando o aparelho gerador de feixe de elétrons; e usar um valor calculado mínimo de cura de núcleo do material com base nas curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado, reticulação do material a uma tensão e dose que resultam nas propriedades desejadas. O método exemplificador pode ainda compreender preparar as curvas de
15 calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado com base na composição, espessura e densidade do material; e determinar um valor calculado mínimo de cura de núcleo com base nas curvas de calibração de perfil dose-profundidade.

Essas e outras características e vantagens da presente descrição se tornarão
20 evidentes após uma revisão das descrições detalhadas das modalidades apresentadas a seguir e das reivindicações anexas.

Breve Descrição Dos Desenhos

A figura 1 uma vista em seção transversal de um artigo adesivo exemplificador de acordo com algumas modalidades da presente descrição;

25 A figura 2 uma vista em seção transversal de uma fita exemplificadora de acordo com algumas modalidades da presente descrição em forma de cilindro que compreende um artigo adesivo exemplificador tendo uma tira removível em uma superfície externa do mesmo;

A figura 3 é um desenho esquemático de um processo de extrusão exemplificador
30 para preparar o artigo adesivo de acordo com algumas modalidades da presente descrição;

A figura 4 fornece um gráfico exemplificador mostrando a dose de radiação por feixe de elétrons versus a profundidade da fita para a amostra de fita de exemplo 1 depois de exposição à radiação por feixe de elétrons de uma superfície externa;

A figura 5 fornece um gráfico exemplificador mostrando a dose de radiação por
35 feixe de elétrons versus a profundidade da fita para a amostra de fita de exemplo 1 depois de exposição à radiação por feixe de elétrons para ambas superfícies externas;

A figura 6 fornece um gráfico exemplificador mostrando a dose de radiação por

feixe de elétrons versus a profundidade da fita para uma amostra de fita de exemplo 1 depois de exposição à radiação por feixe de elétrons para ambas superfícies externas a uma mais baixa tensão de aceleração que a usada no teste mostrado em figura 5;

A figura 7 fornece um gráfico exemplificador mostrando o relaxamento de estresse a 70°C versus o cura do núcleo calculado mínimo para amostra de fitas dos exemplos 1 a 8;

A figura 8 fornece um gráfico exemplificador mostrando o relaxamento de estresse a 70°C versus o produto do núcleo de cura calculado médio (ACCC - Average Calculated Core Cure) e o cura de núcleo calculado mínimo (MCCC - Minimum Calculated Core Cure) para amostra de fitas dos exemplos 1 a 8.

Descrição Detalhada

Genericamente, as composições adesivas da presente descrição compreendem uma mistura de um copolímero de acrílico de alto peso molecular e um copolímero de acrílico de baixo peso molecular. Em algumas modalidades, as composições adesivas pode, opcionalmente compreender adicionalmente um ou mais componentes adicionais conforme descrito abaixo.

O copolímero de acrílico de alto peso molecular é, também, chamado na presente invenção como o "primeiro copolímero de acrílico" O primeiro copolímero de acrílico é formado a partir de monômero(s) A e monômero(s) B. Para uso na presente invenção, o termo "monômero(s)" indica que um ou mais monômeros podem ser selecionados. Por exemplo, "monômero(s) A" podem incluir um ou mais monômeros selecionados a partir desses monômero adequados ao uso como um monômero A. Semelhantemente, "monômero(s) B" refere-se a um ou mais monômeros selecionados a partir desses monômeros adequados ao uso como um monômero B.

Os monômeros adequado para monômero A incluem, mas não se limitam a, ésteres acrílico ou metacrílico de álcool alquílico não-terciário, com os grupos alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono (por exemplo, de 3 a 18 átomos de carbono). Tais monômeros A incluem, mas não se limitam a, (met)acrilato de metil, (met)acrilato de etil, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de 2-etil hexila, (met)acrilato de cicloexila, (met)acrilato de isooctila, (met)acrilato doctadecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de nonila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de dodecila, (met)acrilato de isobornila, (met)acrilato de 2-fenóxi etil, (met)acrilato de benzila, (met)acrilato de n-hexil, (met)acrilato de n-octila, (met)acrilato de fenila, ou qualquer combinação dos mesmos. Para uso na presente invenção, o termo "(met)acrilato" é usado para referência a ou um ou ambos da espécie de acrilato e metacrilato. Por exemplo, (met)acrilato de metil refere-se a acrilato de metil, metacrilato de metil, e combinações dos mesmos.

Os monômeros adequados para monômero B incluem, mas não se limitam a, acrílico,

metacrílico, ou outros ácidos insaturados com o grupo alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono (por exemplo, de 3 a 18 átomos de carbono). Tais monômeros B incluem, mas não se limitam a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido maléico, ácido fumárico, e monoésteres itacônico, citracônico, maléico e fumárico (esses são compostos diácidos e o monoéster oferece um grupo ácido), ou qualquer combinação dos mesmos. Outros monômeros adequados B incluem acrilonitrila, metacrilonitrilo, acetato de vinila, N-vinila pirrolidona, acrilato de isobornila, cianoetila acrilato, N-vinilcaprolactam, anidrido maléico, acrilato de hidróxi alquila, N,N-dimetil aminoetil (met)acrilato, N,N-dietilacrilamida, cloreto de vinilideno, estireno, vinila tolueno, hidroxiarilacrilatos, tetraidrofurfurila(met)acrilato, e alquil vinila éteres.

Em algumas modalidades, pelo menos um monômero B compreende um monômero tendo pelo menos um grupo reativo no mesmo que é capaz de se ligar ao hidrogênio (por exemplo, -COOH).

Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico compreende menos que cerca de 10 por cento em peso (pbw) de monômero(s) B à base do peso total do primeiro copolímero de acrílico. Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico compreende de cerca de 2 a cerca de 7 pbw de monômero(s) B com base no peso total do primeiro copolímero de acrílico.

O copolímero de acrílico de alto peso molecular componente (ou primeiro copolímero de acrílico) pode ser formado usando técnicas convencionais de polimerização. Essas técnicas são de conhecimento geral na indústria e incluem processos como polimerização iniciada termicamente, fotoiniciação, polimerização de suspensão, e similares. Tipicamente, em adição a monômero(s) A e monômero(s) B, um iniciador de polimerização adequado pode ser usado para iniciar polimerização de monômeros A e B. Os iniciadores adequados para fotoiniciação incluem, mas não se limitam a, 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (por exemplo, IRGACURE™ 651 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy (hawthorn, NY, EUA)); 2-hidróxi-1-(4-hidróxi etóxi)fenila)-2-metil-1propanona (por exemplo, DAROCURE™ 2959 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy); 2-hidróxi-2-metil-1-fenila-1-propanona (por exemplo, DAROCURE™ 1173 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy); difenila (2,4,6-trimetil benzoil)-óxido de fosfina (por exemplo, LUCIRIN™ TPO disponível comercialmente junto à BASF Corporation (Florham Park, NJ, EUA)); 1-hidróxi cicloexila fenilcetona (por exemplo, IRGACURE™ 184 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy); 2-metil-1-(4-(metitio) fenila)-2-(4-morfolinila)-1-propanona (por exemplo, IRGACURE™ 907 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy); 2-benzila-2-(dimetilamino)-1-(4-(4-morfolinila)fenila)-1-butanona (por exemplo, IRGACURE™ 369 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy); fenilbis (2,4,6-trimetil benzoil)- óxido de fosfina (por exemplo, IRGACURE™ 819 disponível comercialmente junto à Ciba-Geigy), ou etil 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato (por exemplo, LUCIRIN™ TPO-L disponível

comercialmente junto à BASF Corporation).

Adicionalmente, um agente de transferência de cadeia pode estar presente durante a reação de polimerização. Os agentes de transferência de cadeia podem ser usados para controlar o peso molecular do polímero resultante e reduzir a quantidade de monômero residual remanescente após a reação de polimerização. Os agentes de transferência de cadeia adequados incluem, mas não se limitam a, isooctila tioglicolato (IOTG) (por exemplo, IOTG disponível comercialmente junto à Daicel Chemical Industries, LTD (Tóquio, Japão) ou de Dow Chemical Company (Midland, MI, EUA)); n-octila mercaptano (por exemplo, disponível comercialmente junto à Arkema (Philadelphia, PA, EUA)); n-decila mercaptano (por exemplo, disponível comercialmente junto à Philips Petroleum (Houston, TX, EUA)); n-hexil mercaptano (por exemplo, disponível comercialmente junto à Arkema); n-octadecila mercaptano (por exemplo, disponível comercialmente junto à ACIMA Chemical Industries (Philadelphia, PA, EUA)); n-dodecila mercaptano (por exemplo, disponível comercialmente junto à Arkema); Ter-dodecila mercaptano (por exemplo, disponível comercialmente junto à Arkema); e 2-etil hexila tioglicolato (por exemplo, disponível comercialmente junto à Arkema).

Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , de pelo menos cerca de 150.000. Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico tem um peso molecular médio ponderal, M_w , de pelo menos cerca de 450.000. Para uso na presente invenção, peso molecular médio numérico, M_n , e peso molecular médio ponderal, M_w , são medidos usando o método de teste da cromatografia de permeação em gel (GPC) descrito na seção "métodos de teste" abaixo.

Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico tem a M_n na faixa de cerca de 150.000 a cerca de 600.000 (e/ou um M_w de pelo menos cerca de 450.000 a cerca de 2.000.000). Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico tem um M_n na faixa de cerca de 160.000 a cerca de 350.000 (e/ou um M_w de pelo menos cerca de 480.000 a cerca de 1.000.000) e em algumas modalidades, um M_n de cerca de 170.000 a cerca de 300.000 (e/ou um M_w de pelo menos cerca de 500.000 a cerca de 900.000).

Genericamente, o primeiro copolímero de acrílico pode estar presente em uma quantidade que varia dependendo das propriedades desejadas da composição adesiva resultante. Tipicamente, o primeiro copolímero de acrílico é presente em uma quantidade maior que cerca de 50 por cento em peso (pbw) à base do peso total da composição adesiva. Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico é presente em uma quantidade maior que cerca de 60, maior que cerca de 65, ou mesmo maior que cerca de 70 pbw. Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico é presente em uma quantidade na faixa de cerca de 75 a cerca de 98 pbw, com base no peso total da composição adesiva.

As composições adesivas de acordo com a presente descrição compreendem adicionalmente um copolímero de acrílico de baixo peso molecular, também chamado na presente invenção de "segundo copolímero de acrílico". O segundo copolímero de acrílico é formado a partir de monômero(s) C e monômero(s) D. Os monômeros adequados para monômero C são os mesmos adequados para monômeros A, e são descritos acima com respeito ao primeiro copolímero de acrílico. Semelhantemente, monômeros adequados para monômero D são os mesmos adequados para monômero B, como descrito acima com respeito ao primeiro copolímero de acrílico.

Genericamente, cada do(s) monômero(s) A, B, C, e D são independentemente selecionados. Em algumas modalidades, um ou mais dos monômeros selecionados para utilização como monômero(s) A podem, também ser selecionados para utilização como monômero(s) C. Semelhantemente, em algumas modalidades, um ou mais monômeros selecionados para utilização como monômero(s) B podem, também ser selecionados para utilização como monômero(s) D.

Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico compreende mais que cerca de 10 pbw de monômero(s) D à base do peso total do segundo copolímero de acrílico. Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico compreende de cerca de 12 a cerca de 30 pbw de monômero(s) D e, em algumas modalidades, de cerca de 15 a cerca de 20 pbw de monômero(s) D, com base no peso total do segundo copolímero de acrílico.

Tipicamente, o pbw de monômero(s) D do segundo copolímero de acrílico é maior que o pbw de monômero(s) B do primeiro copolímero de acrílico. Em algumas modalidades, o pbw de monômero(s) D do segundo copolímero de acrílico é pelo menos 3 pbw maior que o pbw de monômero(s) B do primeiro copolímero de acrílico. Em outras modalidades, o pbw de monômero(s) D do segundo copolímero de acrílico é pelo menos 5 pbw (ou pelo menos 8 pbw, ou pelo menos 10 pbw, ou pelo menos 12 pbw, ou pelo menos 15 pbw) maior que o pbw de monômero(s) B do primeiro copolímero de acrílico.

Em algumas modalidades, pelo menos um monômero C do segundo copolímero de acrílico é idêntico para pelo menos um monômero A do primeiro copolímero de acrílico. Em algumas modalidades, todos os monômero(s) C do segundo copolímero de acrílico são iguais ao(s) monômero(s) A do primeiro copolímero de acrílico. Em outras modalidades, cada monômero C do segundo copolímero de acrílico é diferente de todos os monômeros A do primeiro copolímero de acrílico.

Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico é substancialmente isento de "monômeros fotoiniciadores," isto é, (i) monômeros contendo grupos reativos que são suscetíveis para formação de radicais na presença de um fotoiniciador e (ii) monômeros, que são eles mesmos formadores de radicais fotoativos. Em tal modalidade exemplificadora, o segundo copolímero de acrílico é formado a partir de monômeros C e D, e possivelmente

monômeros adicionais, desde que os monômeros adicionais não sejam monômeros fotoiniciadores. Em algumas modalidades, o primeiro copolímero de acrílico é, também, substancialmente isento de monômeros fotoiniciadores.

5 O componente de copolímero de acrílico de baixo peso molecular (isto é, como segundo copolímero de acrílico) pode ser formado usando técnicas de polimerização convencional como discutidas acima com respeito ao componente de copolímero de acrílico de alto peso molecular (ou primeiro copolímero de acrílico). Em adição ao(s) monômero(s) C e ao(s) monômero(s) D, o iniciador de polimerização e/ou agente de transferência de cadeia pode estar presente durante a reação de polimerização.

10 Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , menor que cerca de 70.000. Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico tem um peso molecular médio ponderal, M_w , menor que cerca de 100.000. Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , na faixa de cerca de 10.000 a cerca de 70.000 (e/ou um M_w de cerca de 14.000 a cerca de 100.000). Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , na faixa de cerca de 15.000 a cerca de 60.000 (e/ou um M_w de cerca de 20.000 a cerca de 84.000) e, em algumas modalidades, um M_n de cerca de 20.000 a cerca de 55.000 (e/ou um M_w de cerca de 28.000 a cerca de 77.000).

20 O segundo copolímero de acrílico pode estar presente em uma quantidade que varia dependendo das propriedades desejadas da composição adesiva resultante. Tipicamente, o segundo copolímero de acrílico está presente em uma quantidade menor que cerca de 50 pbw à base do peso total da composição adesiva. Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico está presente em menos que cerca de 25 40 pbw, ou menos que cerca de 35 pbw, ou mesmo menos que cerca de 30 pbw. Em algumas modalidades, o segundo copolímero de acrílico está presente em uma quantidade na faixa de cerca de 25 a cerca de 2 pbw, com base no peso total da composição adesiva.

Em algumas modalidades, vários aditivos ou outros ingredientes podem ser adicionados para a composição adesiva para conferir ou modificar características particulares da composição adesiva final. Os aditivos podem estar presentes em qualquer 30 quantidade desde que a quantidade não interfira adversamente com as propriedades desejadas da composição adesiva. Em algumas modalidades, a composição adesiva compreende um ou mais aditivos em uma quantidade de até cerca de 50 por cento em peso, com base no peso total da composição adesiva. Os aditivos exemplificadores 35 incluem, mas não se limitam a, acentuador de pegajosidade, plastificante, enchimentos, antioxidantes, pigmentos, materiais difusores, fibras, filamentos, sílica, sílica tratada, negro de fumo, corantes, microesferas poliméricas expansíveis, microesferas de vidro ou

poliméricas não-expansíveis, agentes de transferência de cadeia, agentes de "blowing" químico, agentes de reforço, carbonato de cálcio, agente de têmpera, retardadores de chama, acrilato-polímero insolúvel, partículas poliméricas finamente moídas como poliéster, náilon ou polipropileno, estabilizantes, e combinações dos mesmos.

5 Em um modalidade exemplificadora, a composição adesiva compreende uma espuma tendo espaços vazios em pelo menos toda uma porção da composição adesiva. Os espaços vazios podem ser formados pela incorporação de aditivos na camada de núcleo adesiva antes de, ou durante, a formação da camada de núcleo adesiva. Por exemplo, microesferas poliméricas expansíveis, microesferas de vidro ou poliméricas
10 ocas, agentes de espumação, ou qualquer combinação dos mesmos pode ser incorporado na camada de núcleo adesiva para formar espaços vazios por pelo menos toda uma porção da camada de núcleo adesiva. Os materiais formadores de espaços vazios adequados incluem, mas não se limitam a, materiais formadores de espaços vazios apresentados na patente U.S. Nº 6.103.152. Em algumas modalidades, microesferas
15 poliméricas expansíveis, como aquelas apresentadas na patente U.S. Nº 6.103.152, são incorporadas em uma composição adesiva em uma quantidade na faixa de cerca de 1 pbw a cerca de 15 e, em algumas modalidades, de cerca de 2 a cerca de 6 pbw, com base no peso total da composição adesiva.

 Em algumas modalidades, a composição adesiva pode ser uma camada mais externa
20 do artigo adesivo. Em algumas modalidades, a composição adesiva pode ser colocada entre dois ou mais substratos similares ou diferentes.

 Em algumas modalidades, os artigo adesivo da presente descrição compreendem um ou mais camadas com pelo menos uma camada, por exemplo, uma camada de núcleo, sendo formada a partir de uma composição adesiva que compreende uma mistura
25 reticulável ou reticulado de copolímeros de acrílico de alto e de baixo peso molecular. Conforme mostrado na figura 1, o artigo adesivo exemplificador 40 compreende camada de núcleo adesiva 41 tendo uma primeira superfície principal 42 e segunda superfície principal 44. Em algumas modalidades, o artigo adesivo 40 inclui pelo menos uma dentre a primeira camada adicional 43 na primeira superfície principal 42, e a segunda camada adicional 45
30 na segunda superfície principal 44. O artigo adesivo 40 exemplificador compreende adicionalmente uma primeira superfície principal externa 46 na primeira camada 43 adicional e uma segunda superfície principal externa 48 na segunda camada 45 adicional.

 Genericamente, a camada de núcleo adesiva compreende uma mistura íntima (ou combinação) dos acima descritos primeiro e segundo copolímeros de acrílico. Em algumas
35 modalidades, o primeiro e o segundo copolímero de acrílico são misturados um com o outro de forma a resultar nos desejados grau de ligação ao hidrogênio entre o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico. Em algumas modalidades, o primeiro e o segundo

copolímeros de acrílico são misturados de forma a resultar em um grau de ligação ao hidrogênio que fornece um núcleo adesivo tendo as desejadas quantidades de relaxamento de estresse, enquanto mantendo o desempenho desejado durante o cisalhamento em alta temperatura.

5 Em algumas modalidades, o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico são substancialmente miscíveis um com o outro de modo que a mistura resultante compreende uma fase única ou domínio. Em outras modalidades, o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico, quando misturados, formam duas fases separadas ou domínio intimamente combinados um com o outro. Em qualquer dos casos, a mistura resultante fornece um grau
10 de ligação ao hidrogênio entre o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico.

Em um modalidade exemplificadora na qual o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico são extrudado um com o outro, os polímeros pode ser imiscíveis um com o outro de modo que pequenos domínios de cada polímero estão presentes na mistura moldável. Por minimizar o tempo entre a mistura e extrusão ou por usar mistura em linha estática, a extrusão
15 da mistura adesiva pode ocorrer antes de qualquer quantidade substancial de separação de fases acontecer. Pelo resfriamento do extrudado em uma maneira relativamente rápida, o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico permanecem em uma mistura íntima, que pode ser subsequente reticulada conforme descrito abaixo.

Em algumas modalidades, como a composição adesiva possui um valor (isto é, "valor SRR") da razão de relaxamento de estresse ($G(300)/G(0.1)$) menor que cerca de 0,3, e em algumas modalidades, de cerca de 0,1 a cerca de 0,3, como medido pelo "teste de relaxamento de estresse" conduzido a 70°C (como descrito abaixo na seção "métodos de teste"). O valor SSR de uma dada composição adesiva fornece uma indicação da habilidade do adesivo para (i) deformar sob contínua carga e (ii) resistir deformação enquanto o
25 adesivo se estende sob uma carga contínua. A figura 7 fornece um gráfico exemplificador mostrando as mudanças em valores de SRR de várias composições de polímeros enquanto a quantidade de exposição para radiação por feixe de elétrons aumenta. A quantidade controlada de exposição para radiação por feixe de elétrons é medida como uma quantidade de cura de núcleo calculado mínimo ("MCCC") como descrito na seção "métodos de teste"
30 abaixo.

A cura calculada depende do equipamento específico usado para produzir os feixe de elétrons, e os versados na técnica podem definir o modelo de calibração de dose para o equipamento usado. Por exemplo, na presente descrição, o processamento de radiação é realizado em um aparelho gerador de feixe de elétrons Energy Sciences, Inc. (Wilmington,
35 MA), modelo BC-300, equipado com um filme de suporte de tereftalato poliéster 76,2 micrômetros (μm) (0,003 polegada) de espessura, 30,48 mm (12 polegadas) de largura passando através de uma câmara inerte conforme descrito abaixo.

Em uma modalidade exemplificadora, as composições adesivas podem ter um valor SSR menor que cerca de 0,35, e em algumas modalidades, de cerca de 0,1 a cerca de 0,3, após exposição a radiação por feixe de elétrons. Em uma modalidade exemplificadora adicional, a composição adesiva tem um valor SSR menor que cerca de 0,28, por exemplo, de cerca de 0,12 a cerca de 0,25, ou mesmo de cerca de 0,15 a cerca de 0,23, após exposição a radiação por feixe de elétrons.

Como discutido acima, em algumas modalidades, a composição adesiva compreende uma camada de núcleo de espuma. As camadas de núcleo adesivo sólido (isto é, camadas não de espuma) tipicamente tem uma densidade de camada na faixa de cerca de 0,92 g/cc a cerca de 1,2 g/cc, enquanto as camadas de núcleo de espuma adesivo, as próprias, tipicamente tem uma densidade de camada na faixa de cerca de 0,3 g/cc a cerca de 0,7 g/cc. Tipicamente, artigos resultante a partir da combinação de um ou mais camadas de pele com as camadas de núcleo adesivo tem uma densidade geral na faixa a partir de cerca de 0,4 gramas por centímetro cúbico (g/cc) a cerca de 0,8 g/cc.

Em algumas modalidades, a composição adesiva tem resistência a uma carga de cisalhamento estático, que é medida por um teste de cisalhamento suspenso (descrito na seção "métodos de teste" abaixo). O cisalhamento suspenso mede a habilidade de uma área definida de um adesivo sensível à pressão (PSA) adesivo ligado entre duas superfícies rígida para manter um peso fixo suspenso a partir de uma borda de uma das superfícies sem substancialmente deslizar aparte (cair). Isto é usualmente medido em minutos de tempo suspenso com uma dada área, (tipicamente cerca de ou 323 mm² ou 635 mm²) e uma dada carga (tipicamente 500 g/323 mm² ou 1000 g/625 mm² a 70°C ou 2 kg/625 mm² à temperatura ambiente).

Em algumas modalidades, a composição adesiva da presente descrição permanece intacta após 5.000 minutos e, em algumas modalidades, após 10.000 minutos com um peso de 500 gramas suspenso a partir de um painel ambos a 70°C e à temperatura ambiente. A temperatura de 70°C objeto é tipicamente mais difícil de alcançar.

Em adição à camada de núcleo adesiva descrita acima, em algumas modalidades, a presente descrição fornece artigos adesivo que podem incluir uma ou mais camadas adicionais cada lado da camada de núcleo adesiva. A uma ou mais camadas adicionais podem cada independentemente ser temporária ou fixada de modo permanente para uma superfície externa da camada de núcleo adesiva. As camadas adicionais adequadas são descritas a seguir.

Referindo-se ao artigo adesivo exemplificador 40 mostrado na figura 1, a primeira camada adicional 43 e/ou segunda camada adicional 45 pode ser uma camada adesiva. A uma ou mais camadas adesivas adicionais podem ser quaisquer adesivo apropriado conhecido na técnica, incluindo, por exemplo, um adesivo que é ativável por pressão, calor ou uma combinação dos mesmos. Os adesivos adequados incluem, mas não se limitam a, composições

adesivas que compreendem copolímero de (met)acrilato, borracha/resinas, epóxis, uretanos ou combinações dos mesmos. Cada camada adesiva adicional pode ser aplicada para uma superfície externa do camada de núcleo adesiva por qualquer método conhecido incluindo, por exemplo, por solução, métodos de revestimento baseados em água ou termofusível, incluindo métodos de co-extrusão termofusível, onde cada uma ou mais camadas são formadas simultaneamente com a acima descrita camada de núcleo adesiva. Cada camada adesiva adicional pode incluir formulações termofusível, formulações de revestimento por transferência, formulações de revestimento por solvente, e formulações de revestimento por látex, bem como, agentes de ligação e adesivos ativados por água, termicamente ativados e laminados. Em algumas modalidades, pelo menos um das camadas adesivas adicionais, quando presentes, compreendem um adesivo sensível à pressão (PSA), a camada adesiva ativável por calor (por exemplo, uma camada adesiva termofusível), ou uma combinação dos mesmos.

Exemplos de adesivos sensíveis à pressão adequado incluem, mas não se limitam a, PSAs à base de composição geral de poli(met)acrilato; éter polivinílico; borracha de dieno como borracha natural, poliisopreno e polibutadieno; poliisobutileno; policloropreno; borracha de butila; polímero de butadieno-acrilonitrila; elastômeros termoplásticos; copolímeros de bloco como estireno-isopreno e copolímeros de bloco de estireno-isopreno-estireno (SIS), polímeros de etileno-prolileno-dieno e polímeros de estireno-butadieno; poli-alfa-olefina; poliolefinas amorfas; silicone; copolímero contendo etileno como acetato de vinil etileno, acrilato de etila e metacrilato de etila; poliuretano; poliamida epóxi; copolímeros de polivinil pirrolidona e vinil pirrolidona; poliésteres; e misturas ou combinações (fases contínuas ou descontínuas) dos acima.

Exemplos de adesivos adequado ativáveis por calor incluem, mas não se limitam a, adesivos ativáveis por calor à base de composições gerais de poliolefinas, copolímeros contendo monômeros de olefina, etc.

Conforme discutido com respeito às camada de núcleo adesiva acima, cada composição adesiva de camada adesiva adicional pode conter aditivos.

Em algumas modalidades, o artigo adesivo compreende uma camada de núcleo adesiva em combinação com pelo menos uma camada adesiva adicional, sendo que pelo menos uma camada adesiva adicional está presente na superfície principal da camada de núcleo adesiva na forma de uma camada PSA. Em ainda outra modalidade exemplificadora, o artigo adesivo compreende uma camada de núcleo adesiva em combinação com camadas PSA em ambas superfícies principais da camada de núcleo adesiva. Em outra dessas modalidades, a PSA pode compreender uma PSA contendo um copolímero de bloco estrela assimétrico de estireno-isopreno como apresentado na patente U.S. Nº 5.393.787 concedida a Nestegard et al., Patente U.S. Nº 6.503.621 concedida a Ma et al., ou patente U.S. Nº 6.630.531, concedida a Khandpur et al., todas essas atribuídas à 3M Innovative Properties Company (St. Paul, MN), o

assunto das quais é por meio desta incorporado na presente invenção em sua totalidade.

Em adição a camada de núcleo adesiva e qualquer opcional camadas adesiva adicional descrita acima, os artigos adesivos podem incluir uma ou mais tiras removíveis para proteger uma superfície externa de uma camada de núcleo adesiva ou qualquer camada adesiva adicional do artigo adesivo.

Conforme mostrado na figura 2, o artigo adesivo exemplificador 50 compreende uma camada de núcleo adesiva 51 tendo uma primeira superfície principal 52 e uma segunda superfície principal 54, uma tira removível 53 na primeira superfície principal 52, e uma camada adicional 55 na segunda superfície principal 54. O artigo adesivo exemplificador 50 compreende adicionalmente uma primeira superfície principal externa 56 na camada adicional 55, e superfície interna da tira removível 58 e superfície externa da tira removível 60 na tira removível 53.

As tiras removíveis são bem conhecidas na técnica, e qualquer tira removível conhecida pode ser usado. 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 filme de poliéster. Os exemplos de tiras removíveis adequadas incluem, mas não se limitam a, tiras removíveis vendidas sob a designação comercial AKROSIL™ disponível junto à Akrosil Europe (Huerlen, Holanda) e International Paper (Menasha, WI); e tira removível disponível junto à Daubert revestido Products, Inc. (Dixon, IL). Em algumas modalidades, a tira removível compreende AKROSIL™ Paper Liner ZG-3223 (Akrosil Europa, Huerlen, Holanda) ou AKROSIL™ Paper Liner SBL 60 SC SILOX F1U/F4B (International Paper, Menasha, WI).

Em uma modalidade exemplificadora, o artigo adesivo descrito acima compreende uma tira removível como apresentado nas patentes U.S. N° 6.835.422; 6.805.933; 6.780.484; ou 6.204.350 a 3M Innovative Properties Company.

Novamente com referência à figura 2, deve-se observar que a tira removível 53 pode proporcionar propriedades de liberação ao longo da superfície interna da tira removível 58, da superfície externa da tira removível 60 ou de ambas. Por exemplo, se a camada adicional 55 é uma camada adicional adesiva, como uma PSA, a superfície externa da tira removível 60 da tira removível 53 desejavelmente terá propriedades de liberação. Se a primeira superfície principal externa 56 na camada adicional 55 não tem nenhum grau de pegajosidade no adesivo, a superfície externa da tira 60 de tira removível 53 não necessita propriedades de liberação.

Em uma outra modalidade, a camada adicional 55 na segunda superfície principal 54 de camada de núcleo adesiva 51 compreende, também, uma tira removível tal que a tira removível 53 e a camada adicional 55 protegem a primeira superfície principal 52 e a

segunda superfície principal 54 da camada de núcleo adesiva 51.

Em algumas modalidades, os artigos adesivos da presente descrição podem, também incluir uma ou mais camadas adicionais que podem proporcionar propriedades adicionais temporárias ou permanentes para o artigo adesivo. As camadas adicionais adequadas podem ser posicionadas em um ou ambos lados da camada de núcleo adesiva. Em algumas modalidades, a uma ou mais camadas adicionais são flexíveis de forma que o artigo adesivo resultante pode ser enrolado em um cilindro. A uma ou mais camadas adicionais pode funcionar como, por exemplo, camadas de fixação, camadas de iniciador ou camadas de barreira. As camadas adicionais adequadas incluem, mas não se limitam a, filmes de polímero, laminados metálicos, papéis, lâminas de espuma e tecidos. A uma ou mais camadas adicionais podem ser fixadas para as camada de núcleo adesiva por um adesivo sensível a pressão conforme descrito acima ou por uma composição da camada de núcleo adesiva.

Exemplos de substratos adequados incluem, mas não se limitam a, vidro, metal, plástico, madeira e substratos cerâmicos, superfícies pintadas desses substratos, e similares. Os substratos plásticos representativos incluem poliéster, cloreto de polivinila, borracha de monômero de etileno propileno dieno, poliuretano, metacrilato de polimetila, termoplástico projetado (por exemplo, óxido de polifenila, poliéter éter cetona, policarbonato), e elastômeros termoplásticos. Os substrato podem, também ser um tecido de trama ou de malha formado a partir de fibras de materiais sintéticos ou naturais como, por exemplo, algodão, náilon, poliamida, raiom, vidro, carbono ou material cerâmico. Os substrato pode, também, ser feito de um tecido não-tecido como as mantas de deposição a ar (airlaid) de fibras naturais ou sintéticas ou combinações dos mesmos.

A presente descrição também fornece métodos de preparo de artigos e composições adesivas. Em um modalidade exemplificadora, o método de produção de uma composição adesiva compreende misturar os componentes acima descritos da composição adesiva. Desejavelmente, os componentes são misturados para formar uma mistura da composição adesiva substancialmente homogênea. O método podem conter, ainda, um número de etapas opcionais dependendo da utilização final da composição adesiva. Por exemplo, o método pode compreender um método de formação de um artigo adesivo, sendo que o método compreende moldar a composição adesiva em um artigo adesivo (por exemplo, uma etapa de revestimento ou de uma etapa de extrusão). Além disso, as etapas após moldagem podem ser usadas para conferir desejadas propriedades físicas para o artigo adesivo moldado. Por exemplo, o método de formação de um artigo adesivo pode compreender, ainda a exposição de uma porção do artigo adesivo moldado a radiação para reticular um ou mais componentes no artigo adesivo moldado.

Os métodos exemplificadores de preparo de composições adesivas e artigos

adesivos são descritos a seguir.

A camada de núcleo adesiva pode ser preparada usando etapas do método convencional como as apresentadas na patente U.S. N° 6.103.152 concedida à Gehlsen. Tipicamente, o método de produção de um artigo adesivo que compreende pelo menos uma
5 camada de núcleo adesiva compreende fundir e misturar os acima descritos componentes adesivos para formar uma mistura substancialmente homogênea, moldando a mistura substancialmente homogênea para formar um artigo adesivo moldado, e deixando o artigo adesivo moldado esfriar. Em algumas modalidades, a etapa de moldar pode compreender o fornecimento da mistura da composição adesiva em um substrato temporário (por exemplo, uma
10 tira removível) ou um substrato permanente (por exemplo, uma camada de suporte ou outra camada adesiva), por exemplo, por uma etapa de revestimento. Em outras modalidades, a etapa de moldar pode compreender o fornecimento da mistura da composição adesiva em um substrato temporário (por exemplo, uma tira removível) ou um substrato permanente (por exemplo, uma camada de suporte ou outra camada adesiva), através de uma etapa de
15 extrusão.

Em uma modalidade, o método de formação de um artigo adesivo compreende uma etapa de extrusão. A figura 3 mostra um aparelho de extrusão adequado para utilização em alguns métodos da presente descrição. Nesta modalidade exemplificadora, cada um dos copolímeros acima descritos (por exemplo, o primeiro e segundo copolímeros acrílicos) pode
20 ser inicialmente alimentado em um dispositivo de primeiro aquecimento e transporte 10 como um cilindro alimentador, uma extrusora de rosca única (conforme mostrado), "grid melter", ou "bonnot", onde materiais de entrada, como cada um dos copolímeros são fundidos. Os copolímeros podem ser adicionados para o dispositivo de aquecimento e transporte 10 sob qualquer forma conveniente, incluindo péletes, lingotes, pacotes, mechas e cordas. Na
25 extremidade do dispositivo de aquecimento e transporte, tipicamente está, um dispositivo de medição (não mostrado), como uma bomba "gear melt", onde a taxa de saída do polímero fundido pode ser controlada. Na extremidade da bomba medidora, uma mangueira aquecida (não mostrada) pode ser usada para transportar o material de saída medido para, por exemplo, uma extrusora de rosca dupla 12. A extrusora de rosca dupla 12 tem tipicamente
30 portas (não mostradas) ao longo de seu comprimento, para entrada de líquido medido, como copolímeros fundidos, acentuadores de pegajosidade, estabilizantes, e similares, usualmente sob pressão. A extrusora de rosca dupla 12 tem, também, portas abertas 13 que não estão sob pressão, onde sólidos secos, como estabilizantes, pigmentos, péletes de borracha e/ou plástico, microesferas expansíveis e similares podem ser fornecidos. Os materiais sólidos
35 secos são tipicamente transportados para a porta aberta 13 via um alimentador por perda de peso (não mostrado) para controlar a taxa de alimentação. Ao longo do comprimento da extrusora de rosca dupla 12 estão amassadores da mistura e/ou seções transportadoras, que

permitem controlar o grau de mistura de materiais alimentados separadamente. Várias seções da extrusora de rosca dupla 12 podem ser aquecidas ou resfriadas para controlar a temperatura do processo de mistura e transporte, bem como a taxa de torneamento da rosca dupla.

5 Desejavelmente, a mistura é executada a uma temperatura insuficiente para causar expansão substancial da microesfera dentro da extrusora de rosca dupla 12 nas modalidades nas quais microesferas expansíveis estão presente durante a mistura. Por exemplo, as temperaturas da mistura podem ser de cerca de 100°C a cerca de 125°C. Em outras modalidades, também é possível a utilização de temperaturas acima da
10 temperatura de expansão da microesfera (por exemplo, temperatura da mistura pode ser de cerca de 125°C a cerca de 160°C) ou porque as pressões do processo de extrusão/mistura/transporte evitam substancial expansão até a mistura alcançar a cabeça de revestimento ou porque as temperatura podem ser reduzida antes de adicionar as microesferas. Na presente prática, algumas das microesferas expansíveis podem ser
15 rompidas durante a misturação, e tais condições podem ser otimizadas para minimizar estes rompimentos. Temperaturas específica, pressões, taxas de cisalhamento, e tempo de misturação são selecionados com base na composição particular sendo processada.

Na extremidade da extrusora tipicamente está uma bomba "gear melt" 16, que fornece uma saída de fluxo isenta de oscilações de pressão. O material de saída medido é
20 alimentada tipicamente via uma tubulação aquecida ou mangueira 18 para uma cabeça de revestimento, como uma matriz 14 (por exemplo, uma matriz de contato ou de descarga). Opcionalmente, um dispositivo de misturação em linha (não mostrado), como um misturador estático, pode ser usado para otimizar a homogeneidade de mistura e de temperatura, especialmente se a tubulação aquecida ou mangueira 18 é longa. A temperatura e pressão
25 dentro da matriz 14 é desejavelmente controlada para causar expansão de microesferas expansíveis (quando presentes) dentro da matriz de bocal, quando a composição sai da cabeça de revestimento 14 e experimenta a queda de pressão para condições atmosféricas normais.

O formato da camada de núcleo adesiva é ditado pelo formato da matriz 14.
30 Embora uma variedade de formatos pode ser produzida, a camada de núcleo adesiva é tipicamente produzido no formato de lâmina continua ou descontínua tendo superfícies principais externas separadas uma da outra por uma borda periférica.

Conforme mostrado na figura 3, a camada de núcleo adesiva 23 pode, opcionalmente, ser combinada com a camada temporária ou permanente 20 (por exemplo,
35 uma tira removível) dispensada a partir do cilindro alimentador 22. As camadas temporárias adequadas para camada 20 incluem, mas não se limitam a, tira removível de silicone, filme de poliéster (por exemplo, filmes de tereftalato de polietileno), e filmes de

poliolefina (por exemplo, filmes de polietileno), bem como outras camadas removíveis descritas acima. A camada 20 e a camada de núcleo adesiva são então laminadas juntas entre um par de cilindros de estrangulamento 24. Depois da laminação, a camada de núcleo adesiva é opcionalmente exposta a radiação a partir de uma fonte de feixe de elétrons 26 para reticular a camada de núcleo adesiva. O feixe de elétrons pode ser fornecido a um ou ambos os lados da camada de núcleo ou através de uma camada temporária ou permanente, ou diretamente em uma superfície exposta da camada de núcleo. Outros fontes de radiação (por exemplo, feixe de íons, radiação gama, e radiação ultravioleta) também podem ser usadas. A reticulação otimiza a força coesiva da camada de núcleo adesiva. Depois desta exposição, o laminado é enrolado para formar um cilindro de recepção 28.

Em algumas modalidades, o método de formação de um artigo adesivo compreende a exposição da camada de núcleo adesiva a radiação por feixe de elétrons de forma a fornecer uma quantidade controlada de reticulação entre o primeiro e o segundo copolímeros de acrílico da camada de núcleo adesiva. Dependendo da espessura e densidade da composição adesiva, particulares tensão de aceleração e dose do feixe de elétrons são dirigidas a massa adesiva em um ou ambos lados da lâmina de modo que a camada de núcleo adesiva resultante tem o desejado balanço de propriedades, por exemplo, resistência a cisalhamento, relaxamento de estresse e similares.

Em algumas modalidades, o método de formação um artigo adesivo compreende a extrusão da combinação do primeiro copolímero de acrílico e do segundo copolímero de acrílico; e a exposição do extrudado a uma quantidade de radiação, de modo a obter um grau de reticulação controlado, entre o primeiro copolímero acrílico e o segundo copolímero acrílico. Em algumas modalidades, o artigo adesivo resultante tem uma razão d estresse $G(300)/G(0.1)$ como medida por um teste de relaxamento de estresse a 70°C de menos que cerca de 0,30 e, em algumas modalidades, de cerca de 0,10 a cerca de 0,30 como discutido acima.

Adicionalmente, como discutido acima, as quantidades relativas (isto é, pbw) de monômero(s) banda D no primeiro e segundo copolímeros de acrílico, respectivamente, pode ser variados de modo a fornecer um desejado grau de ligação ao hidrogênio entre o primeiro e segundo copolímeros de acrílico. Como discutido acima, em algumas modalidades, o pbw de monômero(s) D no segundo copolímero de acrílico é maior que o pbw de monômero(s) B no primeiro copolímero de acrílico e, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 3 pbw maior que o pbw do monômero B no primeiro copolímero de acrílico.

Em algumas modalidades, o método de produção de um artigo adesivo compreende fornecer um aparelho gerador de feixe de elétrons tendo um primeiro controle para uma tensão de aceleração e um segundo controle para uma dose; fornecer um material a ser curado com uma composição, uma espessura e uma densidade; determinar uma ou mais propriedades

desejadas capazes de fornecer uma quantidade controlada de reticulação usando o aparelho gerador de feixe de elétrons; e usar um valor calculado mínimo de cura de núcleo do material com base nas curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado, reticulação do material a uma tensão e dose que resultam nas propriedades desejadas. Por exemplo, a uma ou mais desejadas propriedades pode compreender relaxamento de estresse, resistência a cisalhamento, ou uma combinação dos mesmos. Este método exemplificador pode ainda compreender preparar as curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado com base na composição, espessura e densidade do material; e determinar um valor calculado mínimo de cura de núcleo com base nas curvas de calibração de perfil dose-profundidade. Conforme descrito nos exemplos abaixo, um código Monte Carlo pode ser usado para ajudar na determinação de um valor calculado mínimo de cura de núcleo.

O método exemplificador de produção de um artigo adesivo usando um valor calculado mínimo de cura de núcleo do material com base nas curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado desejavelmente usa um procedimento de cura que resulta no gradiente de cura através da seção transversal da espessura do material sendo curado. Tipicamente, o material a ser curado é na forma de uma lâmina tendo uma dada espessura de lâmina. Desejavelmente, pelo menos um de as curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o material curado tem um mínimo dentro de 80% do meio da espessura do material, mais desejavelmente, dentro de 50% do meio da espessura do material. Adicionalmente, pelo menos uma das curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o material curado tem um perfil côncavo para baixo.

O método exemplificador para produção de um artigo adesivo usando um valor calculado mínimo de cura de núcleo do material com base nas curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado pode ser usado para produzir um artigo adesivo, como o artigo adesivo acima descrito que compreende uma combinação de copolímeros de acrílico de altos e de baixos pesos moleculares. Em um método exemplificador, o material a ser curado compreende uma combinação de (1) o primeiro copolímero de acrílico e (2) o segundo copolímero de acrílico; sendo que o pbw de monômero(s) D no segundo copolímero de acrílico é maior que o pbw de monômero(s) B no primeiro copolímero de acrílico.

A presente descrição é, também, encaminhada para métodos de preparo de artigos em múltiplas camadas que compreendem pelo menos uma camada de núcleo adesiva. A camada de núcleo adesiva pode ser combinada com uma ou mais camadas adicionais usando técnicas convencionais incluindo, mas não se limitando a, laminação, revestimento, co-extrusão, etc. As camadas adicionais adequadas incluem as camadas descritas acima.

Em algumas modalidades, as múltiplas camadas de artigo adesivo são

desejavelmente formadas pela co-extrusão da composição adesiva moldável acima descrita contendo o primeiro e segundo copolímeros de acrílico com uma ou mais composições moldáveis de polímeros. O número e tipo de composições de polímero são selecionados com base nas propriedades desejadas do artigo adesivo acabado. Por exemplo, no caso de

5 camada de núcleo adesiva tendo relativamente baixa pegajosidade à temperatura ambiente (por exemplo a camada de núcleo adesiva não é uma PSA), pode ser desejável combinar a camada de núcleo adesiva com uma ou mais composições PSA para formar um artigo adesivo tenda superfície externa pegajosa à temperatura ambiente. Outros exemplos de composições de polímeros que podem ser preparadas por co-extrusão incluem, mas não se

10 limitam a, composições de polímeros de módulo relativamente alto para endurecer o artigo (polímeros semi-cristalinos como poliamidas e poliésteres), composições de polímeros de módulo relativamente baixo para aumentar a flexibilidade do artigo (por exemplo, cloreto de polivinila plasticizado), e adicionais composições de espuma.

Em uma modalidade, o método de produção de artigos em camadas múltiplas

15 compreende uma etapa de co-extrusão sendo que composições de polímeros moldáveis adicionais são coextrudadas com as composições adesivas moldáveis acima descritas. A figura 3 ilustrar um processo de co-extrusão para produzir um artigo em múltiplas camadas que compreende uma camada de núcleo adesiva colocada entre um par de camadas

adicionais. Conforme mostrado na figura 3, a resina do polímero é opcionalmente

20 adicionada para a primeira extrusora 30 (por exemplo, uma extrusora de rosca única) onde ela é amaciado e triturada em partículas. As partículas de resina são então alimentadas para uma segunda extrusora 32 (por exemplo, uma extrusora de rosca única ou dupla) onde elas são misturadas com quaisquer aditivos desejadas. A composição moldável resultante é então encaminhada para a câmara de matriz 14 adequada através do tubo de

25 transferência 34 usando uma bomba de engrenagem 36. O artigo resultante é um artigo de três camadas apresentando uma camada de núcleo adesiva tendo uma camada polimérica em cada uma de suas superfícies principais (consulte, por exemplo, um tal artigo de três camadas na figura 1, chamado artigo adesivo 40 exemplificador).

Também é possível conduzir o processo de co-extrusão tal que um artigo adesivo

30 de duas camadas é produzido, ou tal que o artigo adesivo tendo mais de três camadas (por exemplo, 10 a 100 camadas ou mais) são produzidos equipando a matriz 14 com um bloco de alimentação adequado, ou pelo uso de uma matriz de multi-pá de hélice ou de multi-tubulação. Os artigos adesivos multicamadas podem também ser preparados pela laminação das camadas adicionais para as camada de núcleo adesiva, ou para quaisquer

35 das camadas de polímeros coextrudada depois do artigo adesivo sair da matriz 14. Outros técnicas que podem ser usadas incluem revestimento de faixa.

Vários artigos adesivos da presente descrição podem ser usados em inúmeras

aplicações. Conforme descrito acima, o artigo adesivo pode compreender uma única camada de núcleo adesiva ou pode compreender uma ou mais camadas em adição a uma camada de núcleo adesiva. O artigo adesivo pode estar presente sob a forma de uma tira, fita, rolo de fita, ou quaisquer outras formas conhecidas na técnica. O artigo adesivo pode ser ligado para um ou mais substratos para fornecer um artigo em múltiplas camadas tendo um desejadas grau de contato entre o artigo adesivo e um ou mais substratos ligados a isso.

Em algumas modalidades, o artigo adesivo pode ser particularmente útil em diversas aplicações, incluindo aplicações aeroespaciais, automotivas e médicas. As propriedades do artigo adesivo pode ser personalizadas para atender as demandas das aplicações desejadas.

Os específico exemplos da aplicações incluem, mas não se limitam a, artigos de amortecimento de vibração, ataduras médicas, fitas de suporte, lâmina suporte retrorefletiva, tapetes anti-fadiga, artigo abrasivo de suporte, guarnições e selantes.

Várias modalidades exemplificadoras da presente descrição são descritas acima e adicionalmente ilustradas abaixo a título de exemplo, que não são para ser consideradas de qualquer forma como limitações impostas ao escopo da invenção. Ao contrário, deve ser claramente entendido que deve-se recorrer à várias outras modalidades, modificações, e equivalentes da mesma que, após a leitura da descrição da presente invenção, podem sugerir eles próprios àqueles versados na técnica, sem se desviar do espírito da presente invenção e/ou do escopo das reivindicações anexas.

Exemplos

Estes exemplos são meramente para propósitos ilustrativos somente e não pretendem ser limitadores do escopo das reivindicações anexas. Todas as partes, porcentagens, razões, etc. nos exemplos e no resto do relatório descritivo são expressas em peso exceto onde indicado em contrário.

Para uso na presente invenção, uma lâmina refere-se genericamente a uma lâmina de material(s), como uma lâmina de espuma, que tem, tipicamente uma espessura de pelo menos cerca de 127 microns (5 mils). Um filme refere-se genericamente a uma lâmina mais delgada tipicamente tendo uma espessura de cerca de 127 microns (5 mils) ou menos. Uma fita refere-se genericamente a uma lâmina cortada com uma largura mais estreita. Nos exemplos, os termos lâmina, filme e fita podem ser usados de maneira intercambiável.

Métodos de Teste:

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC - Gel Permeation Chromatography)

A cromatografia de permeação em gel foi usada para determinar os pesos moleculares dos polímeros. A amostra do polímero resultante foi removida da embalagem e cromatografia de permeação em gel foi realizada na amostra de acordo com as instruções gerais do fabricante e o procedimento a seguir para determinar o peso molecular. Três

amostras pesando aproximadamente 25 miligramas (mg) foram testadas para cada um dos polímeros. Cada amostra foi dissolvida em 10,00 mL de tetraidrofurano em um período de três dias e, então, filtrada usando um filtro para seringa Gelman PTFE 0,25 microns. Um módulo de separação WATERS Alliance 2695 (disponível junto à Waters, Inc. (Milford, MA)) foi usado para injetar 100 microlitros de cada solução de amostra em uma conjunto de duas colunas (disponível junto à Jordi Associates Inc. (Bellingham, MA)). Uma coluna foi equipada com um leito misturado e a outra com uma coluna 500 A, ambas 25 cm). O cromatógrafo WATERS 2695 foi operado à temperatura ambiente, usando tetraidrofurano como um eluente, fluxo a uma taxa de 1,0 mL/min. Um detector de índice de refração Shimadzu Scientific Inc. (Columbia, MD, EUA) RID-10 A foi usado para detectar alterações na concentração. Os cálculos de peso molecular foram à base da calibração feita de poliestirenos reduzidos em peso molecular na faixa a partir de $7,50 \times 10^6$ até 580.

Núcleo de Cura Calculado Mínimo (MCCC - Minimum Calculated Core Cure)

O núcleo de cura calculado mínimo (MCCC) foi usado como uma medida da quantidade controlada de radiação por feixe de elétrons fornecida em várias profundidades através da espessura da seção transversal do específico material, por exemplo, uma lâmina ou fita, tendo uma específica composição, espessura e densidade. A dose de feixe de elétrons a uma dada tensão de aceleração foi representada graficamente versus a espessura para obter um perfil dose-profundidade tendo um mínimo aproximadamente na porção central da seção transversal de uma fita. As amostras separadas de cada construção de fita foram tratadas com uma dose e uma tensão de aceleração diferentes. A cura mínima aproximadamente no centro do núcleo, ou seja, a dose fornecida para aquela parte do núcleo, foi calculada para cada fita e condições de processo. A cura média por toda a espessura da fita foi também calculada para um núcleo de cura calculado médio (ACCC - Average Calculated Core Cure). As amostras foram testadas para uma ou mais propriedades de extremidade desejadas, por exemplo, relaxamento de estresse e resistência a cisalhamento suspenso nesse caso. O relaxamento de estresse expresso como uma razão de relaxamento de estresse (SRR - Stress Relaxation Ratio) foi, então, representado graficamente como uma função do núcleo de cura calculado mínimo. O SRR foi também representado graficamente como uma função do produto (Prod) do ACCC e do MCCC. O produto fornece de alguma forma mais delineamento dos valores nos gráficos e é consistente com os gráficos de somente MCCC. O código Monte Carlo foi usado para ajudar a prever os valores de profundidade e dose com base no aparelho e a construção da fita, ou seja, a composição, espessura, e densidade, para facilitar o ajuste da dose de feixe de elétrons a várias profundidade para permitir a aplicação da dose ótima para obter o produto final desejado. Esta metodologia é descrita na patente U.S. N° 6.749.903, o assunto da qual é por meio desta incorporado aqui em sua totalidade.

A cura calculada depende do equipamento específico usado para produzir os feixe de elétrons, e os versados na técnica podem definir o modelo de calibração de dose para o equipamento usado. Para os exemplos descritos aqui, o processamento de radiação foi realizado em um aparelho gerador de feixe de elétrons modelo CB-300 8 disponível junto à Energy Sciences, Inc. Wilmington, MA) equipado com um filme de suporte de tereftalato poliéster 0,076 mm (0,003 polegadas) de espessura, 30,48 mm (12 polegadas) de largura passando através de uma câmara inerte. A amostra de um fita com a forro em ambos os lados foi pregado no filme de suporte e transportado a uma velocidade de cerca de 6,1 metros/min (20 pés/min) de forma que a fita foi tratada a partir de um lado através da tira removível de polietileno. A mais espessa amostra, como a fita de espuma, pode exibir um gradiente de cura através da seção transversal da fita de modo que é desejável expor a fita a radiação por feixe de elétrons em ambos os lados. Para os exemplos a fita foi tratada em ambos os lados, após a passagem da amostra através da máquina ela é virada e transportada através da máquina novamente. Isto fornece uma dose controlada para a porção central da fita adesiva para efetuar reticulação e portanto, resistência à temperatura. O nível de oxigênio dentro da câmara da CB-300 foi restringido para a faixa de 50 a 100 ppm. O vão padrão de nitrogênio entre a abertura e a trajetória da manta foi 47 mm e os mesmos ajustes da máquina foram usados em cada passagem através da máquina.

Antes do tratamento da amostra, o aparelho de feixe de elétrons foi calibrado de acordo com a ASTM E 1818 com dosimetria usando dosímetros de 10 microns e 45 microns, que são filmes poliméricos contendo corante radiocrômico, disponível comercialmente junto à Far West Technologies, Inc. (Goleta, CA). A calibração forneceu uma medida de dose superficial e um perfil dose/profundidade como uma função de tensão de aceleração e corrente de feixe. A dose real para amostra é a energia depositada em centímetros quadrados de substrato dividida pela densidade da amostra, de modo que o perfil dose-profundidade para o substrato tendo densidades diferentes que as dos dosímetros foram normalizadas. O perfil dose-profundidade foi calculado para cada construção da fita (que tem tipicamente um forro, um núcleo de espuma de uma composição específica, e opcional camadas de pele de composições específicas no núcleo de espuma) para explicar as diferença em densidades das camadas diferentes que o feixe de elétrons precisa penetrar para atingir o centro da fita. As amostras testadas para razão de relaxamento de estresse (SRR - Stress Relaxation Ratio) foram representativas da espessura e densidade das amostras que receberam uma dose específica de uma tensão de aceleração específica. As medições de espessura e de densidade foram feitas tipicamente imediatamente próximas à área onde as medidas de SRR foram feitas.

Razão de Relaxamento de Estresse -G(300)/G(0,1) - (SRR)

O teste de razão de relaxamento de estresse (G(300)/G(0,1) foi usado para

caracterizar o comportamento dependente do tempo de um artigo adesivo, por exemplo, uma amostra de fita, quando um nível constante de alongamento por cisalhamento é aplicado para a amostra. O módulo de cisalhamento de uma amostra foi medido em específicos intervalos de tempo durante o teste. Quando o teste foi completado, uma razão
5 foi calculada usando o módulo a 300 segundos dividido por um módulo a 0,1 segundos ($G(300)/G(0,1)$). Esta "razão de estresse" fornece uma indicação da "firmeza" do material (por exemplo, a resposta do material sob carga).

O teste de razão de relaxamento de estresse ($G(300)/G(0,1)$) foi realizado usando um Advanced Rheometric Expansion System (ARES) (disponível junto à TA Instruments
10 (New moldar, DE)) com uma placa paralela de 25 mm acessório de teste. O reômetro foi equipado com RSA Orchestrator software. A amostra da fita foi um disco circular tendo um diâmetro de 24,5 mm (1 polegada) e uma espessura de aproximadamente 0,51 mm (20 mil). Para amostras mais finas que 0,51 mm, várias camadas podem ser laminadas juntas para fornecer a espessura necessária. O teste foi realizado a 70°C (+/- 1°C) com
15 uma lacuna de 1 mm e 25% de alongamento. Os dados foram registrados em uma tabela do módulo (G) versus tempo (segundos). A razão de relaxamento de estresse foi calculada pela divisão do módulo (G) a 300 segundos pelo módulo a 0,1 segundo.

Cisalhamento Suspenso

O teste de cisalhamento suspenso foi usado como uma indicação da força coesiva
20 interna de uma fita sob temperaturas elevadas. A amostra de fita medindo 2,54 cm por 1,27 cm foi laminado para um painel de alumínio gravado medindo 2,54 cm por 5,08 cm de modo que as bordas da fita são coextensivas com as bordas dos painéis. O painel sobrepôs 1,27 cm para cobrir a fita e as extremidades livres dos painéis se estendendo em direções opostas. Uma extremidade de um painel foi pendurado em uma prateleira em um forno
25 ajustado a 70°C com um peso de 500 gramas suspenso a partir do fundo da extremidade do outro painel de modo que a amostra de fita estava sob tensão de cisalhamento. O tempo para o painel de baixo se liberar do painel suspenso foi medido até 10.000 minutos. Os resultados do teste são relatados como Passa, ou seja, os painéis estavam ainda aderidos juntos depois de 10.000 minutos no forno, ou Falha, ou seja, o painel de baixo foi separado
30 do painel de cima em menos que 10.000 minutos.

Composições Adesivas Sensíveis à Pressão

As composições adesivas sensíveis à pressão embaladas foram preparadas de acordo com um método descrito na patente U.S. N° 5.804.610, o assunto da mesma é por meio desta incorporado aqui em sua totalidade, usando as composições e materiais como
35 mencionados abaixo.

PSA-1 - Uma composição de adesivo sensível à pressão (PSA) foi preparada pela mistura de 45 partes de IOA 8acrilato de isooctila), 45 partes de BA (acrilato de butila),

10 partes de AA (ácido acrílico), 0,15 parte 2,2 dimetóxi-2-fenilacetofenona (IRGACURE™ 651 disponível junto à Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY, EUA)), e 0,06 parte de IOTG (isooctila tioglicolato). A composição foi colocada na embalagem medindo aproximadamente 10 cm por 5 cm por 0,5 cm de espessura conforme descrito na patente U.S. N° 5.804.610, o assunto da mesma é por meio desta incorporado aqui em sua totalidade. O filme da embalagem foi um filme de copolímero de acetato de vinila etileno 0,0635 mm de espessura (filme VA-24 disponível junto à CT film (Dallas, Tx)). A embalagem foi imersa em um banho-maria e simultaneamente exposto a radiação ultravioleta a uma intensidade de cerca de 3.5 miliwatts por centímetro quadrado, e uma energia total de cerca de 1680 milijoule por centímetro quadrado como medido em unidades NIST. O PSA incluiu ambos o polímero e o filme da embalagem. O polímero resultante, ou seja, sem o filme da embalagem, tem um M_w de cerca de $5,75 \times 10^5$ e um M_n de cerca de $1,98 \times 10^5$ como medido pelo procedimento de cromatografia de permeação em gel descrito acima.

A composição PSA-2 - A PSA foi preparada de acordo com os procedimento acima para PSA-1 exceto que a composição foi de 95 partes de 2-EHA (acrilato de 2-etil hexila), 5 partes de AA, 0,15 parte de fotoiniciador IRGACURE™ 651 e 0,02 parte de IOTG. O polímero resultante teve M_w de cerca de $5,54 \times 10^5$ e um M_n de cerca de $1,48 \times 10^5$ quando medido de acordo com o procedimento GPC anteriormente descrito.

A composição PSA-3 - A PSA foi preparada de acordo com o procedimento para PSA-2 exceto pelas seguintes alterações na composição: 0,2 parte do fotoiniciador IRGACURE™ 651, 0,8 parte de IOTG, e 0,4 parte de doctadecila-3-(3,5-di-ter-butila-4-hidróxi fenila)propionato (IRGANOX™ 1076 disponível junto à Ciba Specialty Chemicals Corp.) foram adicionadas. A energia total de cerca de 4107 mJ por centímetro quadrado foi usada. O polímero resultante teve um M_w de cerca de $5,54 \times 10^4$ e um M_n de cerca de $2,84 \times 10^4$.

A composição PSA-4 - A PSA foi preparada de acordo com o procedimento para PSA-3 exceto que 0,3 parte de IOTG foi usada. A energia total de cerca de 4107 mJ por centímetro quadrado foi usada. O polímero resultante teve um M_w de cerca de $1,28 \times 10^5$ e um M_n de cerca de $5,15 \times 10^4$.

A PSA-5 - A PSA foi preparada de acordo com o procedimento para PSA-3 exceto que 85 partes de 2-EHA e 15 partes de AA foram usadas e a energia total usada foi 1785 mJ por centímetro quadrado. O polímero resultante teve um M_w de cerca de $4,72 \times 10^4$ e um M_n de cerca de $2,84 \times 10^4$.

A PSA-6 - A PSA foi preparada de acordo com o procedimento para PSA-5 exceto que 0,3 parte de IOTG foi usado, e a energia total foi cerca de 1778 mJ por centímetro quadrado. O polímero resultante teve um M_w de cerca de $8,86 \times 10^4$ e um M_n de cerca de $5,72 \times 10^4$.

A PSA-7 - A PSA foi preparada de acordo com o procedimento para PSA-3 exceto que 80 partes de 2-EHA e 20 partes de AA foram usadas e a energia total usada foi 1778 mJ por centímetro quadrado. O polímero resultante teve um M_w de cerca de $3,94 \times 10^4$ e um M_n de cerca de $2,54 \times 10^4$.

- 5 A PSA-8 - A PSA foi preparada de acordo com o procedimento para PSA 5 exceto que 90 parte de 2-EHA, 10 parte de AA, e 0,03 parte de IOTG foram usadas. a energia total usada foi cerca de 1530 mJ por centímetro quadrado. O polímero resultante teve um M_w de cerca de $5,75 \times 10^5$ e um M_n de cerca de $1,98 \times 10^5$.

Adesivo de Pele -1 ([Skin Adhesive] SA-1)

- 10 O adesivo de pele -1 foi preparado pela alimentação de cerca de 12,7 partes de uma borracha termoplástica (KRATON D-1340 K, um copolímero de bloco multi-braço com cerca de 9% de estireno, obtido a partir de Kraton Polymers, Inc. (Houston Tx), e produzido de acordo com a patente U.S. N° 5.393.373, o assunto da qual é por meio desta aqui incorporado em sua totalidade) de um alimentador por perda de peso K-tron™ na
15 zona 1 de uma extrusora de rosca dupla Berstorff de 40 mm tendo 10 zonas de aquecimento a 120°C. A rosca tem seções de transporte em zonas 1, 4, 8, 9 e 10, e seções de mistura nas últimas porções de zonas 2, 3, 5, 6 e 7. Outros componentes foram alimentados em zonas diferentes da extrusora usando um equipamento de alimentação e temperaturas da seguinte forma (todas as quantidades são aproximações
20 assim como são as variações em dispositivos de alimentação, velocidade, etc.):

Zona 2: 6.2 partes de plastificante 2-etil hexila difenila fosfato (SANTICIZER 141 disponível junto à Ferro Co. (Bridgeport, NJ, EUA)) - h bomba/mangueira Zenit com temperatura ajustada à temperatura ambiente.

- 25 Zona 3: 23.2 partes de um resina acentuadora de pegajosidade C-5 alifática (EXCOREZ 1310LC disponível junto à ExxonMobil química LTD. (Southampton, Hampshire, GB)) - "grid melter" /bomba de material fundido /mangueira com temperatura ajustada a 160°C.

- 30 Zona 4: 0,38 partes de pigmento negro tendo uma combinação 50/50 de negro de fumo em etileno - resina de copolímero de acetato de vinila tendo um índice de fluidez de cerca de 150 (4900 CMB disponível junto à MA Hanna Color (Suwanee, GA)) alimentado a partir de um disco mais próximo.

Zona 5: 53,1 partes de PSA-1 – 51 mm Bonnot extrusora de rosca única /bomba de material fundido /mangueira com temperatura ajustada a 150°C.

- 35 Zona 6: 3,8 partes de uma resina acentuadora de pegajosidade éster ácido rosina estabilizada (Superester W-115 disponível junto à Arakawa Chemical USA (Chicago, IL)) misturadas com 0,26 partes de pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-ter-butila-4-hidróxi fenila)propionato (antioxidante IRGANOX 1010 disponível junto à Ciba Specialty Chemical

Co.) e 0,26 partes de 2-(2-hidróxi-3,5-di-(Ter-)-amilfenil)benzotriazol (tinuvina 328 luz ultravioleta absorvente disponível junto à Ciba Special Chemicals Co.) - "grid melter"/bomba de material fundido /mangueira com temperatura ajustada a 160°C. O composto adesivo foi coletado em uma caixa forrada com agente de liberação de silicone.

5 Adesivo de Pele -2 (SA-2)

O SA-2 foi preparado de acordo com o procedimento para SA-1 exceto que 11,5 partes de borracha termoplástica (KRATON D-1340K), 20 partes de acentuador de pegajosidade ESCOREZ 1310LC, 55,6 partes de PSA-1, 6 partes de acentuador de pegajosidade Superester W-115 e 3 partes de plastificante SANTICIZER 141 foram usados.

10 Exemplo 1

A composição de núcleo de espuma foi preparada pela alimentação de 97,7 partes de PSA-3 na zona 1 da extrusora de rosca dupla Berstorff 40 mm tendo seções transportadoras nas zonas 1, 4, 8 e 9, e seções de mistura nas últimas porções das zonas 2, 3, 5 e 6. A extrusora tem 10 zonas aquecidas, cada uma ajustada a 120°C. O PSA-2 foi alimentado a partir do aparelho extrusor de rosca única de 51 mm (Bonnot) tendo uma bomba para material fundido e mangueiras com temperaturas ajustadas para 121°C/150°C/150°C respectivamente. Um alimentador K-tron™ T20 foi usado para adicionar 2,3 partes de microesferas expansíveis tendo uma composição de carcaça contendo acrilonitrila e metacrilonitrilo e um núcleo de isopentano (microesferas expansíveis DUALITE™ U010-185D, disponível junto à Sovereign Specialty Chemicals Inc. (Avon, OH)). As microesferas contendo núcleo composto foram alimentadas através uma bomba e mangueira de material fundido, cada ajustada a cerca de 150°C, para a porta central de uma matriz tipo pá de hélice ajustável Cloeren três camadas de 25,4 cm (10 polegadas) de largura com um tubulação em forma de buraco de fechadura ajustada a uma temperatura de 192°C. A taxa de alimentação das microesferas foi ajustada para alcançar uma densidade alvo particular.

A fita de espuma foi preparada pela alimentação de SA-1 (adesivo de pele -1) a uma taxa de cerca de 2,63 kg/hora para a porta da camada externa da matriz Cloeren de 3-camadas a partir da extrusora de rosca única de 51 mm (Bonnot) com uma bomba e mangueira de material fundido ajustada à temperatura de 150°C. A matriz de pá foi ajustada para distribuir a pele de forma aproximadamente igual para ambos os lados da matriz de bocal. A composição de núcleo de espuma foi alimentada para a camada central a cerca de 11,35 kg/hora. Ao sair da matriz, as camadas coextrudadas foram moldadas em um cilindro de fundição de revestimento removível de silicone tendo um diâmetro de 46 cm (18 polegadas) e operado a uma velocidade de superfície de cerca de 1,37 metros/minuto. 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 revestido com silicone

com uma espessura de 0,117 mm que foi transportada na mesma velocidade do cilindro de fundição para as extremidade da linha transportadora da manta onde esta foi cortada em comprimentos de aproximadamente 1,25 metros. Outra lâmina da mesma tira removível foi laminada mão para cada lâmina usando um cilindro de borracha manualmente para expulsar ar aprisionado, e as lâminas foram empilhadas. A fita de espuma resultante tem uma espessura total de cerca de 1,14 mm como medido com um calibre digital e uma densidade de cerca de 0,61 gramas por centímetro cúbico (g/cc). As camadas adesivas de pele em cada lado do núcleo tem uma espessura de 0,076 mm (0,003 polegada) e uma densidade de cerca de 0,98 g/cc, e o núcleo tem uma espessura de cerca de 0,99 mm (0,039 polegada) e uma densidade de cerca de 0,98 g/cc. Cada tira tem uma espessura de 0,117 mm (0,0046 polegada) e uma densidade de 0,99 g/cc.

A fita foi irradiada com radiação por feixe de elétrons a uma tensão de aceleração de 300 KeV e uma dose de 10 megarads de um lado da fita. Um gráfico de dose versus espessura da fita é mostrado na figura 4. A radiação não foi suficiente para a reticulação da fita em um lado da fita oposto ao feixe eletrônico.

A amostra foi virada e passada uma segunda vez através do aparelho de feixe eletrônico na mesma tensão de aceleração e dose. O gráfico resultante é mostrado na figura 5. O efeito aditivo da radiação no meio da fita foi maior que em qualquer superfície, então o gráfico resultante foi uma curva convexa.

A tensão de aceleração foi abaixada para 230 KeV e a segunda amostra do fita foi passada através do aparelho duas vezes. O efeito aditivo da radiação no meio da fita foi menor que em qualquer superfície, então o gráfico resultante tem um perfil côncavo para cima com um mínimo dentro da terceira porção central da seção transversal da fita conforme mostrado na figura 6. O mínimo, ou seja, o MCCC (Minimum Calculated Core Cure - núcleo de cura calculado mínimo), foi correlacionado à resistência a cisalhamento e ao relaxamento de estresse da amostra.

Mais cinco amostras da mesma construção de fita foram tratadas com diferentes tensão de aceleração e dose conforme mostrado na tabela 1. O relaxamento de estresse e resistência a cisalhamento estática foram medidos em cada condição de processo e a cura de feixe eletrônico mínima na seção transversal foi calculada de acordo com o procedimento para determinar MCCC. A cura média para todas as espessuras de fita foi também calculada. O produto da cura de núcleo mínima e a cura de núcleo média (produto) foram calculados. Este produto parece fornecer uma melhor resolução dos dados que somente o valor de cura mínimo sozinho. O valor de relaxamento de estresse foi representado graficamente versus os valores MCCC para cada dose conforme mostrado na figura 7. O relaxamento de estresse foi também representado graficamente versus os produtos do núcleo de cura calculado médio (ACCC) e o núcleo de cura

calculado mínimo (MCCC) conforme mostrado na figura 8.

O código Monte Carlo foi usado para ajudar a seleção da tensão de aceleração e dose para cada amostra. Este exemplo ilustra um método exemplificador da presente descrição sendo que o núcleo de cura calculado mínimo é usado para ajustar o nível de tratamento para satisfazer as exigências de desempenho de uma particular composição de fita (adesivos de tira, núcleo, pele) e densidade.

Exemplos 2 a 8

As fitas de espuma foram preparadas de acordo com os procedimentos descrito a seguir. Entre duas e cinco amostras de cada construção de fita forma expostas a diferentes tensões de aceleração de feixes de elétrons em KeV e doses em MRads como indicado pela letra após o número do exemplo mostrado na tabela 1. Cada amostra foi exposta em duas passagens através do aparelho de modo que ambos lados da fita foram irradiados. Um perfil dose/profundidade do feixe eletrônico foi calibrado para cada amostra curada de acordo com os procedimentos descritos acima. O núcleo de cura calculado mínimo (MCCC) em megarads foi determinado bem como o núcleo de cura calculado médio (ACCC) em megarads e o produto de MCCC e ACCC. A amostra representativa da fita curada correspondendo a cada tensão de aceleração e dose teve medida a espessura e densidade, e foi testada para resistência a cisalhamento (SS) e razão de relaxamento de estresse (SRR). Os resultados são mostrados na Tabela 1. O relaxamento de estresse foi representado graficamente como uma função do núcleo de cura calculado mínimo como mostrado na figura 7. A razão de relaxamento de estresse (SRR) foi também representada graficamente como uma função do produto da cura média (produto) e a cura mínima como mostrados na figura 8.

Os dados mostram como as características de relaxamento de estresse de fitas tendo composições variadas podem ser controladas pela seleção de dose e tensão de aceleração adequados em um aparelho de feixe de elétrons para fornecer as propriedades desejadas da fita adesiva. As condições do feixe eletrônico foram selecionados para fornecer características de resistência a cisalhamento e de relaxamento de estresse desejadas de modo que a abertura de processo pode ser estabelecida para produzir fitas de uma dada composição, espessura e densidade.

Exemplo 2

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 1 exceto pelo seguinte. A composição de espuma foi preparada pela alimentação de 84 partes de PSA-2 a partir da extrusora de rosca única para a extrusora de rosca dupla. A extrusora de rosca única similar com temperaturas ajustadas a 100°C/100°C/120°C foi usada para alimentar 13,7 partes de PSA-3 na zona 2 da extrusora de rosca dupla. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,25 m/min. A fita de espuma resultante teve uma

espessura total de cerca de 1,1 mm, e uma densidade de cerca de 0,606 g/cc.

Exemplo 3

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 2 exceto que a extrusora de rosca única foi usada para alimentar 13,7 partes de PSA-4 na zona 2 da extrusora de rosca dupla. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,22 m/min. A fita de espuma resultante teve uma espessura total de cerca de 1,16 mm, e uma densidade de cerca de 0,623 g/cc.

Exemplo 4

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 2 exceto que as temperaturas do aparelho extrusor de rosca simples foram ajustadas a 93°C/107°C/120°C, e cerca de 13,7 partes de PSA-5 foram alimentadas na zona 2 da extrusora de rosca dupla. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,4 m/min. A fita de espuma resultante teve uma espessura total de cerca de 1,09 mm, e uma densidade de cerca de 0,623 g/cc.

Exemplo 5

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 4 exceto que cerca de 13,7 partes de PSA-6 foram alimentados na zona 2 da extrusora de rosca dupla. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,5 m/min. A fita de espuma resultante teve uma espessura total de cerca de 1,13 mm, e uma densidade de cerca de 0,637 g/cc.

Exemplo 6

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 4 exceto que cerca de 13,7 partes de PSA-7 foram alimentados na zona 2 da extrusora de rosca dupla. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,58 m/min. A fita de espuma resultante teve uma espessura total de cerca de 1,19 mm, e uma densidade de cerca de 0,635 g/cc.

Exemplo 7

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 2 exceto que cerca de 83,2 partes de PSA-2 foram alimentados na zona 1 da extrusora de rosca dupla, cerca de 13,5 partes de PSA-5 foram alimentadas na zona 2, e cerca de 3,3 partes de microesferas expansíveis foram adicionadas para zona 8. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,6 m/min. A fita de espuma resultante teve uma espessura total de cerca de 1,10 mm, e uma densidade de cerca de 0,55 g/cc.

Exemplo 8

A fita de espuma foi preparada de acordo com o procedimento do exemplo 4 exceto que cerca de 83,1 partes de PSA-8 foram alimentadas na zona 1 da extrusora de rosca dupla, 15 partes de PSA-5 foram alimentadas na zona 2, e 1,9 partes de

microesferas expansíveis foram adicionados para a zona 8. A velocidade do cilindro de fundição foi cerca de 1,3 m/min. A fita de espuma resultante teve uma espessura total de cerca de 1,14 mm, e uma densidade de cerca de 0,65 g/cc.

Tabela 1 – Resultados dos teste								
Ex	Dose de tensão Kev-Mrad	Cisalhamento estático	SRR	Espessura mm	Densidade g/cc	MCCC Mrad	ACCC Mrad	Produto Mrad
1A	238 - 9	Falha	0,0906	44,8	0,6165	1,5	7,3	10,95
1B	240 - 10	Passa	0,1375	44,58	0,6065	2,5	8,3	20,75
1C	245 - 11	Passa	0,2073	44,77	0,6105	3,7	9,47	35,039
1D	250 - 11	Passa	0,265	44,8	0,61	5,3	9,86	52,258
1E	277 - 11	Passa	0,4046	45,7	0,6152	11	11,705	128,755
2A	238 - 9	Falha	0,0364	45,75	0,6052	1,7	7,336	12,4712
2B	240 - 10	Falha	0,0752	44,75	0,6046	2,5	8,3	20,75
2C	245 - 11	Falha	0,0961	46,5	0,604	3,6	9,443	33,9948
2D	260 - 11	Passa	0,2509	47,9	0,6089	6,5	10,38	67,47
2E	277 - 11	Passa	0,3444	47,75	0,6033	10,5	11,58	121,59
3A	238 - 9	Falha	0,0335	45,08	0,6213	1,6	7,309	11,6944
3B	240 - 10	Falha	0,0541	45,25	0,6213	2,1	8,242	17,3082
3C	245 - 11	Falha	0,119	45,48	0,6189	3,5	9,436	33,026
3D	260 - 11	Passa	0,2454	46,52	0,625	6,5	10,392	67,548
3E	277 - 11	Passa	0,3329	46,5	0,6264	10,3	11,524	118,6972
4A	238 - 9	Falha	0,0500	41,52	0,62	2,5	7,42	18,55
4B	240 - 10	Falha	0,0530	44,08	0,626	2,1	8,19	17,199
4C	250 - 11	Passa	0,1300	44,1	0,626	4,9	9,84	48,216
4D	264 - 11	Passa	0,18434	42,5	0,623	9	11	99
4E	277 - 11	Passa	0,23313	42,72	0,62	11,8	11,93	140,774
5A	238 - 9	Falha	0,0293	44,55	0,6384	1,1	7,18	7,898
5B	240 - 10	Falha	0,0468	44,65	0,6372	1,7	8,11	13,787
5C	258 - 10	Passa	0,15143	44,5	0,633	5,8	9,33	54,114
5D	273 - 10	Passa	0,20871	44,1	0,6385	8,69	10,31	89,5939
5E	277 - 11	Passa	0,2599	44,45	0,6317	10,7	11,6	124,12
6a	240 - 10	Falha	0,0322	47,27	0,6411	0,8	7,95	6,36
6b	258 - 10	Falha	0,08763	46,8	0,635	4,5	9,16	41,22
6c	273 - 10	Passa	0,17505	44,05	0,6385	8,9	10,31	91,759
6d	277 - 11	Passa	0,1767	47,07	0,6355	9,3	11,26	104,718
7A	228 - 9	Falha	0,11017	37	0,5408	4,1	7,6	31,16
7B	236 - 10	Passa	0,16567	35,9	0,5297	7,4	9,3	68,82
8A	250 - 9	Passa	0,10156	45,05	0,6615	2,7	7,77	20,979
8B	260 - 9	Passa	0,11692	44,55	0,6625	4,8	8,36	40,128

Tabela 1 – Resultados dos teste								
Ex	Dose de tensão Kev-Mrad	Cisalhamento estático	SRR	Espessura mm	Densidade g/cc	MCCC Mrad	ACCC Mrad	Produto Mrad
8C	278 - 8,5	Passa	0,13335	45,5	0,6320	8	8,9	71,2

Enquanto a relatório descritivo foi descrito em detalhes, em relação a modalidades específicas aqui descritas, será apreciado que aqueles versados na técnica, após alcançar um entendimento do que foi anteriormente mencionado, podem facilmente conceber alterações para, variações de, e equivalentes a essas modalidades.

- 5 Conseqüentemente, o escopo da presente invenção deve ser avaliado conforme como reivindicações anexas e quaisquer equivalentes aqui citados.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende uma mistura de:

5 (i) um primeiro copolímero de acrílico obtido a partir da polimerização de um ou mais monômeros A e um ou mais monômeros B, em que o primeiro copolímero de acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , na faixa de cerca de 150.000 a cerca de 600.000; e

10 (ii) um segundo copolímero de acrílico obtido a partir da polimerização de um ou mais monômeros C e um ou mais monômeros D, em que o segundo copolímero de acrílico tem um peso molecular médio numérico, M_n , na faixa de cerca de 10.000 a cerca de 70.000;

em que os monômeros B e os monômeros D têm pelo menos um grupo reativo que é capaz de se ligar ao hidrogênio; o segundo copolímero de acrílico compreende mais que cerca de 10 partes totais em peso dos monômeros D com base no peso total do segundo copolímero de acrílico; e as partes totais em peso dos monômeros D no segundo copolímero
15 de acrílico são maiores que as partes totais em peso dos monômeros B no primeiro copolímero de acrílico.

2. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o primeiro copolímero de acrílico está presente em uma quantidade na faixa de cerca de 75 a cerca de 98 partes em peso, e o segundo copolímero de acrílico está presente
20 em uma quantidade na faixa de cerca de 25 a cerca de 2 partes em peso, com base no peso total do primeiro copolímero de acrílico e do segundo copolímero de acrílico.

3. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o primeiro copolímero de acrílico compreende de cerca de 2 a cerca de 10 partes totais em peso de monômeros B com base no peso total do primeiro copolímero de acrílico, e o
25 segundo copolímero de acrílico compreende de cerca de 10 a cerca de 25 partes totais em peso de monômeros D, com base no peso total do segundo copolímero de acrílico.

4. Artigo adesivo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende uma camada da composição adesiva conforme definida na reivindicação 1, em que a composição adesiva foi curada.

30 5. Artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição adesiva tem uma razão de relaxamento de estresse $G(300)/G(0,1)$ de cerca de 0,10 a cerca de 0,30, conforme medida por um teste de relaxamento de estresse a 70°C após a exposição à radiação por feixe de elétrons.

35 6. Artigo adesivo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a camada da composição adesiva é uma camada de espuma.

7. Método de fabricação de um artigo adesivo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

extrusão da composição adesiva, conforme definida na reivindicação 1; e
exposição do extrudado a uma quantidade de radiação de modo a obter um grau de
reticulação controlado entre o primeiro copolímero de acrílico e o segundo copolímero de
acrílico.

5 8. Método de fabricação de um artigo adesivo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que
compreende:

 fornecer um aparelho gerador de feixe de elétrons tendo um primeiro controle
para uma tensão de aceleração e um segundo controle para uma dose;

 fornecer um material para ser curado tendo uma composição, uma espessura, e
10 uma densidade;

 determinar uma ou mais propriedades desejadas capazes de serem obtidas a
partir de uma quantidade controlada de reticulação usando um aparelho gerador de feixe
de elétrons; e

 usar um valor calculado mínimo de cura de núcleo do material com base nas curvas
15 de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho gerador de feixe de elétrons e para
o material a ser curado, reticulação do material a uma tensão e dose que resultam nas
propriedades desejadas.

 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que
compreende adicionalmente:

20 preparar as curvas de calibração de perfil dose-profundidade para o aparelho
gerador de feixe de elétrons e para o material a ser curado com base na composição,
espessura e densidade do material; e

 determinar um valor calculado mínimo de cura de núcleo com base nas curvas de
calibração de perfil dose-profundidade;

25 em que uma ou mais das propriedades desejadas compreendem relaxamento de
estresse, resistência a cisalhamento ou uma combinação dos mesmos.

 10. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que
o material compreende uma mistura de:

 (i) um primeiro copolímero de acrílico obtido a partir da polimerização de um ou
30 mais monômeros A e um ou mais monômeros B, em que o primeiro copolímero de acrílico
tem um peso molecular médio numérico, M_n , na faixa de cerca de 150.000 a cerca de
600.000; e

 (ii) um segundo copolímero de acrílico obtido a partir da polimerização de um ou
mais monômeros C e um ou mais monômeros D, em que o segundo copolímero de acrílico
35 tem um peso molecular médio numérico, M_n , na faixa de cerca de 10.000 a cerca de
70.000;

 em que os monômeros B e os monômeros D têm pelo menos um grupo reativo que

é capaz de se ligar ao hidrogênio; o segundo copolímero de acrílico compreende mais que cerca de 10 partes totais em peso dos monômeros D com base no peso total do segundo copolímero de acrílico; e as partes totais em peso dos monômeros D no segundo copolímero de acrílico são maiores que as partes totais em peso dos monômeros B no primeiro

5 copolímero de acrílico.

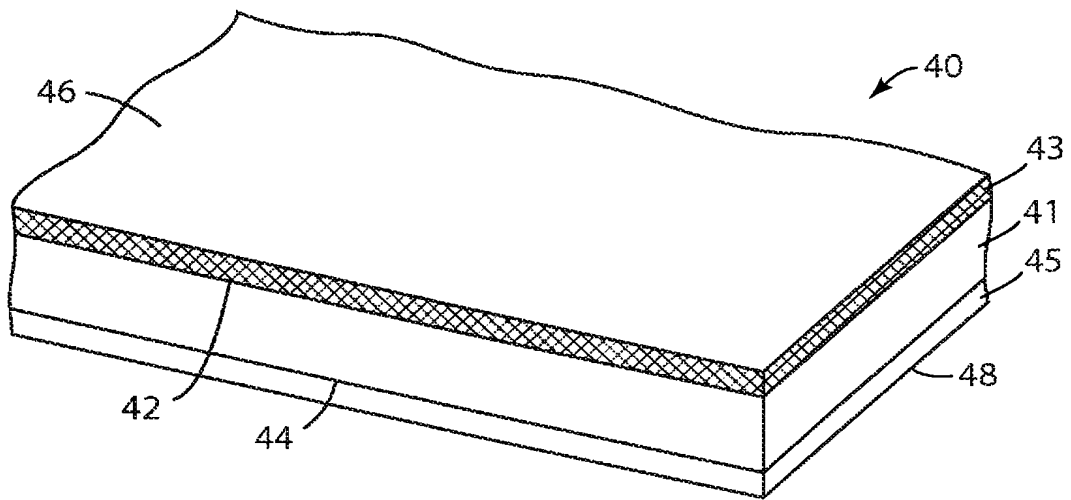


Fig. 1

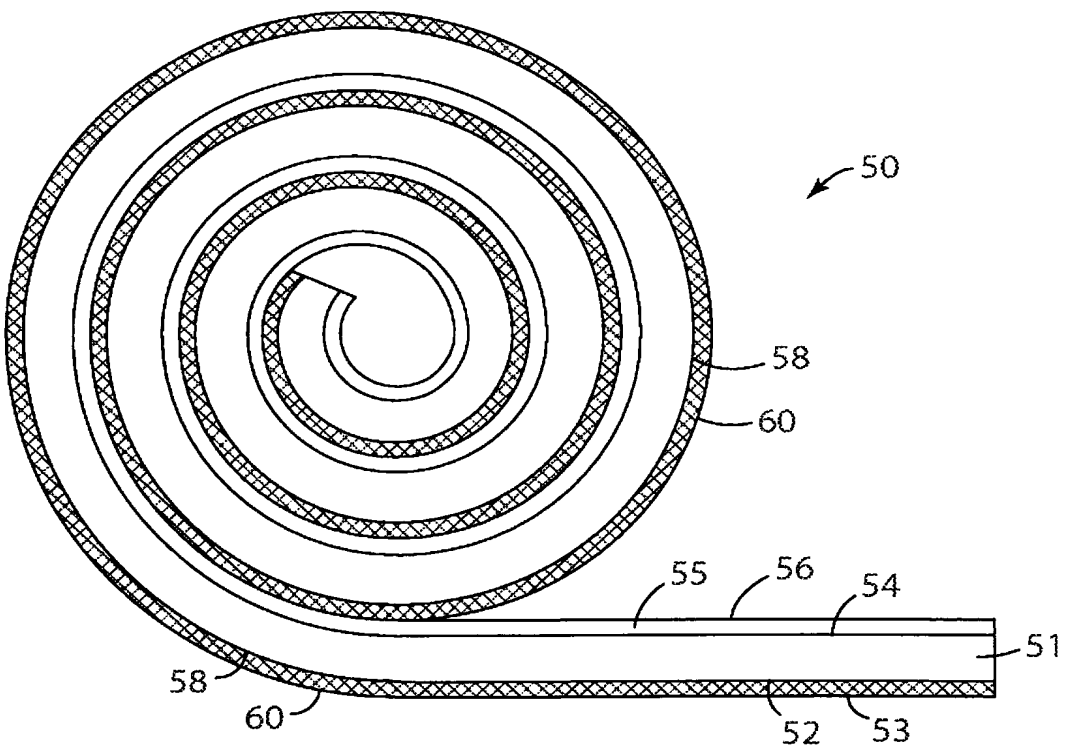


Fig. 2

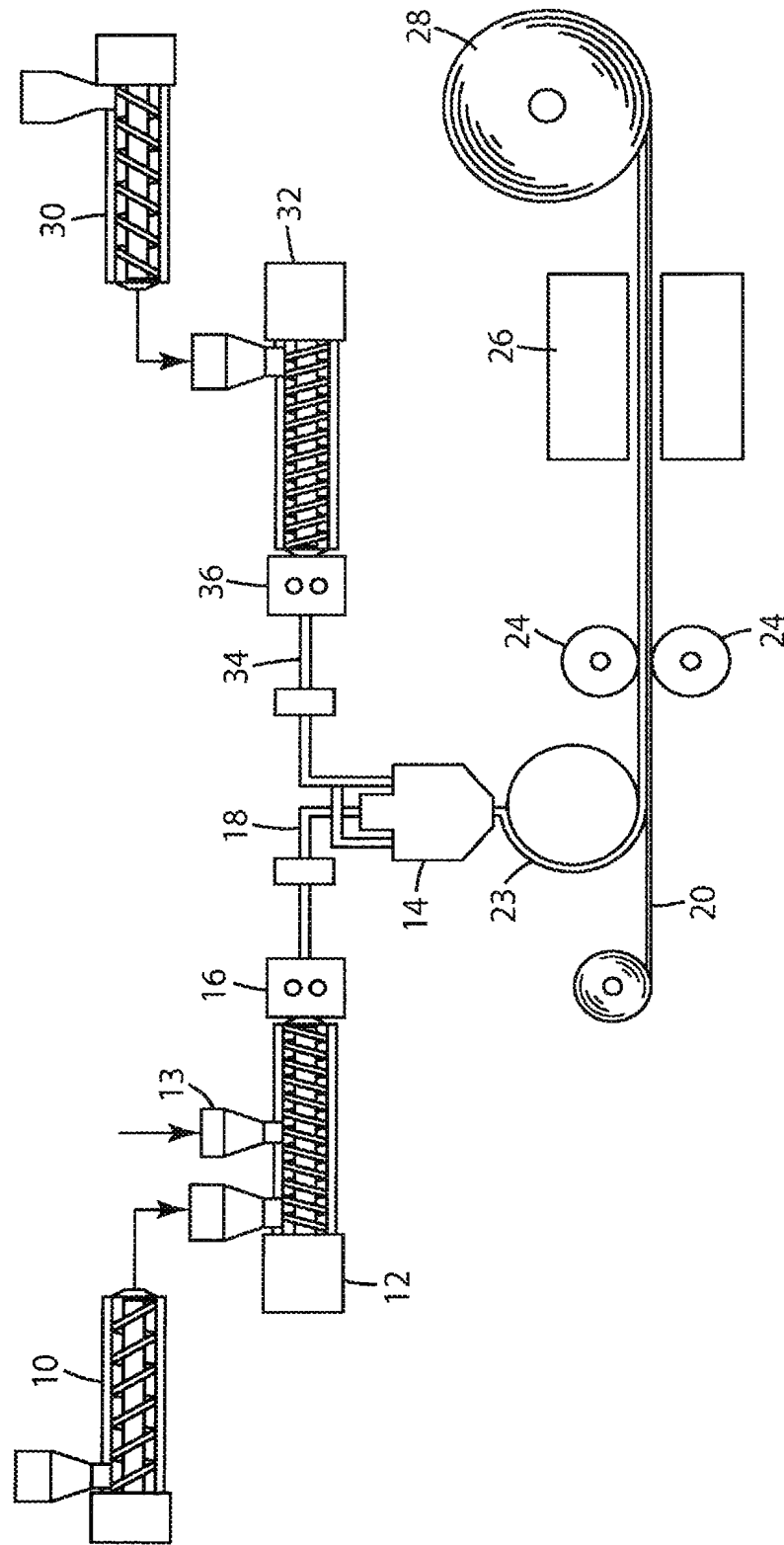
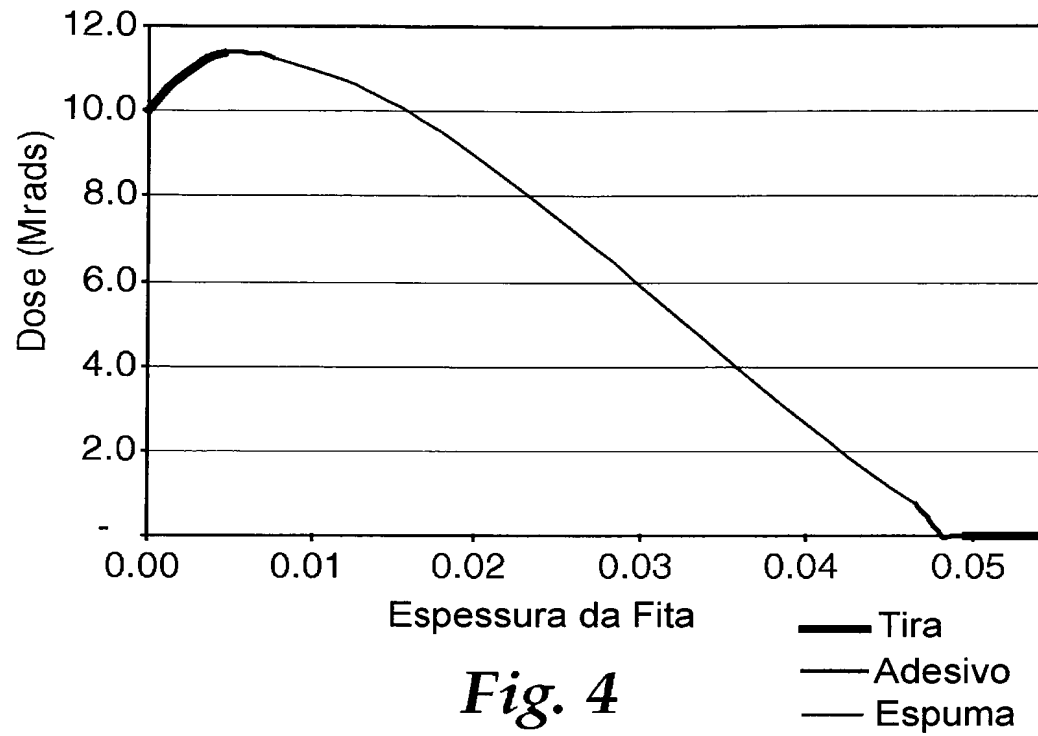
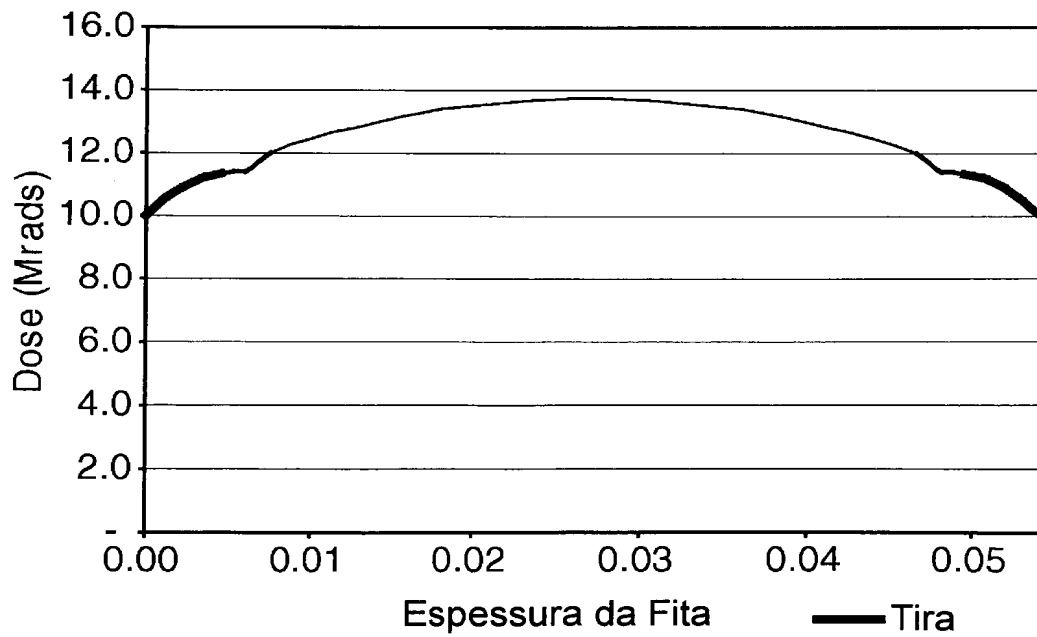
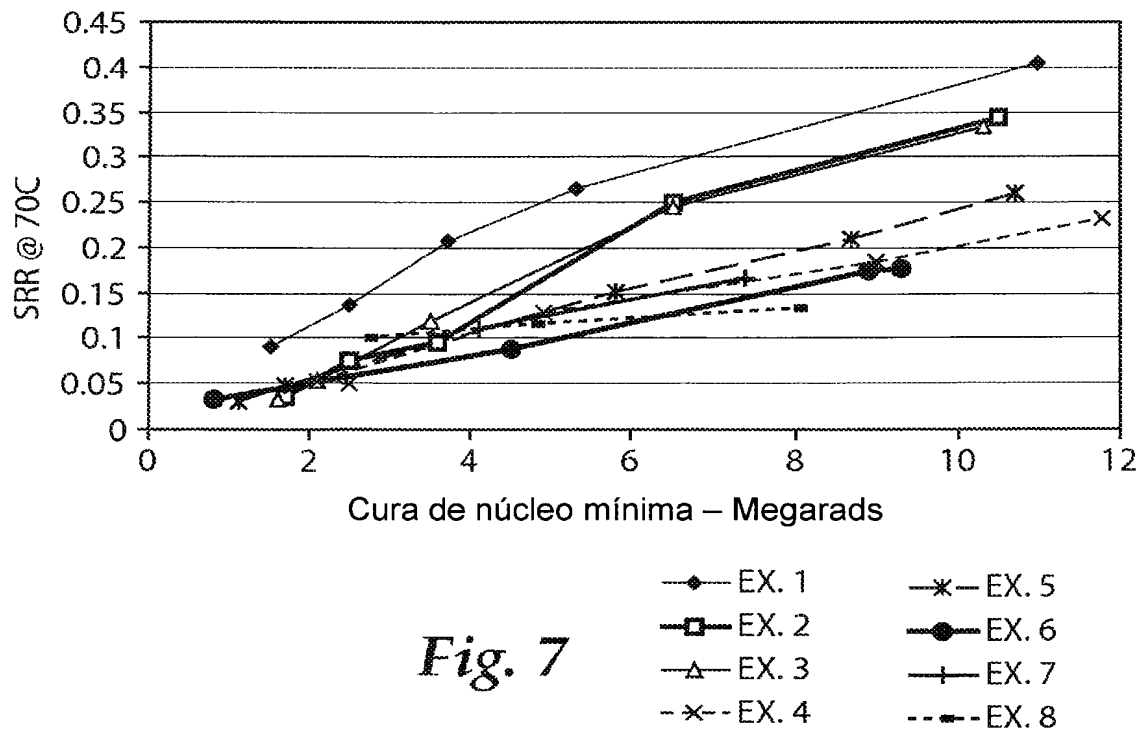
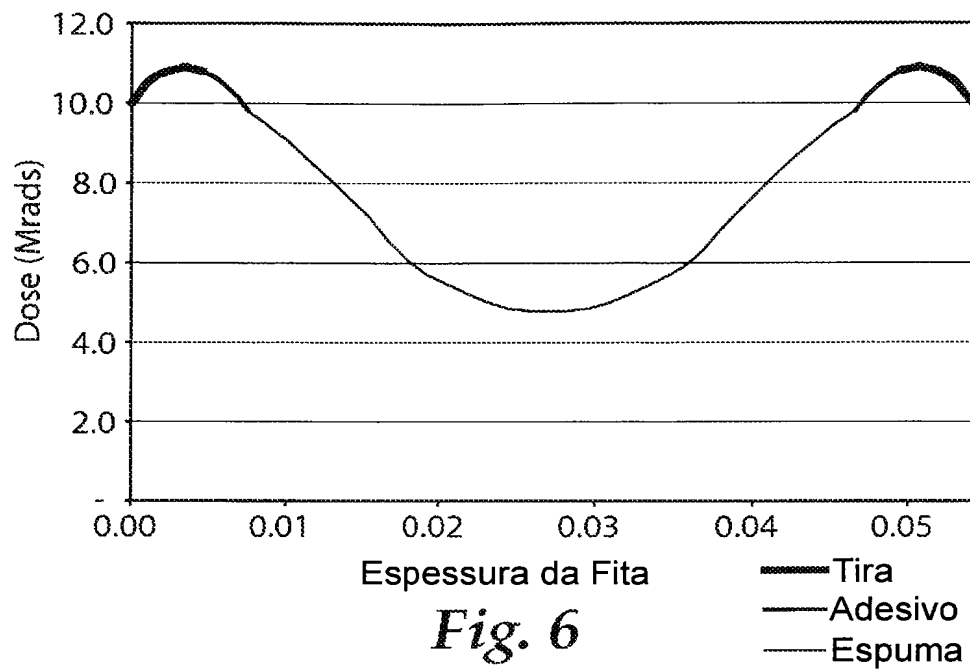
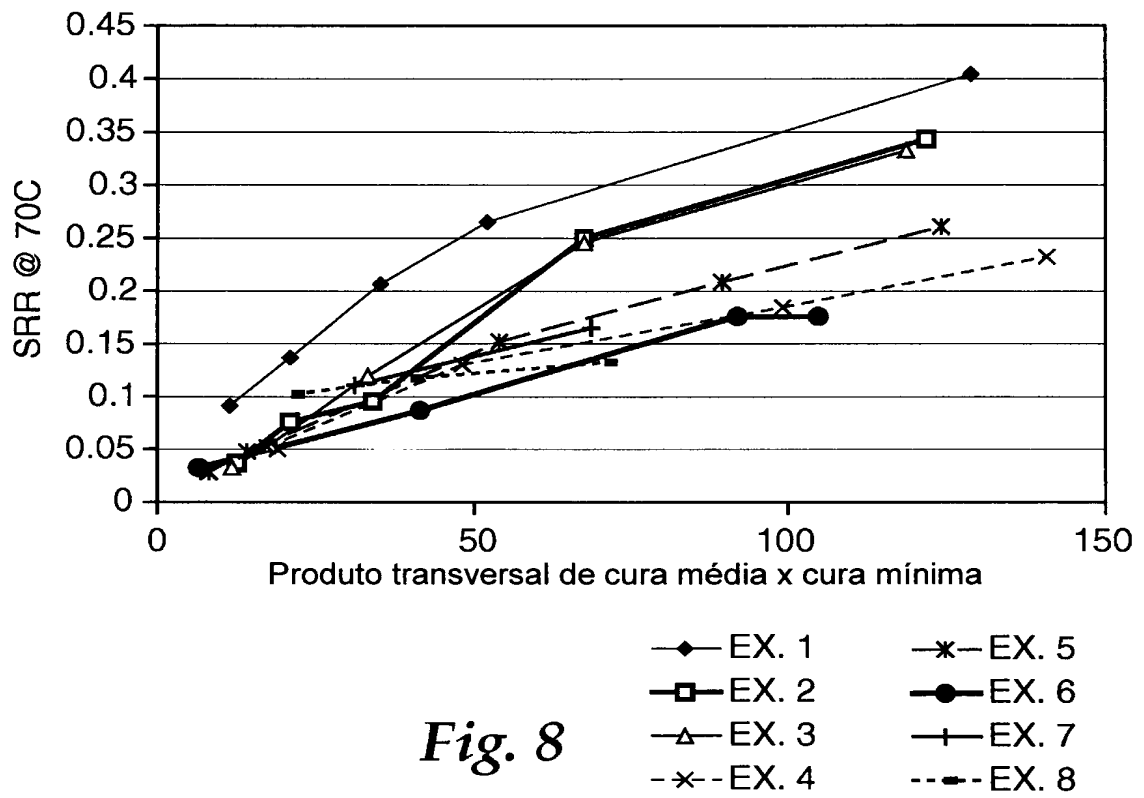


Fig. 3

*Fig. 4**Fig. 5*





RESUMO

"MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE COMPOSIÇÕES ADESIVAS E DE ARTIGOS ADESIVOS"

A presente invenção refere-se a composições adesivas que compreendem um copolímero de acrílico de alto peso molecular e um copolímero de acrílico de baixo peso molecular. Artigos adesivos e métodos de preparo de composições adesivas e de artigos adesivos são também descritos.