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

(11) BR 112014013706-4 B1

(22) Data do Depósito: 05/12/2012

(45) Data de Concessão: 30/11/2021

(54) Título: CONSTRUÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR UMA CONSTRUÇÃO OU COMPOSIÇÃO SENSÍVEL À PRESSÃO

(51) Int.Cl.: C09J 163/00; C09J 191/00; C09J 7/00.

(30) Prioridade Unionista: 07/12/2011 US 61/568,099.

(73) Titular(es): STATE OF OREGON ACTING BY AND THROUGH THE STATE BOARD OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF OREGON STATE UNIVERSITY.

(72) Inventor(es): KAICHANG LI; ANLONG LI.

(86) Pedido PCT: PCT US2012067976 de 05/12/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/086014 de 13/06/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/06/2014

(57) Resumo: CONSTRUÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR UM A CONSTRUÇÃO OU COMPOSIÇÃO SENSÍVEL À PRESSÃO Uma modalidade é uma construção de adesivo sensível à pressão compreendendo: (a) um substrato de suporte (b) uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato que inclui um produto feito de (i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado (ii) um ácido dímero, um ácido trímero, um ácido graxo polimerizado, ou um anidrido dos mesmos, ou uma mistura dos mesmos. Outra modalidade é uma construção de adesivo sensível à pressão compreendendo: (A) um substrato de suporte (B) uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato que inclui um produto feito de (i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado (ii) um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia ou ramificado com pelo menos duas das ramificações do pré-polímero ou oligômero e as extremidades da cadeia capeadas com um grupo ácido carboxílico, em que o pré-polímero ou oligômero capeado é feito de (a) um ácido dibásico reagido com (b) um glicidil ou um composto epoxidado tendo pelo menos dois grupos epóxi, um diol ou poliol, uma diamina, ou uma (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CONSTRUÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO E PROCESSO PARA PRODUZIR UMA CONSTRUÇÃO OU COMPOSIÇÃO SENSÍVEL À PRESSÃO".**

ANTECEDENTES

[001] Um adesivo sensível à pressão (PSA) (também conhecido como "autoadesivo" ou "adesivo autoaderente") é um adesivo não reativo que forma uma ligação à temperatura ambiente com uma variedade de superfícies diferentes quando se aplica uma leve pressão. Não são necessários solventes, calor ou radiação para ativar o adesivo. Ele encontra amplas aplicações de fitas e/ou laminados sensíveis à pressão, rótulos em geral, blocos de notas, estofamento de automóveis, embalagens, utensílios médicos, e uma ampla variedade de outros produtos.

[002] Hoje em dia, a maioria dos PSAs comercialmente disponíveis são derivados de formulações à base de borracha, acrílico, acrílico modificado, e silicone, que são feitas predominantemente a partir de polímeros à base de petroquímicos. Dado que petróleo e gás natural são fontes não renováveis esgotáveis com abastecimento naturalmente limitado e custos crescentes, é desejável oferecer composições de PSA que possam ser feitas a partir de materiais naturais renováveis. Além disso, é altamente desejável que a produção e o uso de PSA não gerem poluição ambiental.

Os óleos vegetais constituem um dos materiais renováveis mais abundantes. Aproximadamente $9,07 \times 10^6$ toneladas (20 bilhões de libras) são produzidos anualmente nos Estados Unidos. No momento, menos de $27,21 \times 10^4$ toneladas (600 milhões de libras) de óleo de soja são usados em aplicações industriais. Portanto, há bastante óleo

de soja disponível para novos usos industriais.

[005] Óleo vegetal é principalmente uma mistura de triglicerídeos com composição variável de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia longa dependendo da planta, da cultura, e das condições de crescimento. As ligações duplas nos ácidos graxos insaturados podem ser convertidas em porções oxirano mais reativas (os grupos funcionais epóxi) por reações apropriadas. Óleos vegetais epoxidados (EVOs) tais como óleo de soja epoxidado (ESO) encontram-se comercialmente disponíveis e são amplamente usados em borrachas, plásticos, resinas, revestimentos, e vários compósitos termofixos.

[006] O uso de óleos vegetais como materiais de partida para fazer PSAs apresenta numerosas vantagens tais como custo baixo, baixa toxicidade, biodegradabilidade inerente, e pureza bastante elevada. Três abordagens gerais para fazer PSAs a partir de óleos vegetais já foram divulgadas (vide o documento WO 2008/144703). Na primeira abordagem, grupos funcionais polimerizáveis por radicais livres tais como grupos acrilato ou metacrilato são primeiro introduzidos em ácidos graxos, ésteres graxos ou óleos vegetais e então polimerizados via um método de polimerização por radicais livres tal como radiação ultravioleta para formar PSAs. A introdução dos grupos funcionais é tipicamente efetuada através da reação entre ésteres graxos epoxidados ou óleos epoxidados e ácido acrílico/ácido metacrílico. Durante a polimerização, vários monômeros acrílicos ou metacrílicos podem ser usados para copolimerizar com ésteres graxos/ácidos graxos/óleos acrilados. Nesta abordagem, o acrilato à base de petroquímicos ainda é usado. Esta abordagem é considerada como uma extensão dos métodos tradicionais de polimerização por radicais livres para fazer PSAs à base de petroquímicos. Na segunda abordagem, ésteres graxos ou óleos vegetais são primeiro epoxidados. Os ésteres graxos epoxidados ou óleos vegetais epoxidados são então polimerizados para formar

PSAs através de polimerização por abertura de anel cationicamente catalisada dos anéis epóxi. Alguns outros compostos epóxi podem ser copolimerizados com ésteres graxos epoxidados ou óleos vegetais epoxidados para aprimorar as propriedades dos PSAs. A terceira abordagem envolve a polimerização direta das ligações duplas carbono-carbono em ácidos graxos, ésteres graxos ou óleos vegetais com outros compostos polimerizáveis por radicais livres tais como acrilato ou metacrilato. Ao contrário daquelas em óleos secantes tais como óleo de tungue, a maioria das ligações duplas carbono-carbono nos óleos vegetais não são conjugadas, tendo, portanto uma reatividade relativamente baixa durante a polimerização por radicais livres. Nesta terceira abordagem, ácidos graxos, ésteres graxos ou óleos vegetais foram modificados para formar ligações duplas conjugadas antes da polimerização por radicais livres.

SUMÁRIO

[007] A presente invenção refere-se a composições de adesivo sensível à pressão, construções de adesivo sensível à pressão, métodos para fazer composições de adesivo sensível à pressão e métodos para fazer construções de adesivo sensível à pressão.

[008] Uma modalidade divulgada neste relatório constitui uma construção de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[009] um substrato de suporte; e

[0010] uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato de suporte, onde a composição de adesivo sensível à pressão inclui um produto feito de

[0011] pelo menos um óleo vegetal epoxidado e;

[0012] um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos.

[0013] Uma modalidade adicional divulgada neste relatório consti-

tui uma construção de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[0014] um substrato de suporte; e

[0015] uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato de suporte, onde a composição de adesivo sensível à pressão inclui um produto feito de

[0016] pelo menos um óleo vegetal epoxidado e;

[0017] um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero, ou um pré-polímero ou oligômero ramificado com pelo menos duas das ramificações do pré-polímero ou oligômero e as extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero capeadas com um grupo ácido carboxílico, onde o pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico é feito de (a) um excesso de um ácido dibásico reagido com (b) um composto glicidílico ou epoxidado tendo pelo menos dois grupos epóxi, um diol ou poliol, uma diamina, ou uma combinação dos mesmos.

[0018] Uma outra modalidade divulgada neste relatório constitui uma construção de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[0019] um substrato de suporte; e

[0020] (II) uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato de suporte, onde a composição de adesivo sensível à pressão compreende um produto de condensação do tipo poliéster reticulado que inclui

[0021] um componente do tipo óleo vegetal epoxidado e;

[0022] um componente selecionado dentre:

[0023] um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos;

[0024] um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou

oligômero, ou um pré-polímero ou oligômero ramificado com pelo menos duas das ramificações do pré-polímero ou oligômero e as extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero capeadas com um grupo ácido carboxílico, onde o pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico é feito de a (a) um excesso de um ácido dibásico reagido com (b) um composto glicidílico ou epoxidado tendo pelo menos dois grupos epóxi, um diol ou poliol, uma diamina, ou uma combinação dos mesmos; ou

[0025] uma combinação de (i) e (ii).

[0026] Uma modalidade adicional divulgada neste relatório constitui um método para fazer uma construção de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[0027] reagir (i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado com (ii) um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos; e

[0028] formar sobre um substrato de suporte um adesivo sensível à pressão a partir do produto reacional resultante.

[0029] Uma outra modalidade divulgada neste relatório constitui um método para fazer uma composição de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[0030] reagir (i) um ácido dibásico com (ii) pelo menos um agente para dar um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero, ou um pré-polímero ou oligômero ramificado com pelo menos duas das extremidade da cadeia das ramificações do pré-polímero ou oligômero capeadas com um grupo ácido carboxílico; e

[0031] reagir pelo menos um óleo vegetal epoxidado com o pré-polímero capeado com ácido carboxílico ou oligômero capeado com ácido carboxílico para produzir uma composição de adesivo sensível à

pressão.

[0032] Também divulgado neste relatório encontra-se um método para fazer uma composição de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[0033] reagir (i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado com (ii) um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos para produzir uma composição de adesivo sensível à pressão, onde a quantidade do componente (ii) reagido com o óleo vegetal epoxidado varia em uma proporção molar de grupos carboxil no componente (ii) para grupos epóxi no componente (i) de 3:1 a 1:3.

[0034] Outra modalidade divulgada neste relatório constitui um método para fazer uma composição de adesivo sensível à pressão compreendendo:

[0035] reagir pelo menos um óleo vegetal epoxidado com pelo menos ou ácido ou anidrido monobásico do mesmo resultando em um óleo vegetal epoxidado modificado; e

[0036] reagir o óleo vegetal epoxidado modificado com (i) um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos, ou (ii) um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero, ou um pré-polímero ou oligômero ramificado com pelo menos duas das ramificações do pré-polímero ou oligômero e as extremidades da cadeia capeadas com um grupo ácido carboxílico, para produzir uma composição de adesivo sensível à pressão.

[0037] Também divulgado neste relatório encontra-se um método compreendendo aplicar o adesivo sensível à pressão divulgado neste relatório a um primeiro substrato e em seguida ligar de formar adesiva

o primeiro substrato com o adesivo sensível à pressão aplicado a um segundo substrato.

[0038] O acima exposto ficará mais evidente a partir da descrição detalhada a seguir, que prossegue com referência às figuras em anexo.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0039] A Fig. 1 ilustra uma combinação de extrusão reativa e calandra reativa para a preparação de construções de PSA e PSA divulgadas neste relatório.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0040] Conforme usado neste relatório, os termos no singular "um", "uma", e "o/a" incluem seus referentes plurais a menos que o contexto indique nitidamente o contrário. Também, conforme usado neste relatório, o termo "compreende" significa "inclui".

[0041] O termo "alifático" é definido como incluindo grupos alquila, alquenila, alquinial, alquila halogenado e cicloalquila como descrito acima. Um grupo "alifático inferior" é um grupo alifático ramificado ou não ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono.

[0042] O termo "alquil" refere-se a um grupo hidrocarboneto saturado ramificado ou não ramificado de 1 a 24 átomos de carbono, tal como metila, etila, *n*-propila, isopropila, *n*-butila, isobutila, *t*-butila, pentila, hexila, heptila, octila, decila, tetradecila, hexadecila, e eicosila, tetracosila, entre outros. Um grupo "alquila inferior" é um hidrocarboneto saturado ramificado ou não ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono. Grupos alquila preferidos têm 1 a 4 átomos de carbono. Os grupos alquila podem ser "alquilas substituídas" onde um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos com um substituinte tal como halogênio, cicloalquila, alcóxi, amino, hidroxila, arila, ou carboxila.

[0043] O termo "arila" refere-se a qualquer grupo aromático à base de carbono incluindo, porém sem limitação, fenila, naftila, etc. O termo

"arila" também inclui "grupo heteroarila", que é definido como um grupo aromático que tem pelo menos um heteroátomo incorporado no anel do grupo aromático. Exemplos de heteroátomos incluem, porém sem limitação, nitrogênio, oxigênio, enxofre, e fósforo. O grupo arila pode ser substituído com um ou mais grupos incluindo, porém sem limitação, alquila, alquinila, alquenila, arila, halogeneto, nitro, amino, éster, cetona, aldeído, hidróxi, ácido carboxílico, ou alcóxi, ou o grupo arila pode ser não substituído.

[0044] O termo "cicloalquila" refere-se a um anel não aromático à base de carbono composto de pelo menos três átomos de carbono. Exemplos de grupos cicloalquila incluem, porém sem limitação, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, e ciclo-hexila, entre outros. O termo "grupo heterocicloalquila" é um grupo cicloalquila já definido acima onde pelo menos um dos átomos de carbono do anel é substituído com um heteroátomo tal como, porém sem limitação, nitrogênio, oxigênio, enxofre, ou fósforo.

[0045] "Heteroalquila" significa um grupo alquila onde pelo menos um átomo de carbono do então esqueleto alquila é substituído com um heteroátomo, por exemplo, O, S ou N.

[0046] Os pré-polímeros, descritos neste relatório, podem ser misturas de produtos reacionais depois de pré-polimerização porém anteriores à polimerização (adicional) e à reação de cura. As misturas reacionais podem consistir em polímeros de um amplo espectro de pesos moleculares. Oligômeros têm um baixo grau de polimerização (peso molecular relativamente baixo). Misturas de pré-polímeros podem incluir ou consistir em oligômeros.

[0047] Também estão divulgados neste relatório novas composições de PSA à base de óleos vegetais epoxidados (EVOs), e métodos para a preparação de formulações de PSA, fitas de PSA e/ou laminados das mesmas, e outros produtos de PSA. Em geral, um EVO é rea-

gido com um ácido dímero, um ácido trímero e/ou ácido graxo polimerizado resultando em um PSA. Por exemplo, divulgados neste relatório encontram-se métodos para fazer produtos de PSA por reação de pelo menos EVO com um ácido dímero, ou primeiro pré-polimerizando um ácido dímero com pelo menos um diepóxi para produzir um polímero ou oligômero termoplástico de epóxi capeado com grupos ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia, seguido pela cura do polímero ou oligômero termoplástico de epóxi resultante com pelo menos um EVO. A estrutura química dos produtos é particularmente desenhada para satisfazer os critérios para aplicação como PSAs. Os polímeros das composições geralmente possuem temperaturas de transição de vidro T_g igual ou inferior à temperatura ambiente e têm densidade apropriada de reticulações químicas e/ou físicas, que proporcionam aos polímeros um equilíbrio entre força coesiva ("seca") suficiente, boa aderência inicial e força adesiva. Por exemplo, a T_g das composições de PSA pode variar de -100 a 50°C, de preferência de -80 a 40°C, mais preferivelmente de -50 a 30°C. Deve ser observado que a T_g dos PSAs deve ser regulada para atender as várias demandas dos produtos de PSA finais. Por exemplo, o PSA preferido para uso em rótulos de baixo descascamento terão uma T_g de -50 a -30°C. Os PSAs para uso em rótulos de geladeira terão uma T_g de -45 a -30°C. Os PSAs para uso em rótulos a serem usados em baixa temperatura terão uma T_g de -25 a -10℃. Os PSAs para uso em fitas de PSA terão uma T_g de -10 a 10℃. Os PSAs para uso em rótulos de alto descascamento terão uma T_g de 0 a 10° C. Os PSAs para uso em produtos descartáveis terão uma T_g de 10 a 30° C. A densidade de reticulação é apropriada para PSA no sentido de que a composição final tenha uma T_g apropriada que está descrita acima, força coesiva suficiente, e boa aderência inicial e força adesiva. Além disso, a densidade de reticulação da composição pode ser regulada para atender os critérios para PSAs e as

várias demanas dos produtos de PSA finais.

[0048] Certas modalidades divulgadas neste relatório possibilitam a produção direta de PSAs a partir de EVOs com um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos, ou um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia derivado da reação de um ácido dibásico com um diglicidil éter, um composto diepóxi, um diol, uma diamina, ou uma combinação dos mesmos, ou polímeros ou oligômeros ramificados ou hiper-ramificados com pelo menos duas das ramificações e extremidades da cadeia capeadas com um grupo ácido carboxílico derivado da reação de um ácido polibásico com composto glicidílico ou epoxidado tendo pelo menos dois grupos epóxi, um diol ou poliol, uma diamina, ou uma combinação dos mesmos. É desnecessária uma nova reação do produto reacional EVO/"ácido dibásico" para que este seja usado como PSAs.

[0049] Certas modalidades das composições de adesivo de PSA divulgadas neste relatório exibem adesividade ou aderência à temperatura ambiente, não têm cheiro, não são feitas com solventes orgânicos e/ou catalisadores tóxicos, consistem somente em materiais renováveis (i.e., elas não produzidas ou derivadas a partir de um combustível fóssil tal como um petroquímico ou um químico à base de carvão).

[0050] Em uma modalidade as composições de PSA incluem um produto de condensação do tipo poliéster preparado a temperaturas elevadas de pelo menos um EVO e um ácido dímero, um ácido trímero e/ou ácido graxo polimerizado resultando em um PSA, e opcionalmente pelo menos um ácido monobásico ou seu derivado do tipo anidrido.

[0051] O EVO pode ser feito a partir de um óleo vegetal por conversão de pelo menos uma parte das ligações duplas do óleo vegetal em porções oxirano mais reativas. Em modalidades particulares,

"EVO" geralmente refere-se a qualquer derivado de óleos vegetais cujas ligações duplas são totalmente ou parcialmente epoxidadas usando qualquer método, por exemplo o chamado processo de ácido perfórmico *in situ*, que é o processo mais amplamente usado na indústria. No presente contexto, "óleo vegetal" refere-se a um grupo de triglicerídeos poli-insaturados, que são compostos de três ácidos graxos conectados a uma molécula de glicerol. Tipicamente, os ácidos graxos são materiais de cadeia longa (C12 a C24 ou ainda mais longas) com múltiplas ligações duplas por cadeia. O óleo vegetal pode ser óleo de palma, óleo de oliva, óleo de canola, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de semente de colza, óleo de rícino, óleo de coco, óleo de palmiste, óleo de farelo de arroz, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de girassol, ou outros óleos vegetais poli-insaturados (tanto os existentes na natureza como os geneticamente modificados), ou misturas dos mesmos. Triglicerídeos poli-insaturados adequados que também podem ser usados como o componente "EVO" também podem incluir óleos insaturados de origem marinha, tal como óleo de savelha, sardinha e arenque. Em certas modalidades, mais de um EVO pode ser utilizado em uma única mistura se desejado. Os EVOs geralmente possuem uma funcionalidade (incluindo grupos epóxi e possivelmente grupos hidroxila dos mesmos) bem acima de dois, o que pode resultar em polímeros com densidade de reticulação bastante alta quando polimerizados com ácidos dímeros, ácidos trímeros, e/ou ácidos graxos polimerizados, e por conseguinte aumentam o módulo dos polímeros e reduzem sua utilidade como PSAs. Assim sendo, em algumas modalidades, modificações da composição são efetuadas e/ou condições reacionais são otimizadas para obter poliésteres com densidade de reticulação apropriada que são apropriados para composições de PSA. A densidade de reticulação e/ou o módulo do polímero é apropriado para PSA de tal modo que a

composição final tenha uma T_g apropriada que está descrita acima, força coesiva suficiente, e boa aderência inicial e força adesiva. Além disso, a densidade de reticulação pode ser regulada para satisfazer os critérios para PSAs e várias demandas dos produtos de PSA finais. EVOs tais como ESO e óleo de linhaça epoxidado também se encontram facilmente disponíveis em fornecedores comerciais tais como Spectrum Chemical Mfg Corp, Califórnia, e Sigma-Aldrich Corp, Missouri.

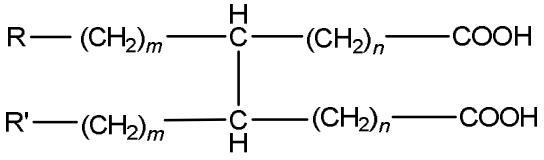
[0052] O EVO pode conter cerca de 1,5 a cerca de 6 grupos epóxi (ou ainda mais) por triglicerídeo. É preferível que o EVO contenha uma funcionalidade (índice de epóxi) de 2 a 5, mais preferivelmente 2,5 a 4,5. A funcionalidade epóxi do EVO pode ser controlada epoxidando menos que todas as ligações duplas dos óleos vegetais de partida. Ou, de acordo com modalidades particulares, os EVOs com alta funcionalidade usados nas presentes composições de PSA podem ser opcionalmente modificados reagindo com pelo menos um ácido monobásico ou seus derivados do tipo anidrido ("modificador"), para diminuir sua funcionalidade epóxi, e para reduzir a taxa e a densidade de reticulação na polimerização subsequente com ácidos dímeros, ácidos trímeros, e/ou ácidos graxos polimerizados descritos abaixo em maiores detalhes. A funcionalidade epóxi do EVO (ou EVO modificado) determina a taxa e a densidade de reticulação nas polimerizações de EVO e ácidos dímeros, ácidos trímeros, e/ou ácidos graxos polimerizados. O uso e a quantidade de um modificador e a escolha da temperatura e do tempo de polimerização também estão entre os fatores que eventualmente determinam as propriedades dos PSAs.

[0053] Em certas modalidades, o EVO (que pode ser um EVO modificado como descrito neste relatório) é reagido com um ácido dímero, um ácido trímero, e/ou um ácido graxo polimerizado. Esses compostos podem conter dois ou mais grupos funcionais ácido carboxílico por mo-

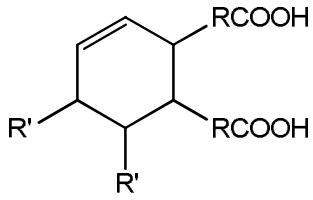
lécula, que incluem, porém sem limitação, ácidos dímeros, ácidos trímeros, ácidos graxos polimerizados (incluindo suas formas saturadas obtidas *via* hidrogenação), ou misturas dos mesmos. Ácidos dímeros, ou ácidos graxos dimerizados, são ácidos dicarboxílicos que podem ser preparados por dimerização de ácidos graxos insaturados, usualmente sobre catalisadores à base argila (por exemplo, argila montmorilonita). Da mesma forma, ácidos trímeros e ácidos graxos polimerizados são produtos correspondentes onde as moléculas resultantes consistem em três ou mais moléculas de ácido graxo, respectivamente. Embora ácidos trímeros e ácidos graxos polimerizados consistam em três e mais grupos ácido carboxílico, respectivamente, eles também podem ser considerados como sendo "ácidos dibásicos" do ponto de vista da química de policondensação. Ácidos graxos de óleo de sebo (consistindo principalmente em ácidos oleico e linoleico) e outros ácidos graxos de óleos vegetais (por exemplo, ácido erúcico, ácido linolênico), óleos ou sebo marinhos (por exemplo, sebo de alto teor oleico) podem ser materiais de partida para preparar ácidos dímeros, ácidos trímeros e ácidos graxos polimerizados ou misturas dos mesmos (vide, por exemplo, "Preparation of Meadowfoam Dimer Acids and Dimer Esters and Their Use as Lubricants" de D. A. Burg & R. Kleiman (*JAOCS*. 1991), "Fats and oils as oleochemical raw materials" de K. Hill (*Pure Appl. Chem*. 2000)). O fato de ácidos dímeros, ácidos trímeros ou ácidos graxos polimerizados poderem ser produzidos ou derivados a partir de óleo vegetal significa que a composição de PSA pode ser totalmente feita a partir de fontes renováveis.

[0054] Em certas modalidades, o ácido dímero é um dímero de um ácido graxo insaturado ou uma mistura do dímero e uma pequena quantidade (até 10 por cento em peso) de um monômero ou trímero do ácido graxo insaturado. O ácido trímero é um trímero de um ácido graxo insaturado ou uma mistura do trímero e uma pequena quantidade

(até 10 por cento em peso) de um monômero ou dímero do ácido graxo insaturado. Um ácido graxo polimerizado contém quatro ou mais resíduos ácido graxo insaturado. O ácido dímero, ácido trímero ou ácido graxo polimerizado pode ser uma mistura de ácidos graxos insaturados dimerizados, trimerizados ou polimerizados. Ácidos graxos insaturados preferíveis incluem ácidos carboxílicos tendo 12 a 24 átomos de carbono e pelo menos uma ligação insaturada por moléculas. Ácidos preferíveis tendo uma ligação insaturada incluem, por exemplo, ácido oleico, ácido elaídico e ácido cetoleico. Ácidos graxos preferíveis tendo duas ligações insaturadas incluem ácido sórbico e ácido linoleico. Ácidos graxos preferíveis tendo três ou mais ligações insaturadas incluem ácido linolênico e ácido araquidônico. O ácido dímero, ácido trímero, ou ácido graxo polimerizado pode ser parcialmente ou totalmente hidrogenado. Ácidos dímeros ilustrativos têm a estrutura:



, ou

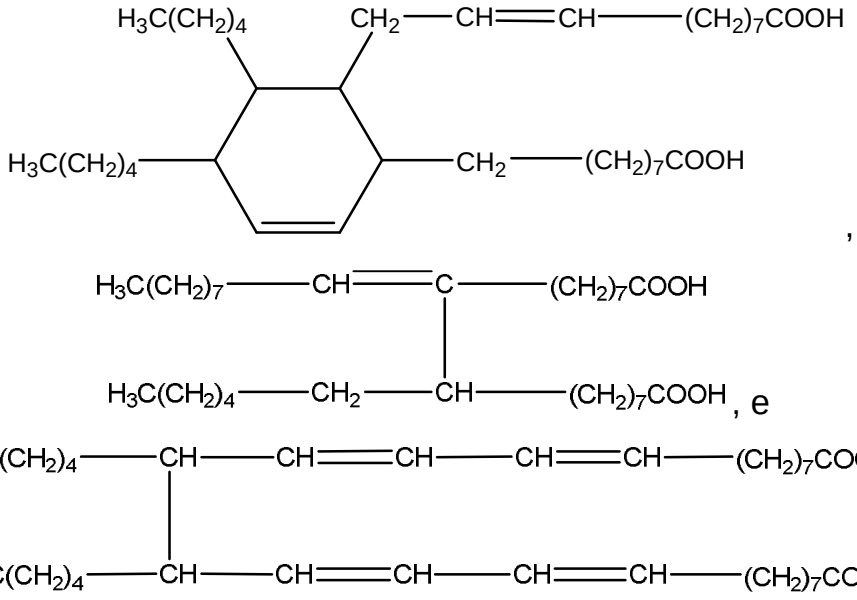


[0055] onde R e R' são grupos alquila de cadeia reta ou ramificada, saturados, insaturados ou poli-insaturados, iguais ou diferentes, tendo de 1 independentemente a 30 átomos de carbono, e n, m, n' e m' são iguais ou diferentes, variando de 0 a 20. Pode haver mais de uma reticulação C-C entre as porções ácido carboxílico monofuncional. Alternativamente, R e R' são grupos alquila de cadeia reta, saturados, insaturados ou poli-insaturados, iguais ou diferentes, tendo de 1 independentemente a 20 átomos de carbono, ou tendo de 1 independentemente a 8 átomos de carbono; n e m são iguais ou diferentes, variando

de 1 independentemente a 10, ou variando de 4 independentemente a 16. Em outras modalidades não limitativas R pode ser butila e R' pode ser octila; n pode ser 8 e m pode ser 14.

[0056] Em uma outra modalidade, o ácido dímero pode ter a definição encontrada na Patente US N° 3.287.273, aqui incorporada em sua integridade a título de referência. Tais ácidos dímeros comerciais são geralmente produzidos pela polimerização de ácidos graxos C_{18} insaturados para formar ácidos dímeros dibásicos C_{36}. Dependendo das matérias-primas usadas no processo, o ácido monomérico C_{18} pode ser ácido linoleico ou ácido oleico ou misturas dos mesmos. Os ácidos dímeros resultantes pode portanto ser os dímeros de ácido linoleico, ácido oleico ou uma mistura dos mesmos.

[0057] Ácidos dímeros ilustrativos incluem:



[0058] A estrutura dos ácidos trímeros e ácidos graxos polimerizados inclui três e mais resíduos ácido graxo insaturado. Eles podem ser produtos da reação entre ácidos graxos insaturados, ácidos dímeros dos mesmos, e/ou ácidos trímeros e ácidos graxos polimerizados dos mesmos, *via* Diels-Alder e/ou um mecanismo por radicais.

[0059] De acordo com outras modalidades, o EVO (que pode ser um EVO modificado como descrito neste relatório) é reagido com um

pré-polímero capeado com ácido carboxílico ou oligômero capeado com ácido carboxílico para produzir a PSA, onde o pré-polímero capeado com ácido carboxílico ou oligômero capeado com ácido carboxílico é derivado da reação de um excesso de um ácido dibásico com pelo menos um agente para dar um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero. O pré-polímero capeado com ácido carboxílico ou oligômero capeado com ácido carboxílico pode então funcionar como um "ácido dibásico". De preferência, o pré-polímero ou oligômero é terminado com o reagente inicial ácido dibásico monomérico de modo que o pré-polímero ou oligômero é capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia. O pré-polímero ou oligômero é um produto policondensado que é terminado com o ácido dibásico monomérico de modo que as extremidades da cadeia são uma porção do ácido dibásico (i.e., grupos ácido carboxílico). A pré-polimerização pode introduzir segmentos/blocos "duros" no polímero, e dessa forma aumentar a resistência e o módulo dos PSAs finais. Por exemplo, o produto de PSA pode ser feito por pré-polimerização inicial de um ácido dímero com pelo menos um diepóxi para produzir um polímero ou oligômero de epóxi termoplástico capeado com grupos ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia, seguido pela cura do polímero ou oligômero de epóxi termoplástico resultante com pelo menos um óleo vegetal epoxidado.

[0060] Os ácidos dibásicos usados na preparação dos PSAs podem incluir qualquer composto que contenha dois grupos funcionais ácidos carboxílicos, e derivados ou análogos do mesmo. Compostos que incluem dois átomos de hidrogênio ativos deslocáveis por moléculas mas os átomos de hidrogênio não fazem parte de uma porção ácido carboxílico também são considerados como ácidos dibásicos do ponto de vista da química de policondensação. Por exemplo, os "áto-

mos de hidrogênio ativos deslocáveis" podem fazer parte de grupos hidroxila (-OH), grupos amina (-NHR e $–NH_2$), ou grupos tiol (-SH), sulfonamidas, *etc*. Mais de um ácido dibásico pode ser utilizado em uma única mistura se desejado. Os dibásicos podem ser ácidos carboxílicos saturados alifáticos (lineares, alifáticos ou cíclicos contendo até 30 átomos de carbono, de preferência 2 a 22 átomos de carbono, por exemplo, ácido oxálico, ácido malônico, ácido itacônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brassílico, e ácido docosanodioico. Os ácidos dibásicos também podem ser ácidos aromáticos e derivados dos mesmos, incluindo, sem limitação, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico. O ácido dibásico também pode ser produzido a partir de outros derivados tais como anidridos. Exemplos específicos incluem, porém sem limitação, anidrido succínico, anidrido itacônico, e anidrido ftálico. Os ácidos dibásicos ou derivados do tipo anidrido são de preferência derivados de recursos naturais. Além dos processos tradicionais de alto consumo de energia para a produção de ácidos dibásicos, acessos alternativos a vários ácidos dibásicos a partir de fontes renováveis já foram bem documentados (vide, por exemplo, "Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification" de J. O. Metzger & U. Bornscheuer (*Appl. Microbiol. Biotechnol*. 2006)). Ácidos tribásicos ou ácidos com funcionalidade H mais alta incluem, porém sem limitação, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido etilenodiamina tetra-acético, ácido cítrico, ácidos trímeros, ácidos graxos polimerizados, *etc.* Aqueles obtidos ou derivados a partir de matérias-primas renováveis são preferidos, por exemplo, ácidos trímeros, ácidos graxos polimerizados, e ácido cítrico. Ácido cítrico é um ácido orgânico tribásico, que existe em uma variedade de frutas e vegetais, mais particularmente em frutas cítricas. Ele é uma commodity química e é consumido em todo o mundo; a produ-

ção global de ácido cítrico em 2007 foi superior a 1,6 milhão de toneladas, e a demanda mundial continua crescendo rapidamente (vide, por exemplo, "citric acid production" de M. Berovic & M. Legisa (*Biotechnol. Annu. Rev.* 2007). "Ácidos dibásicos" também incluem os ácidos dímeros, ácidos trímeros, e ácidos graxos polimerizados descritos acima.

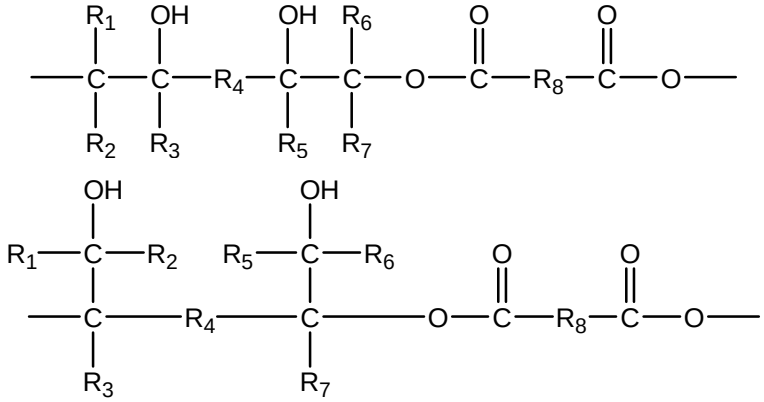
[0061] A pré-polimerização de um excesso de ácido tribásico ou ácido de funcionalidade H superior com um agente apropriado (por exemplo, diepóxidos ou poliepóxidos) pode resultar em polímeros ou oligômeros ramificados (que podem ser hiper-ramificados) solúveis e/ou termoplásticos com pelo menos duas ou todas as ramificações e extremidades da cadeia capeadas com grupos ácido carboxílico. Por exemplo, uma ramificação e uma extremidade da cadeia podem, cada uma, ser capeadas com um grupo ácido carboxílico. Em um outro exemplo, duas ou ramificações podem, cada uma, ser capeadas com um grupo ácido carboxílico. Em um outro, nenhuma ramificação mas cada extremidade da cadeia pode ser capeada com um grupo ácido carboxílico. Pela escolha cautelosa dos pares de monômeros, desenho da taxa de alimentação dos monômeros, e otimização das condições reacionais e operações, é possível obter uma rica variedade de polímeros ou oligômeros ramificados ou hiper-ramificados solúveis e/ou termoplásticos com pelo menos duas ou todas as ramificações e extremidades da cadeia capeadas com grupos ácido carboxílico. Em certas modalidades, os grupos ácido carboxílico podem estar presentes como grupos pendentes.

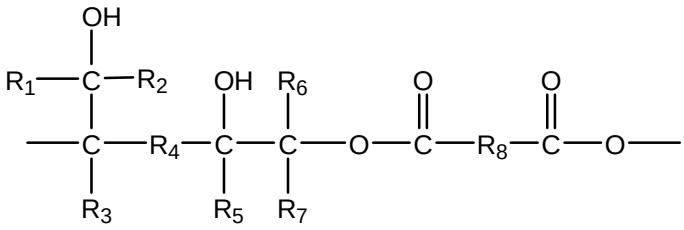
[0062] Agentes ilustrativos úteis para preparar o pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico incluem diepóxidos ou poliepóxidos tais como um composto glicidílico ou epoxidado tendo pelo menos dois grupos epóxi; um diol ou poliol; e uma diamina.

[0063] Diepóxidos ilustrativos são diglicidil éteres e compostos epoxidados tendo pelo menos dois grupos epóxi, tais como diglicidil éter

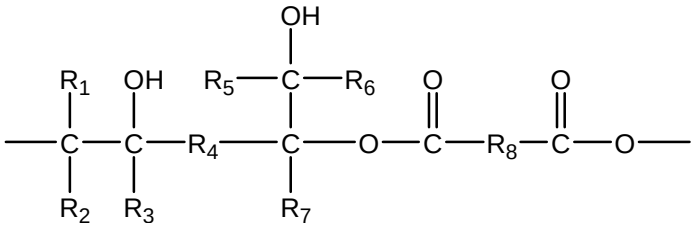
de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de propoxilato de bisfenol A, diglicidil éter de etoxilato de bisfenol A, diglicidil éter de dietileno glicol, diglicidil éter de 1,3-butanodiol, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diglicidil éter de poli(etileno glicol), diglicidil éter de poli(propileno glicol), diglicidil éter de neopentil glicol, diglicidil éter de glicerol, diglicidil 1,2,3,6-tetra-hidroftalato, diglicidil éter de 1,2-ciclo-hexanodicarboxilato, diglicidil éter de 1,4-ciclo-hexanodimetanol, diglicidil éter de resorcinol, poli(dimetilsiloxano) terminado com diglicidil éter, éster de ácido linoleico epoxidado, e óleos vegetais epoxidados com dois grupos funcionais epóxi. Além disso, os compostos a seguir também são empregados como diepóxidos do ponto de vista da química de policondensação; compostos tribásicos ou compostos com funcionalidade epóxi mais alta, por exemplo, triglicidil éter de trimetilol-propano, triglicidil éter de trimetiloletano, *N,N*-Diglicidil-4-glicidiloxianilina, triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano, tris(2,3-epoxipropil) isocianurato, óleos vegetais epoxidados, ésteres de ácidos graxos epoxidados tendo no mínimo dois grupos funcionais epóxi, como éster de ácido linolênico epoxidado, *etc*.

[0064] Unidades repetitivas ilustrativas para os pré-polímeros ou oligômeros descritos acima derivados de diepóxidos ou poliepóxidos são representadas da seguinte maneira:





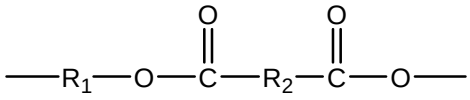
[0065] ou



[0066] onde cada um de R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, e R_8 independentemente representa hidrogênio ou um grupo alquila ou heteroalquila substituído ou não substituído.

[0067] Dióis (ou glicóis) ilustrativos incluem, porém sem limitação, etileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-butanodiol,1,2-pentanodiol, eto-hexadiol, p-mentano-3,8-diol, 2-metil-2,4-pentanodiol, *etc*. Polióis ilustrativos incluem, porém sem limitação, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, maltitol, sorbitol, xilitol, e isomalte.

[0068] Uma unidade repetitiva ilustrativa para os pré-polímeros ou oligômeros descritos acima derivados de dióis é representada da seguinte maneira:

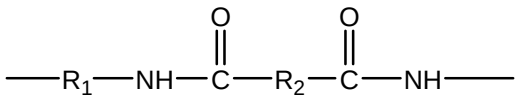


[0069] onde cada um de R_1 e R_2 independentemente representa hidrogênio ou um grupo alquila ou heteroalquila substituído ou não substituído.

[0070] Diaminas ilustrativas incluem, porém sem limitação, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, butano-1,4-diamina, pentano-1,5-diamina, hexano-1,6-diamina, 1,2-diaminopropano, difeniletilenodiamina, diaminociclo-hexano, *o*-xililenodiamina, *m*-xililenodiamina, *p*-

xililenodiamina, *o*-fenilenodiamina, *m*-fenilenodiamina, *p*-fenilenodiamina, 2,5-diaminotolueno, dimetil-4-fenilenodiamina, *N,N'*-di-2-butil-1,4-fenilenodiamina, 4,4'-diaminobifenila, 1,8-diaminonaftaleno, e outros compostos tendo dois ou mais grupos amino primário ($-NH_2$).

[0071] Uma unidade repetitiva ilustrativa para os pré-polímeros ou oligômeros descritos acima derivados de diaminas é representada da seguinte maneira:



[0072] onde, cada um de R_1 e R_2 independentemente representa hidrogênio ou um grupo homoalquila ou heteroalquila substituído ou não substituído.

[0073] O ácido monobásico que pode fazer parte das composições de PSA (por exemplo, como "modificador" em certas modalidades) pode ser qualquer um dos compostos orgânicos que contêm somente um grupo carboxila, por exemplo, ácidos livres ou derivados dos mesmos. Mais de um ácido monobásico pode ser utilizado em uma única mistura se desejado. O ácido monobácido pode ser um ácido saturado alifático (linear, ramificado ou cíclico) contendo até 36 átomos de carbono, de preferência 1 a 24 átomos de carbono, por exemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enântico, ácido caprílico, ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecílico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido beênico, ácido tricosílico, e ácido lignocérico. O ácido monobásico também pode ser ácidos aromáticos e derivados dos mesmos, tais como ácido benzoico, ácido naftaleno, e derivados dos mesmos. Conforme entendido pelos especialistas na técnica, o ácido monobásico também pode

ser produzido a partir de outros derivados tais como anidridos. Exemplos específicos incluem, porém sem limitação, anidrido acético e anidrido propiônico. O ácido monobásico é de preferência derivado de fontes naturais. Por exemplo, o ácido graxo livre pode ser obtido por hidrólise de gorduras e óleos naturais derivados de fontes vegetais ou animais. Neste contexto, misturas de ácidos graxos livres ou seus ésteres também podem ser utilizadas como materiais de partida a título de redução dos custos, embora os ácidos graxos saturados sejam preferidos.

[0074] Em modalidades particulares, além de (i) EVO, (ii) ácido dímero, ácido trímero e/ou ácido graxo polimerizado (ou pré-polímero ou oligômero derivado de ácido dibásico e capeado com ácido carboxílico), (iii) e, opcionalmente, ácido monobásico, a mistura reacional também pode conter de cerca de 0,05 a 10,0, mais particularmente 0,1 a 10,0, partes em peso de um catalisador, de preferência de cerca de 0,1 a 2 partes em peso, com base no peso dos reagentes, especialmente quando a reação é efetuada a baixas temperaturas (por exemplo, < 120°C). O catalisador pode reduzir tempo de cura da mistura reacional (por exemplo, para um tempo de cura de 1 a 6 minutos). Vários catalisadores podem ser usados para catalisar de forma eficaz a reação entre grupos ácido carboxílico ou grupos anidrido (do ácido dímero, ácido trímero e/ou ácido graxo polimerizado (ou pré-polímero ou oligômero derivado de ácido dibásico e capeado com ácido carboxílico), e grupos epóxi (do EVO). Esses catalisadores podem ser:

[0075] aminas, especialmente aminas terciárias, - exemplos incluem, porém sem limitação, trietilamina, trimetilamina, tri-*n*-pentilamina, trioctilamina, tridecilamina, tridodecilamina, trieicosilamina, docosildioctilamina, triacontildibutilamina, 2-etil-hexil di-*n*-propilamina, isopropil di-*n*-dodecilamina, isobutil di-*n*-eicosilamina, 2-metildocosil di-(2-etil-hexil) amina, triacontil di-(2-butildecil) amina, *n*-octadecil di-(*n*-

butil)amina, *n*-eicosil di-(*n*-decil)amina, *n*-triacontil *n*-dodecilmetilamina, *n*-octildimetilamina, *n*-decildietilamina

[0076] *n*-dodecildietilamina, *n*-octadecildimetilamina, *n*-eicosil dimetilamina, *n*-octila *n*-dodecilmetilamina, *n*-decil *n*-eicosiletilamina, *n*-octildimetilamina, *n*-decildimetilamina, *n*-dodecildimetilamina, *n*-tetradecildimetilamina, *n*-hexadecildimetilamina, *n*-octadecildimetilamina, *n*-eicosildimetilamina, di-(*n*-octil)metilamina, di-(*n*-decil)metilamina, di-(*n*-dodecil)metilamina, di-(*n*-tetradecil)metilamina, di-(*n*-hexadecil)metilamina, di-(*n*-octadecil)metilamina, di-(*n*-eicosil)metilamina, *n*-octil *n*-dodecilmetilamina, *n*-decil *n*-octadecilmetilamina, dimetilbenzilamina, *N*,*N*-dimetilanilina, *N*,*N*-dimetilanilina, *N*-metildifenilamina, trifenilamina, *N*-metil-*N*-dodecilanilina piridina, 2-metilpiridina, trietanolamina, *N*-metilmorfolina, *N*-metilpiperidina, *N*-etilpiperidina, *N*,*N*-dimetilpiperazina, 1-metil imidazol, 1-butilimidazol, 1,8-diazabiciclo[5,4,0]undec-7-eno, 1,5-diazabiciclo[5,4,0]undec-5-eno, 1,5-diazabiciclo[4,3,0]non-5-eno, 1,4-diazobiciclo[2,2,2]-octano, tetrametil guanidina, *N*,*N*,*N*',*N*'-tetrametil-1,8-diaminonaftaleno, 2-fenil-2-imidazolina, 2-etilimidazol, bis(2-etilhexil)amina, *etc.*;

[0077] (2) sais ou complexos metálicos, - exemplos incluem, porém sem limitação, tris(acetilacetonato) de cromo (III), 2-etil-hexanoato de cromo (III), acelerador de AFC AMC-2 (uma solução de complexo de cromo (III) adquirida na Ampac Fine Chemical LLC), hexanoato de cromo (III), octoato de cromo (III), chromium (III) estearato de cromo (III), chromium (III) naftenato de cromo (III), quelato de cromo (III) de 3,5-di-isopropilsalicilato, quelato de cromo (III) de bis(3,5-di-isopropilsalicilato)-monohidróxi, acetato de zinco, acetato de zinco di-hidratado, acetilacetonato de zinco, octoato de zinco, laurato de zinco, salicilato de zinco, glicinato de zinco, gluconato de zinco, oleoilsarcosinoato de zinco, naftenato de zinco, sal de 2-etil-hexil fosfato ácido de

zinco, sal de butil fosfato ácido de zinco, di-2-etil-hexilditio-fosfato de zinco, sal de zinco de meio éster butílico de dodecenil succinato, quelato de *N*-butilsalicilaldimio zinco (II), isovalerato de zinco, succinato de zinco, dibutil ditiocarbamato de zinco, octoato estanoso, sal de 2-etil-hexil fosfato ácido de estanho (II), quelato de etil acetoacetato de titânio, quelato de acetoacetato de titânio, quelato de trietanolamina de titânio, octoato de zircônio, 6-metil-hexanodiona de zircônio, trifluoroacetilacetona de zircônio (IV), quelato de níquel (II) de 3,5-di-isopropilsalicilato, acetilacetonato de níquel, quelato de níquel (II) de *N*-butilsalicilaldimio, quelato de manganês (II) de 3,5-di-isopropilsalicilato, naftenato de manganês, naftenato de manganês, 2,4-pentadionato de magnésio, octoato de fero, linoleato férrico, acetilacetonato de ferro (III), octoato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetonato de cobalto (III), quelato de cobalto (II) de *N*-butilsalicilaldimio, quelato de cobalto (III) de *N*-butilsalicilaldimio, quelato de cobalto (II) de 3,5-di-isopropilsalicilato, quelato de cobre (II) de *N*-butilsalicilaldimio, quelato de cobre (II) de 3,5-di-isopropilsalicilato, quelato de oxivanádio (IV) de 3,5-di-isopropilsalicilato, acetilacetonato de alumínio, lactato de alumínio, dilaurato de dibutilestanho, óxido de dibutilestanho di-hidróxido de butilcloro estanho, naftenatode cério, octoato de cálcio, octoato de bismuto, acetato de lítio, sodium de sódio, acetato de potássio, *etc.*;

[0078] (3) compostos de amônio quaternário, - exemplos incluem, porém sem limitação, brometo de tetrabutil amônio, iodeto de tetrabutil amônio, hidrogenossulfato de tetrabutil amônio, fluoreto de tetrabutil amônio, cloreto de tetrabutil amônio, brometo de tetraetil amônio, iodeto de tetraetilamônio, brometo de tetrapropilamônio, iodeto de tetrapropil amônio, cloreto de tetrametil amônio, brometo de tetrametilamônio, iodeto de tetrametil amônio, brometo de tetraoctil amônio, cloreto de benziltrietil amônio, cloreto de benziltributil amônio, cloreto de benzil-

trimetil amônio, brometo de benziltrimetilamônio, brometo de butiltrietil amônio, cloreto de metiltrioctil amônio, cloreto de metiltricapril amônio, cloreto de metiltributil amônio, brometo de metiltributil amônio, cloreto de metiltrietil amônio, brometo de miristiltrimetil amônio, brometo de tetradeciltrimetil amônio, brometo de cetiltrimetil (ou hexadeciltrimetil) amônio, brometo de hexadectiltrimetil amônio, cloreto de cetiltrimetilamônio, cloreto de hexadectiltrimetil amônio, cloreto de lauriltrimetil amônio, cloreto de dodeciltrimetil amônio, cloreto de feniltrimetil amônio, cloreto de benzalcônio, brometo de cetildimetilbenzil amônio, brometo de cetalcônio, cloreto de cetildimetilbenzil amônio, cloreto de cetalcônio, perclorato de tetrabutil amônio, p-toluenossulfonato de tetrabutil amônio, *p*-toluenossulfonato de tetraetil amônio, p-toluenossulfonato de cetiltrimetil amônio, tosilato de tetraetil amônio, tosilato de tetrabutil amônio, tosilato de cetiltrimetil amônio, brometo de feniltrimetil amônio, hidróxido de benziltrimetil amônio, hidróxido de tetrabutil amônio, hidróxido de tetrametil amônio, *etc.*;

[0079] (4) compostos de fosfônio quaternário, - exemplos incluem, porém sem limitação, brometo de tetrabutil fosfônio, iodeto de etiltrifenil fosfônio, brometo de etiltrifenil fosfônio, iodeto de etiltrifenil fosfônio, brometo de butiltrifenil fosfônio, cloreto de benziltrifenil fosfônio, brometo de metiltrifenil fosfônio, iodeto de metiltrifenil fosfônio, brometo de tetrafenil fosfônio, brometo de trifenil fosfônio, cloreto de metiltrifenil fosfônio, cloreto de butil trifenil fosfônio, cloreto de(metóxi metil)trifenil fosfônio, *etc*;

[0080] (5) fosfinas, tais como trifenilfosfina, *etc.*;

[0081] (6) hidróxidos de metais alcalinos, por exemplo hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, *etc*.

[0082] O catalisador pode ser adicionado em qualquer ponto durante a pré-polimerização desde a carga inicial até o revestimento das misturas reacionais. Em certas modalidades, é importante que o catali-

sador seja adicionado quando o catalisador puder ser distribuído de forma homogênea.

[0083] As composições de PSA também podem incluir aditivos e cargas. As cargas podem ocorrer originalmente nos materiais de partida tais como ésteres de ácidos graxos, ou ser incluídas intencionalmente. Aditivos tais como aderentes, pigmentos coloridos, opacificantes, plastificantes de óleo de processamento, solventes e outros constituintes conhecidos no campo de fitas também podem ser incorporados nos PSAs.

[0084] Em certas modalidades, o produto de condensação do tipo poliéster divulgado neste relatório constitui o componente em maioria na composição de adesivo sensível à pressão, o que significa que a composição de adesivo sensível à pressão inclui pelo menos cerca de 50, particularmente pelo menos cerca de 70, mais particularmente pelo menos cerca de 80, e ainda mais particularmente pelo menos cerca de 90, por cento em peso do produto de condensação do tipo poliéster com base no peso total da composição de adesivo sensível à pressão.

[0085] A pré-polimerização de EVO com um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, um pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico, ou uma mistura dos mesmos pode ser efetuada por aquecimento de uma mistura reacional de EVO e um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, um pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico, ou uma mistura dos mesmos, e opcionalmente um ácido monobásico ou seu derivado do tipo anidrido, em condições controladas (especialmente a temperatura e o tempo de reação), até um grau em que a reticulação não ocorra de forma óbvia, e a viscosidade da mistura reacional intermediária é apropriada para permitir aplicação com lâmina. Se deseja-

do, a reação é de preferência realizada em uma atmosfera inerte livre de oxigênio, por exemplo em uma atmosfera de nitrogênio, já que os ésteres são facilmente oxidados à alta temperatura dando produtos de cor escura. As composições de polimerização podem ser consideradas como um sistema de duas partes no qual o componente EVO (seja não modificado ou modificado com um ácido monobásico) compreende uma parte (componente (i)), um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, e/ou um pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico (e opcionalmente pelo menos um ácido monobásico) compreende a segunda parte (componente (ii)). As duas partes podem ser misturadas em três métodos: (1) as duas partes são misturadas à temperatura ambiente antes do aquecimento; (2) o componente (i) no estado fundido ou líquido é misturado com o componente (ii) no estado sólido à temperatura ambiente, antes de serem aquecidos; (3) os dois componentes (i) e (ii) estão no estado fundido ou líquido, antes da misturação e aquecimento.

[0086] Em algumas modalidades particulares, antes da polimerização com o componente EVO (seja não modificado ou opcionalmente modificado com um ácido monobásico), o ácido dibásico é inicialmente pré-polimerizado com um diepóxi (compostos glicidílicos ou epoxidados tendo pelo menos dois grupos epóxi), dióis ou polióis, diaminas, *etc*. para dar pré-polímeros ou oligômeros capeados com grupos ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia, ou pré-polímeros ou oligômeros ramificados ou hiper-ramificados com pelo menos duas das ramificações e as extremidades da cadeia capeadas com grupos ácido carboxílico (descritos anteriormente), a uma temperatura adequadamente na faixa de 20 a 300℃ por 1 a 300 minutos, de preferência de 60 a 220℃ por 3 a 240 minutos, e mais particularmente de 80 a 180℃ por 5 a 120 minutos. Na reação de pré-polimerização, a proporção mo-

lar de grupos ácido carboxílico no ácido dibásico para grupos glicidila, oxirano, hidroxila, ou amina (nos casos de diglicidil éteres, compostos epoxidados, dióis, ou diaminas, respectivamente) pode ser importante, uma vez que a proporção molar controla a natureza das unidades terminais, o peso molecular e a viscosidade dos pré-polímeros resultantes. A proporção molar deve ser maior que um para garantir que os pré-polímeros resultantes sejam capeados com grupos ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia; mas é de no mínino 1,0001, de preferência de 1,005 a 100, mais particularmente de 1,02 a 20, de modo a ajudar a controlar o peso molecular e a viscosidade dos é-polímeros resultantes. Por exemplo, o peso molecular (peso molecular médio numérico) deve ser de no máximo 100.000, de preferência no máximo 50.000, mais particularmente no máximo 20.000; a viscosidade deve ser de no máximo 1.000.000, de preferência no máximo 100.000, mais particularmente no máximo 50.000, às temperaturas operacionais de velocidades de agitação. Os catalisadores usados para catalisar de forma eficaz a reação entre grupos ácido carboxílico ou grupos anidrido e grupos epóxi (que estão descritos acima) também podem ser empregados para aumentar a taxa de pré-polimerização. A quantidade dos catalisadores usados pode variar de cerca de 0,05 a 10,0 partes em peso, mais particularmente 0,1 a 10,0, de preferência de cerca de 0,2 a 5 partes em peso, com base no peso total dos reagentes.

[0087] De acordo com modalidades particulares, as novas composições de PSA à base de EVO podem ser preparadas por aquecimento da mistura reacional a uma temperatura adequadamente na faixa de 30 a 300℃ por 1 a 120 minutos, de preferência de 60 a 220℃ por 3 a 60 minutos, e mais particularmente de 80 a 180℃ por 4 a 30 minutos. Diversas modalidades de misturas reacionais (catalisadores podem ser opcionalmente incluídos nas misturas) estão listadas abaixo:

[0088] EVO não modificado e ácido dímero ou anidrido do mesmo;

[0089] EVO (previamente modificado como ácido monobásico ou anidrido) e ácido dímero ou anidrido do mesmo;

[0090] EVO não modificado e ácido trímero ou anidrido do mesmo;

[0091] EVO (previamente modificado como ácido monobásico ou anidrido) e ácido trímero ou anidrido do mesmo;

[0092] EVO não modificado e ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo;

[0093] EVO (previamente modificado como ácido monobásico ou anidrido) e ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo;

[0094] EVO não modificado e uma mistura de monômero (ácido graxo insaturado), ácido dímero, ácido trímero e/ou ácido graxo polimerizado; o referido monômero é um ácido graxo insaturado usado para preparar a mistura acima, e pode ser considerado como um ácido monobásico usado para modificar o EVO;

[0095] EVO (previamente modificado como ácido monobásico ou anidrido) e uma mistura de monômero (ácido graxo insaturado), ácido dímero, ácido trímero e/ou ácido graxo polimerizado; o referido monômero é um ácido graxo insaturado usado para preparar a mistura acima, e pode ser considerado como um ácido monobásico usado para modificar o EVO;

[0096] EVO não modificado e pré-polímero ou oligômero de ácido dímero capeado com ácido carboxílico;

[0097] EVO (previamente modificado como ácido monobásico ou anidrido) e pré-polímero ou oligômero de ácido dímero capeado com ácido carboxílico;

[0098] EVO, ácido monobásico ou anidrido, e ácido dímero ou anidrido do mesmo;

[0099] EVO, ácido monobásico ou anidrido, e ácido trímero ou anidrido do mesmo; e

[00100] EVO, ácido monobásico ou anidrido, e ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo.

[00101] Em certas modalidades, os únicos componentes reativos formadores de PSA na mistura reacional final são (i) o EVO (modificado ou não modificado), e (ii) o ácido dímero ou anidrido do mesmo, ácido trímero ou anidrido do mesmo, ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos. Em outras modalidades, os únicos componentes reativos formadores de polímero na mistura reacional final são (i) o EVO (modificado ou não modificado), e (ii) o pré-polímero ou oligômero de ácido dibásico capeado com ácido carboxílico.

[00102] As composições podem ter um tempo aberto de até cerca de 5 ou 120 minutos, dependendo da natureza dos ácidos dibásicos, da funcionalidade do EVO, dos métodos de misturação, da temperatura de reação, e da natureza e quantidade de catalisadores (já descrito acima). Conforme usado neste relatório, "tempo aberto" denota o tempo de misturação das duas partes para o tempo em que a reticulação ocorre até um ponto em que a composição mista não pode mais ser aplicada. Geralmente, quanto maior a temperatura de reação, menor o tempo aberto. A temperaturas mais baixas, os grupos ácido carboxílico são essencialmente consumidos pelos grupos epóxi. Mas a temperaturas mais altas, tanto os grupos epóxi quanto os grupos hidroxila derivados da reação carboxil-epóxi podem reagir com grupos ácido carboxílico. À medida em que a reação prossegue, a reação de esterificação ácido carboxílico-hidroxil domina a reação, com o resultado de que a densidade de reticulação aumenta e a composição mista fica mais difícil de ser aplicada como revestimento e menos apropriado para PSAs. A reação pode ser controlada para gerar revestimentos com baixa temperatura de transição de vidro, força coesiva suficiente, e boa aderência inicial e força adesiva que são apropriados para PSA.

[00103] Nas composições de PSA à base de EVO típicas divulgadas nesta invenção, ácido dímero ou anidrido do mesmo, ácido trímero ou anidrido do mesmo, ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, e/ou pré-polímeros ou oligômeros capeados com ácido carboxílico podem ser usados em proporções molares de grupos ácido carboxílico para grupos epóxi de EVO (ou EVO modificado) de cerca de 3:1 a cerca de 1:3, de preferência de 2:1 a 1:1,8, mais particularmente de 1,2:1 a 1:1,1.

[00104] Em certas modalidades, uma polimerização de estágio inicial ou primeiro estágio é efetuada por aquecimento da mistura reacional apenas até o ponto em que a reticulação não ocorre de forma óbvia, e a viscosidade da mistura reacional de primeiro estágio é suficientemente baixa para permitir aplicação com lâmina da mistura reacional sobre materiais de suporte de PSA ou forros removíveis (por exemplo, forros removíveis siliconizados). Por exemplo, a viscosidade deve ser de no máximo 2.000.000 mPa·s, de preferência no máximo 200.000 mPa·s, mais particularmente no máximo 100.000 mPa·s, às temperaturas operacionais de velocidades de agitação. Os materiais de suporte de PSA podem ser papel, celofane, filme plástico, tecido, fita ou laminados.

[00105] Os revestimentos de pré-polímero resultantes sobre os suportes são então aquecidos tal como em um forno de circulação de ar, forno de infravermelho para que possa ocorrer reticulação apropriada dos poliésteres para dar uma camada de adesivo "seca" de força coesiva suficiente, boa aderência inicial e força adesiva que são apropriados para aplicações em PSA.

[00106] De acordo com modalidades particulares, as misturas homogêneas podem ser aplicadas com lâmina dentro do tempo aberto sobre substratos de suporte de PSA (tais como papel e filme de PET) ou forros removíveis siliconizados com uma barra de vidro imediata-

mente depois do aquecimento das composições misturas, com o resultado que uma camada fina e uniforme das composições mistas é produzida sobre o suporte ou forro em um nível de revestimento de cerca de 2 a cerca de 10 mg/cm^2. Deve ser observado aqui que as misturas reacionais de "monômeros" (por exemplo, EVO e ácido dímero) per se geralmente são misturas de baixa viscosidade, que na verdade pode ser baixa demais para ser manipulada de forma conveniente. Para aumentar sua viscosidade para um nível mais desejável, as misturas reacionais de "monômeros" são parcialmente polimerizadas antes de serem aplicadas como revestimento até um grau desejável para que seja atingida uma conversão bastante alta do ácido dibásico mas que a reticulação não ocorra de forma óbvia, formando assim um "xarope" transparente de viscosidade apropriada.

[00107] De acordo com algumas modalidades particulares, os revestimentos adesivos resultantes sobre os suportes de PSA são então submetidos a calor tal como em um forno de circulação de ar mantido a 100 - 300 ℃ por 10 segundos a 100 minutos, de preferência a 120 -250 ℃ por 30 segundos a 80 minutos, e mais particularmente a 150 -200 ℃ por 1 a 60 minutos, para que possa ocorrer reticulação apropriada dos poliésteres para dar uma camada de adesivo "seca" de força coesiva suficiente, de boa aderência inicial à temperatura ambiente e força adesiva que sejam apropriadas para PSAs. Geralmente, quanto maior a temperatura de reação mais curta é a duração do aquecimento necessário para efetuar a polimerização até um grau ideal. Entretanto, antes de se escolher a temperatura do forno, deve-se considerar a estabilidade térmica do suporte de PSA ou dos forros removíveis siliconizados.

[00108] Embora não nos atendo a qualquer teoria, presumimos que, devido a ação do calor, os grupos reativos (grupos ácido carboxílico, e grupos epóxi e/ou grupos hidroxila) que ainda estão presentes nos prépolímeros sobre o suporte de PSA são ativados até um nível em que

eles capazes de nova polimerização e reticulação. Para aplicações em PSA, a reticulação é desejável, particularmente onde se deseja aumentar a força coesiva do adesivo sem afetar negativamente seu desempenho. No entanto, uma densidade de reticulação alta demais pode ser prejudicial para as propriedades do PS, com uma severa perda de desempenho refletida no teste de descascamento. Assim sendo, a temperatura e o tempo de reação neste estágio devem ser regulados para reticulação apropriada os sistemas de PSA.

[00109] Também estão divulgadas neste relatório novas composições de PSA à base de EVOs modificados, e métodos para a preparação das referidas formulações de PSA e fitas de PSA e/ou laminados das mesmas. Nesta modalidade, as composições de PSA incluem um produto de condensação do tipo poliéster preparado a temperaturas elevadas de EVO modificado e pelo menos um ácido dímero, ácido trímero, e/ou ácido graxo polimerizado, onde o EVO modificado foi feito por reação de pelo menos um EVO e pelo menos um ácido monobásico ou seu derivado do tipo anidrido a temperaturas elevadas. Deve ser observado aqui que tal modificação ao mesmo tempo aumenta a hidrofilicidade do EVO devido à introdução de grupos hidroxila, que facilita a reação entre EVO e ácidos dibásicos, e aumenta a "secagem" de revestimento da mistura reacional em suportes de fita tais como papel.

[00110] Os novos PSAs à base de EVO podem ser preparados por misturação (por qualquer método de misturação descrito acima) e aquecimento de EVO modificado e pelo menos um ácido dímero ou anidrido do mesmo, ácido trímero ou anidrido do mesmo, ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou um pré-polímero ou oligômero capeado com ácido carboxílico (e opcionalmente um ácido monobásico ou seus derivados do tipo anidrido). O EVO modificado é previamente preparado por reação de EVO com pelo menos um ácido monobásico ou seus derivados do tipo anidrido, e catalisadores (já descritos acima)

se necessário, a uma temperatura adequadamente na faixa de 80 a 300℃ por 10 segundos a 300 minutos, de preferência de 100 a 220 ℃ por 30 segundos a 200 minutos, mais particularmente de 120 a 180 ℃ por 1 a 120 minutos. Geralmente, neste estágio da modificação do EVO, não ocorre qualquer reação de reticulação, independente da temperatura de reação e do tempo de reação. Quanto maior a temperatura de reação, menor a duração do aquecimento necessário para efetuar a modificação. A uma temperatura mais baixa, os grupos ácido carboxílico são essencialmente consumidos pelos grupos epóxi, mas a temperaturas mais altas, os grupos hidroxila derivados da reação ácido carboxílico-epóxi podem reagir com os grupos ácido carboxílico. De acordo com modalidades particulares, a quantidade do ácido monobásico usado nas presentes composições de PS para reagir com o EVO é de preferência tal que deixa cerca de 1,5 a cerca de 6 moles, mais preferivelmente cerca de 2 a cerca de 5 moles, mais particularmente cerca de 2,5 a cerca de 4,5 moles de grupos epóxi, em um mol de EVO modificado.

[00111] O EVO modificado assim formado é então ainda misturado (por qualquer método de misturação descrito acima) e reagido com pelo menos um ácido dímero ou anidrido do mesmo, ácido trímero ou anidrido do mesmo, e/ou ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma combinação de ácido dímero, ácido trímero, e/ou ácido graxo polimerizado, ou pré-polímeros ou oligômeros capeados com grupos ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia, ou polímeros ou oligômeros ramificados ou hiper-ramificados com pelo menos duas ou todas as ramificações extremidades da cadeia capeadas com grupos ácido carboxílico (já descritos acima), e opcionalmente um ácido monobásico ou seu derivado do tipo anidrido, e catalisadores (já descritos acima) se necessário, a uma temperatura adequadamente na faixa de 30 a 300℃ por 10 segundos a 120 minutos, de preferência de

60 a 220℃ por 30 segundos a 60 minutos, e mais particularmente de 80 a 180℃ por 1 a 30 minutos. As composições mistas podem ter um tempo aberto de até cerca de 10 ou 120 minutos, dependendo da natureza do ácido dibásico, da funcionalidade do EVO modificado, do método de misturação, da temperatura de reação, e da natureza e quantidade dos catalisadores (já descritos acima).

[00112] De acordo com modalidades particulares, as misturas homogêneas podem ser aplicadas com lâminas dentro do tempo aberto a substratos de suporte time de PSA (tais como papel e filme de PET) ou forros removíveis siliconizados com uma barra de vidro imediatamente depois do aquecimento das composições mistas, com o resultado de que uma camada fina e uniforme das composições mistas é produzida sobre o suporte ou forro em um nível de revestimento de cerca de 2 a cerca de 10 mg/cm^2. Os revestimentos adesivos resultantes sobre os suportes de PSA são então submetidos a calor em um forno de circulação de ar mantido a 100 -300 ℃ por 10 segundos a 100 minutos, de preferência a 120 -250 ℃ por 30 segundos a 80 minutos, e mais particularmente a 150 -200 ℃ por 1 a 60 minutos, para que possa ocorrer reticulação apropriada dos poliésteres para dar uma camada de adesivo "seca" de força coesiva suficiente, boa aderência inicial e força adesiva que são apropriados para PSAs. Geralmente, quanto maior a temperatura de reação mais curta é a duração do aquecimento necessário para efetuar a polimerização até um grau ideal. Entretanto, antes de se escolher a temperatura do forno, deve-se considerar a estabilidade térmica do suporte de PSA ou dos forros removíveis siliconizados.

[00113] Os revestimentos de composição de PSA sobre os forros removíveis também podem ser cobertos com uma folha de material de suporte, resultando em um conjunto em sanduíche que é então prensado (por exemplo, com um cilindro de borracha) até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o suporte de PSA. Subsequentemente, o

forro removível é removido do conjunto em sanduíche, com o adesivo sendo transferido para o suporte de PSA. Os revestimentos de adesivo resultantes sobre o suporte são aquecidos são então aquecidos tal como em um forno de circulação de ar para que possa ocorrer reticulação apropriada dos poliésteres para dar uma camada de adesivo seca de força coesiva suficiente, boa aderência inicial e força adesiva que são apropriados para PSA.

[00114] Deve ser observado que a camada de composição de revestimento sobre o substrato de suporte depois do aquecimento pode não ter uma boa aparência, com bolhas de nenhum ou pouco adesivo sobre o suporte de PSA, provavelmente devido à retração do adesivo durante a polimerização e reticulação. Para resolver este problema, uma nova tecnologia, a saber, um "reator de camada fina", foi desenvolvida e aplicada aos sistemas de PSA, i.e., a composição de adesivo é inicialmente aplicada com lâmina sobre a face siliconizada de forros removíveis siliconizados; os revestimentos adesivos resultantes sobre os forros removíveis siliconizados são então cobertos com uma folha de material de suporte de PSA ou outra folha de forro removível, que resulta no conjunto em sanduíche funcionando como "reator de camada fina".

[00115] Em algumas modalidades particulares, o conjunto em sanduíche consistindo em um forro removível e no material de suporte como um todo pode ser aquecido para curar a composição de PSA e em seguida o forro removível pode ser removido. Em outras modalidades particulares, a preparação de uma composição de PSA, fitas de PSA ou outros produtos de PSA compreendendo a composição pode ser efetuada com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes capacidades de adesão-repelência à composição de adesivo. A mistura reacional imediatamente depois da pré-polimerização é inicialmente aplicada com lâmina sobre a face siliconizada de uma fo-

lha de forro removível parcialmente siliconizado; o revestimento adesivo resultante é então coberto com uma folha de forro removível totalmente siliconizado (com a face siliconizada voltada para dentro), resultando em um conjunto em sanduíche que é prensado (por exemplo, com um cilindro de borracha) para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Um forro removível "parcialmente" siliconizado significa que a superfície do forro removível é parcialmente coberta por um agente do tipo silicone; um forro removível "totalmente" siliconizado significa que a superfície do forro removível é substancialmente coberta por um agente do tipo silicone, o que oferece uma capacidade de adesão-repelência à composição de adesivo maior que aquela oferecida pelo forro removível "parcialmente" siliconizado. O conjunto em sanduíche é então aquecido tal como em um forno de circulação de ar para que possa ocorrer reticulação apropriada dos polímeros para dar uma camada de adesivo seca de força coesiva suficiente, boa aderência inicial e força adesiva que são apropriados para aplicação em PSA. Depois disso, o forro removível totalmente siliconizado é rapidamente removido sem descascar a composição de adesivo, e depois disso uma folha de material de suporte tal como papel, filme de polipropileno (BOPP) orientado biaxialmente, ou filme de PVC é imediatamente e cautelosamente aplicado à camada de adesivo. O novo "sanduíche" é então prensado (por exemplo, com um cilindro de borracha) até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o material de suporte a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o conjunto em sanduíche esfria, o forro removível parcialmente siliconizado pode ser facilmente removido com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o material de suporte. Nestas modalidades, um primeiro forro removível, por exemplo, o forro removível parcialmente siliconizado tem uma adesão-repelência à composição de adesivo final menor que aquela de um segundo forro removível, por exemplo, o forro removível totalmente siliconizado. Em outras palavras, o segundo forro

removível pode ser removido mais facilmente que o primeiro forro removível o que significa que um forro removível pode ser removido enquanto a composição de PSA ainda estiver aderindo ao outro forro removível. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteger as camadas de adesivo sobre o material de suporte. As vantagens desta tecnologia incluem, porém sem limitação, (1) é possível evitar consideravelmente contração da composição de PSA, (2) evita-se que materiais de partida de baixo peso molecular para fazer a composição de PSA penetrem no suporte de papel para dar uma aparência uma aparência oleosa ou suja da fita de PSA resultante e (3) nos casos em que materiais de baixa temperatura de distorção térmica e/ou estabilidade térmica inferior (tal como PP e PVC) são usados como materiais de suporte de PSA, é possível evitar o aquecimento em forno a temperaturas elevadas (por exemplo, 160°C).

[00116] De acordo com modalidades particulares, os presentes PSAs podem ser usados para a produção de diferentes tipos de fitas de PSA. Assim sendo, vários suportes e forros de fita flexíveis podem ser usados, incluindo filmes (transparentes e não transparentes), plásticos tais como filme de PET, BOPP e PVC ou substâncias naturais modificadas tais como celofane, tecidos, papéis, construções fibrosas não trançadas, laminados, folhas de plástico metalizado, filamentos alinhados, etc.

[00117] As camadas de adesivo podem ser cobertas com papéis ou filmes que contêm uma camada repelente de adesivo, por exemplo uma camada separadora consistindo em silicone, para proteção das camadas de adesivo sobre os suportes de PSA. O anverso dos filmes, fitas ou laminados de PSA podem ser revestidos com um revestimento repelente de adesivo (por exemplo revestimento do tipo silicone) para facilitar o deslizamento do PSA.

[00118] Em ainda uma outra modalidade, a preparação do e PSA e

das fitas de PSA divulgados nesta invenção podem ser realizada de forma contínua usando uma combinação de extrusão reativa e calandragem reativa, que está ilustrada na Fig. 1. A instalação de calandragem reativa é um dispositivo que inclui uma série de cilindros colocados em uma câmara de forno. Em uma modalidade, os cilindros podem ser não aquecidos e dispostos em uma câmara de forno a uma temperatura predefinida. Em uma outra modalidade, podem ser usados cilindros aquecidos e a instalação de calandragem inteira não precisa ser colocada em uma câmara de forno.

[00119] Como mostrado na Fig. 1, a pré-polimerização é efetuada de forma contínua usando extrusão reativa em um extrusor de parafuso único ou de parafuso duplo. O pré-polímero quente proveniente do extrusor é então aplicado sobre um material de suporte (tal como filme ou papel, entre outros) ou um forro removível, que é então laminado com outro forro removível com capacidades de adesão diferentes à composição de adesivo, dando um conjunto em sanduíche. Depois disso, o conjunto em sanduíche é direcionado para os cilindros de calandragem aquecidos ou cilindros de calandragem colocados em uma câmara de forno a uma temperatura predefinida. A duração do processo pode ser regulada ajustando-se o número e as dimensões dos cilindros ou a distância de percurso do conjunto no interior da câmara de forno, para que possa ocorrer reticulação apropriada dos poliésteres para dar uma camada de adesivo seca de força coesiva suficiente, boa aderência inicial e força adesiva que são apropriados para PSA.

[00120] As composições de PSA à base de óleo vegetal e o método para produzir as mesmas são atraentes tanto das perspectivas comerciais quanto das perspectivas ambientais. As vantagens desses novos PSAs incluem, porém sem limitação:

[00121] os materiais de partida podem ser todos derivados de recursos naturalmente abundantes e renováveis, oferecendo uma alter-

nativa para os PSAs à base de petroquímicos;

[00122] os produtos são biodegradáveis, suavizando assim a poluição ambiental causada pelos produtos contendo PSA usados;

[00123] a composição é relativamente simples e todos os ingredientes são baratos, atóxicos e inofensivos ao meio ambiente. Os aditivos que são comumente usados em muitos PSAs à base de petroquímicos tais como aderentes e ceras possivelmente não serão necessário; e

[00124] (4) os processos para produção dos PSAs são curtos e simples, dessa forma facilitando a produção em grande escala com baixo consumo de energia. Os PSAs podem ser feitos sem o uso de solventes orgânicos ou catalisadores caros e perigosos. Os processos são inteiramente muito inofensivos ao meio ambiente.

EXEMPLO 1

[00125] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229) and ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %) em uma proporção molar de 1:1,16 grupos oxirano para grupos ácido carboxílico na presença de tris(acetilacetonato) de cromo (III) (0,92 % em peso com base no peso da mistura reacional), e de fitas de PSA compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00126] Tris(acetilacetonato) de cromo (III) (0,090 g) e ácido dímero (5,76 g, contendo 20,2 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecido até 100°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa roxo claro transparente. Ao balão, ESO (3,98 g, contendo cerca de 17,4 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e

a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por 20 minutos à mesma temperatura para dar um polímero de estágio inicial (1° estágio) que é um "xarope" viscoso roxo claro transparente. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de polímero de estágio inicial foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 15 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de papel foi imediatamente e cuidadosamente aplicada sobre a camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de papel a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de papel. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de papel ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de papel foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor roxo claro, transparente e fina de

força coesiva suficiente, e foi constatado que ela não penetrava no forro de papel para dar uma aparência oleosa à fita de PSA. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 315,23 N/m (1,8 libra/polegada)sobre aço inoxidável (tipo 316). O método de teste de adesão da casca a 90° e as condições estão descritos abaixo; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

[00127] O procedimento a seguir descreve o teste de adesão da casca a 90° em aço inoxidável para todas as amostras de fita. A medida da intensidade de ligação entre um adesivo e um substrato é definida como adesão, que é tipicamente obtida usando-se o método de teste de adesão da casca a 90° medindo-se a força necessária para remover o material sensível à pressão de um aço inoxidável, a um ângulo de 90°, e a uma velocidade específica de 30,48 cm/minuto (12 polegadas/minuto, de acordo com o método ASTM D3330/D3330M – 04 (2010). Os testes são realizados em uma máquina de teste Instron 5582 a 23 ± 1℃ e 50 ± 5 % RH (umidade relativa). Um teste de adesão da casca a 90° exemplificativo de amostras de fita em um painel de teste de aço inoxidável (aço inoxidável tipo 302, 5,08 por 12,7 cm [2 por 5 polegadas]) consiste nas seguintes etapas:

[00128] Limpar o painel de teste três vezes com acetona e lenços Kimwipe-Clark, e condicionar o painel por cerca de 10-12 minutos antes de aplicar a fita ao painel.

[00129] Cortar aleatoriamente 5 tiras de espécimes de cada folha de amostra revestida com PSA. O tamanho dos espécimes é de 2,54 por 30,48 cm (1 por 12 polegadas).

[00130] Dobrar aproximadamente 1,27 cm (0,5 polegada) de uma extremidade do espécime, adesivo com adesivo para formar uma aba. Colocar a outra extremidade do espécime em contato com uma extremidade do painel de teste, com o adesivo voltado para baixo contra o painel de teste de aço inoxidável. Manter a extremidade dobrada do espécime de modo que ela não entre em contato com o painel mas fique posicionada livremente acima do mesmo. Prensar o espécime por dois passes de um cilindro de borracha dura de 2,04 kg (4,5 libras) na direção paralela ao comprimento do painel, para atingir secagem suficiente sobre a superfície do painel a fim de proporcionar adesão adequada.

[00131] O espécime de fita colado foi deixado descansar por 1 minuto antes de ser testado.

[00132] Configurar e calibrar a máquina de teste de acordo com as instruções do fabricante. Uma célula com 2,27 kg (cinco libras) de carga foi usada.

[00133] Dobrar para trás a extremidade dobrada do espécime de fita a um ângulo de 90° e puxar 2,57 cm (1 polegada) da mesma do painel. Colocar a extremidade dobrada do espécime na mandíbula superior da máquina de teste, e dar início ao teste. A velocidade da mandíbula móvel para o teste da casca foi de 30,48 cm/minuto (12 polegadas/minuto). Enquanto a mandíbula superior estava se deslocando para cima, o painel era passivamente deslocado na direção horizontal ao longo do prendedor de modo que o espécime de fita manteve um ângulo de casca de 90° durante todo o teste.

[00134] Dados foram coletados depois que os 2,54 primeiros cm (primeira polegada) do espécime de fita foram descascados, e a força adesiva média da casca em libras foi obtido para descascar o resto da fita.

[00135] Repetir as etapas acima para testar as outras quatro tiras

do espécime, e calcular a média dos resultados.

Tabela 1[a]

Exemplos [b]	**1° estágio de pré-polimerização**			**2° estágio de pré-polimerização**			***Catalisador*** **(phr)**	***Tempo de cura***[d] **(min)**	***Resistência ao descascamento***[e] **(N/m [libra/polegada])**
	ácido, *epóxido*; *oxirano/COOH*	*temp.* (℃)	*tempo* (min)	*ESO*, proporção molar[c]	*temp.* (℃)	*tempo* (min)			
1	DA, ESO 0,86	100	20				Cr-TAA 0,92	15	315,23 [1,8]
2	DA, ESO 0,95	80	25				AMC-2 0,88	15	297,71 [1,7]
3	DA, ESO 0,95	80	40				AMC-2 1,00	9	175,13 [1,0]
4	DA, ESO 0,95	80	87				AMC-2 1,00	12	157,61 [0,9]
5	DA, ESO 1,01	80	25				AMC-2 1,90	3,5	210,15 [1,2]
6	DA, ESO 1,01	80	50				AMC-2 1,06	8	227,66 [1,3]
7	DA, BPAGE 0,370	80	120	ESO 0,527	80	15	AMC-2 0,93	10	560,40 [3,2]
8[f]	DA, BPAGE 0,383	150	80	ESO 0,551	80	43	AMC-2 0,93	13	315,23 [1,8]
9	DA, BPAGE 0,383	150	80	ESO 0,551	80	15	AMC-2 0,93	12	350,25 [2,0]
10	SA, BPAGE 0,372	150	60	ESO 0,520	150	3	AMC-2 1,00	5	367,77 [2,1]

[00136] ***a***: abreviações: ESO, óleo de soja epoxidado (peso equivalente de epóxi ~ 229); phr, partes por cem partes em peso de resina;

DA, ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %); Cr-TAA, tris(acetilacetonato) de cromo (III) (Aldrich, 97%); AMC-2, AFC Acelerador AMC-2 (uma solução a 50 em peso de complexo de cromo (III), disponível na Ampac Fine Chemical, LLC); BPAGE, bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente de epóxi ~ 173); SA, ácido sebácico (98 % de pureza).

[00137] ***b***: os materiais de forro de PSA são papel, exceto que um filme de polipropileno orientado biaxialmente é usado como material de forro nos Exemplos 3 e 8, e que um filme de PVC é usado como material de forro nos Exemplos 4 e 9.

[00138] ***c***: proporção molar de grupos oxirano do ESO para grupos ácido carboxílico do ácido dibásico.

[00139] ***d***: o tempo da reação de cura no forno de circulação de ar a 160℃, exceto que a reação do Exemplo 5 ocorreu no forno a 170℃.

[00140] ***e***: o método, o procedimento e as condições de teste de adesão da casca a 90°C estão descritos no Exemplo 1; as amostras de adesivo foram removidas de forma limpa no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel.

[00141] ***f***: os testes de tempo de cisalhamento para fadiga também foram realizados a 23°C sobre um substrato de aço inoxidável (tipo 302) de acordo com o método ASTM D3654/D3654M – 06 (2006), usando uma massa de teste de 1000 gramas e uma área de teste de 2,54 cm por 2,54 cm (1 polegada por 1 polegada). E foi registrado um tempo de cisalhamento para fadiga de > 25 dias.

EXEMPLO 2

[00142] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229) e ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %) em uma proporção

molar de 1:1,05 grupos oxirano para grupos ácido carboxílico na presença do acelerador de AFC AMC-2 (0,88 % em peso com base no peso da mistura reacional), e de fitas de PSA compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00143] AMC-2 (0,076 g) e ácido dímero (4,86 g, contendo 17,1 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecido até 80°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, ESO (3,72 g, contendo cerca de 16,3 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por 25 minutos à mesma temperatura para dar um polímero de estágio inicial que é um "xarope" viscoso verde pálido transparente. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de polímero de estágio inicial foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 15 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem

nada retirar da composição de adesivo; uma folha de papel foi imediatamente e cuidadosamente aplicada sobre a camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de papel a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de papel. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de papel ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de papel foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente, e foi constatado que ela não penetrava no forro de papel para dar uma aparência oleosa à fita de PSA. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 297,71 N/m (1,7 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 316). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descritos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

EXEMPLO 3

[00144] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229) e ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %) em uma proporção molar de 1:1,05 grupos oxirano para grupos ácido carboxílico na presença do acelerador de AFC AMC-2 (1,00 % em peso com base no

peso da mistura reacional), e de fitas de PSA (filme de BOPP como material de forro) compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00145] AMC-2 (0,067 g) e ácido dímero (3,78 g, contendo 13,3 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecido até 80°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, ESO (2,89 g, contendo cerca de 12,7 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (300 rpm) continuaram por 40 minutos à mesma temperatura para dar um polímero de estágio inicial que é um "xarope" viscoso verde pálido transparente. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de polímero de estágio inicial foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 9 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de filme de BOPP foi i-

mediatamente e cuidadosamente aplicada à camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de BOPP a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de BOPP. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de BOPP ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de BOPP foi uma camada de adesivo "seca", brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo, metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 1,0 libra/polegada sobre aço inoxidável (tipo 302). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descritos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

EXEMPLO 4

[00146] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229) e ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %) em uma proporção molar de 1:1,05 grupos oxirano para grupos ácido carboxílico na presença do acelerador de AFC AMC-2 (1,00 % em peso com base no peso da mistura reacional), e de fitas de PSA (filme de PVC como material de forro) compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de ade-

são-repelência à composição de adesivo.

[00147] AMC-2 (0,067 g) e ácido dímero (3,78 g, contendo 13,3 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecido até 80°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, ESO (2,89 g, contendo cerca de 12,7 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (300 rpm) continuaram por 87 minutos à mesma temperatura para dar um polímero de estágio inicial que é um "xarope" viscoso verde pálido transparente. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de polímero de estágio inicial foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 12 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de filme de PVC foi imediatamente e cuidadosamente aplicada à camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de PVC a fim de

proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de PVC. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de PVC ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de PVC foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 157,61 N/m (0,9 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 302). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descri tos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na T abela 1.

EXEMPLO 5

[00148] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229) e ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %) em uma proporção molar de 1:0,99 grupos oxirano para grupos ácido carboxílico na presença do acelerador de AFC AMC-2 (1,90 % em peso com base no peso da mistura reacional), e de fitas de PSA compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00149] AMC-2 (0,117 g) e ácido dímero (3,36 g, contendo 11,8 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silico-

ne e um agitador magnético, e aquecido até 80°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, ESO (2,71 g, contendo cerca de 11,9 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por 25 minutos à mesma temperatura para dar um polímero de estágio inicial que é um "xarope" viscoso verde pálido transparente. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de polímero de estágio inicial foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 170°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 3,5 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de papel foi imediatamente e cuidadosamente aplicada sobre a camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de papel a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de papel. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente dei-

xado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de papel ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de papel foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente, e foi constatado que ela não penetrava no forro de papel para dar uma aparência oleosa à fita de PSA. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 210,15 N/m (1,2 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 316). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descritos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

EXEMPLO 6

[00150] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229) e ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %) em uma proporção molar de 1:0,93 grupos oxirano para grupos ácido carboxílico na presença do acelerador de AFC AMC-2 (1,06 % em peso com base no peso da mistura reacional), e de fitas de PSA compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo. AMC-2 (0,092 g), ácido dímero (4,67 g, contendo 16,4 mmoles de grupos ácido carboxílico) e ESO (4,02 g, contendo cerca de 17,6 mmoles de grupos oxirano) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético. A mistura resultante foi borbulhada com nitrogênio por dois

minutos, e em seguida selada e aquecida até 80°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação. Aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por 50 minutos à esta temperatura para dar um polímero de estágio inicial que é uma solução viscosa verde pálido transparente. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de polímero de estágio inicial foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 8 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de papel foi imediatamente e cuidadosamente aplicada sobre a camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de papel a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de papel. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de papel ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de papel foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente

e fina de força coesiva suficiente, e foi constatado que ela não penetrava no forro de papel para dar uma aparência oleosa à fita de PSA. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 227,66 N/m (1,3 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 316). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descri tos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na T abela 1.

EXEMPLO 7

[00151] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229), ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %), e bisfenol A diglicidil éter (BPAGE, EEW = 172-174) (a proporção molar de grupos oxirano totais para grupo ácido carboxílico é de cerca de 1:1,11) na presença de AMC-2, e de fitas de PSA compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00152] AMC-2 (0,064 g) e ácido dímero (4,17 g, contendo 14,6 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecido até 80°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, BPAGE (0,94 g, contendo cerca de 5,4 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por 120 minutos à mesma

temperatura para dar um pré-polímero do 1° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade (à temperatura ambiente). À esta mistura, ESO (1,76 g, contendo cerca de 7,7 mmoles de grupos oxirano) foi adicionado, e o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por mais 15 minutos à mesma temperatura para dar um pré-polímero do 2° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade (à temperatura ambiente). O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de pré-polímero do 2° estágio foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 5 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de papel foi imediatamente e cuidadosamente aplicada sobre a camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de papel a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de papel. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de papel

ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de papel foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente, e foi constatado que ela não penetrava no forro de papel para dar uma aparência oleosa à fita de PSA. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibiu uma força adesiva muito boa de cerca de 560,40 N/m [3,2 libra/polegada] sobre aço inoxidável (tipo 316). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descritos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

EXEMPLO 8

[00153] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229), ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %), e BPAGE (EEW = 172-174) (a proporção molar de grupos oxirano totais para grupo ácido carboxílico é de cerca de 1:1,07) na presença de AMC-2, e de fitas de PSA (filme de BOPP como material de forro) compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00154] AMC-2 (0,065 g) e ácido dímero (4,17 g, contendo 14,6 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecido até 150°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, BPAGE (0,97 g, contendo cerca de 5,60 mmo-

les de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi então borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (300 rpm) continuaram por 80 minutos à mesma temperatura para dar um pré-polímero do 1° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade (à temperatura ambiente). A mistura foi então resfriada para 80°C, seguida pela adição de ESO (1,84 g, contendo cerca de 8,06 mmoles de grupos oxirano) à mistura, e o aquecimento e agitação (300 rpm) continuaram por mais 43 minutos à mesma temperatura para dar um pré-polímero do 2° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade (à temperatura ambiente). O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de pré-polímero do 2° estágio foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme de camada de revestimento pegajosa, formadora de fibra e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 13 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de filme de BOPP foi imediatamente e cuidadosamente aplicada à camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de BOPP a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possí-

vel remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de BOPP. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de BOPP ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de BOPP foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibia uma boa força adesiva de cerca de 315,23 N/m (1,8 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 302). O método e as condições de teste de adesão da casca a 90° estão descritos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

[00155] O tempo de cisalhamento para fadiga para a amostra acima foi determinado como sendo superior a 25 dias de acordo com o Método de Teste Padrão para Adesão por Cisalhamento de fitas de PSA; o modo de fadiga é fadiga de adesão, *i.e.*, a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. A força interna ou coesiva de um filme de adesivo é conhecida como cisalhamento. Esta é uma medida da força interna do próprio adesivo. As propriedades de cisalhamento são tipicamente quantificadas usando-se o método de teste de cisalhamento estático. O procedimento a seguir descreve o Teste Padrão para Adesão por Cisalhamento de Fitas Sensíveis à Pressão de acordo com o Procedimento A do ASTM D3654/D3654M – 06 (2006). Os testes são realizados a 23 ± 1°C e 50 ± 5 % RH em um substrato de aço inoxidável (tipo 302, com acabamento polido recozido, 5,08 por 12,7 cm [2 por 5 polegadas]), usando

uma massa de teste de 1000 gramas e uma área de teste de 2,54 cm por 2,54 cm (1 polegada por 1 polegada). Um teste de adesão por cisalhamento exemplificativo de amostras de fita consiste nas seguintes etapas:

[00156] Limpar o painel de teste três vezes com acetona e lenços Kimwipe-Clark, e condicionar o painel por cerca de 10-12 minutos antes de aplicar a fita ao painel.

[00157] Cortar aleatoriamente 3 tiras de espécimes de cada folha de amostra revestida com PSA. O tamanho do espécime é de 2,54 cm (1 polegada) de largura.

[00158] Centralizar o espécime de teste em uma extremidade do painel de teste e aplicar, sem acréscimo de pressão, para cobrir uma área de exatamente 2,54 por 2,54 cm (1 por 1 polegada, com fita.

[00159] Colocar um gancho na extremidade livre do espécime de fita, assegurando-se de que o gancho estenda-se totalmente através da largura do espécie e fique alinhado para distribuir a carga uniformemente.

[00160] Colocar o conjunto de teste no suporte de teste de modo que a extremidade livre do espécime de teste fique na vertical, garantindo que nenhuma força de descascamento aja no espécime.

[00161] Preparar individualmente cada espécie e testar dentro de um minuto. Para dar início ao teste, aplicar a massa de 1000 g ao gancho delicadamente para não causar força de impacto de cisalhamento ao espécime de fita.

[00162] Registrar o lapso de tempo em que o espécime de fita se separou completamente do painel de teste, e o modo de fadiga (fadiga coesiva ou fadiga adesiva).

[00163] Repetir as etapas acima para testar as outras duas tiras de espécie, e calcular a média dos resultados.

EXEMPLO 9

[00164] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229), ácido dímero (hidrogenado; disponível na Aldrich; M_n médio ~ 570, ácido dímero = 98 %, monômero = 1 %, ácido trímero = 1 %), e BPAGE (EEW = 172-174) (a proporção molar de grupos oxirano totais para grupo ácido carboxílico é de cerca de 1:1,07) na presença de AMC-2, e de fitas de PSA (filme de PVC como material de forro) compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00165] AMC-2 (0,065 g) e ácido dímero (4,17 g, contendo 14,6 mmoles de grupos ácido carboxílico) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecidos até 150°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ao balão, BPAGE (0,97 g, contendo cerca de 5,60 mmoles de grupos oxirano) foi então adicionado, e a mistura resultante foi borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Em seguida, o aquecimento e agitação (300 rpm) continuaram por 80 minutos à mesma temperatura para dar um pré-polímero do 1° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade (à temperatura ambiente). A mistura foi então resfriada para 80°C, seguida pela adição de ESO (1,84 g, contendo cerca de 8,06 mmoles de grupos oxirano) à mistura, e o aquecimento e agitação (300 rpm) continuaram por mais 15 minutos à mesma temperatura para dar um pré-polímero do 2° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade (à temperatura ambiente). O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de pré-polímero do 2° estágio foi rapida mente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme e fina de

camada de revestimento pegajosa, formadora de fibras e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160°C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 12 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de filme de PVC foi imediatamente e cuidadosamente aplicada à camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de PVC a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de PVC. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de PVC ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de PVC foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibiu uma força adesiva boa de cerca de 350,25 N/m (2,0 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 302). O método e as condições do teste de adesão da casca a 90° estão descri tos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do

teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na T abela 1.

EXEMPLO 10

[00166] Este exemplo descreve a preparação de uma composição de PSA a partir de ESO (peso equivalente de epóxi ~ 229), ácido sebácico (98% de pureza), e BPAGE (EEW = 172-174) (a proporção molar de grupos oxirano totais para grupo ácido carboxílico é de cerca de 1:1,12) na presença de AMC-2, e de fitas de PSA compreendendo a composição com o auxílio de dois forros removíveis siliconizados com diferentes propriedades de adesão-repelência à composição de adesivo.

[00167] AMC-2 (0,070 g) e BPAGE (1,580 g, contendo cerca de 9,08 mmoles de grupos oxirano) foram carregados em um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um banho de óleo de silicone e um agitador magnético, e aquecidos até 150°C pelo banho de óleo pré-aquecido com agitação para dar uma solução viscosa verde pálido transparente. Ácido sebácico (2,518 g, contendo 24,4 mmoles de grupos ácido carboxílico) foi adicionado ao balão, e em seguida a mistura resultante foi borbulhada com nitrogênio por dois minutos. Depois disso, o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por 60 minutos à mesma temperatura (150°C) para dar um pré-polímero do 1° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente (um pouco nebuloso). À mistura, ESO (2,912 g, contendo cerca de 12,7 mmoles de grupos oxirano) foi adicionado, e o aquecimento e agitação (500 rpm) continuaram por mais 3 minutos à mesma temperatura para dar um pré-polímero do 2° estágio que é um "xarope" verde pálido transparente de alta viscosidade. O balão foi então retirado do banho de óleo, e o xarope de pré-polímero do 2° estágio foi rapidamente aplicado com uma lâmina à face siliconizada de uma folha de forro removível parcialmente siliconizado com uma vareta de vidro em um nível de revestimento de cerca de 7 mg/cm^2, para dar uma camada uniforme e fina de uma

camada de revestimento pegajosa, formadora de fibras e "molhada". A camada de adesivo foi então cuidadosamente coberta (a face siliconizada voltada para dentro) com uma folha de forro removível totalmente siliconizado, resultando em um "sanduíche" que foi então prensado com um cilindro de borracha para conseguir um bom contato entre a composição de adesivo e os dois forros. Subsequentemente, o "sanduíche" foi colocado em forno de circulação de ar mantido a 160 ^{o}C. O calor causou a reação de reticulação da composição de revestimento. O "sanduíche" foi retirado do forno depois de 5 minutos no forno. O forro removível totalmente siliconizado foi removido sem nada retirar da composição de adesivo; uma folha de papel foi imediatamente e cuidadosamente aplicada à camada de adesivo. O novo "sanduíche" foi então prensado com um cilindro de borracha até atingir secagem suficiente do adesivo sobre o forro de papel a fim de proporcionar adesão adequada. Depois que o "sanduíche" esfriou, foi possível remover o forro removível parcialmente siliconizado com a composição de adesivo sendo completamente transferida para o forro de papel. O forro removível siliconizado pode ser opcionalmente deixado para proteção das camadas de adesivo sobre o forro de papel ou ser recuperado para ser reutilizado. O revestimento de adesivo sobre o forro de papel foi uma camada de adesivo "seca", uniforme, brilhosa, de cor verde amarelado pálido, transparente e fina de força coesiva suficiente, e foi constatado que ela não penetrava no forro de papel para dar uma aparência oleosa à fita de PSA. A fita de PSA obtida dessa maneira apresentava boa aderência inicial, formava uma estrutura viscosa quando removida de superfícies (por exemplo, metal, laca, vidro, pele humana) às quais ela era aplicada, e exibiu uma boa força adesiva de cerca de 367,77 N/m (2,1 libra/polegada) sobre aço inoxidável (tipo 316). O método e as condições do teste de adesão da casca a 90° estão descritos no Exemplo 1; a amostra foi removida de modo limpo no teste, sem

deixar resíduos de adesivo no painel. As condições experimentais e os resultados do teste de adesão da casca a 90° estão mostrados na Tabela 1.

[00168] Tendo em vista as muitas modalidades possíveis às quais podem ser aplicados os princípios das composições, artigos de manufatura, e métodos divulgados, será reconhecido que as modalidades ilustradas são apenas exemplos preferidos.

REIVINDICAÇÕES

1. Construção de adesivo sensível à pressão caracterizada pelo fato de compreender:

(A) um substrato de suporte; e

(B) uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato de suporte, em que a composição de adesivo sensível à pressão inclui um produto de reação feito através de reação direta de

(i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado com

(ii) um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos.

2. Construção de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de (ii) compreender um ácido dímero.

3. Construção de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o ácido dímero ser um dímero de ácido oleico e/ou ácido linoleico.

4. Construção de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o óleo vegetal epoxidado ser óleo de soja expoxidado.

5. Construção de adesivo sensível à pressão caracterizada pelo fato de compreender:

(A) um substrato de suporte; e

(B) uma composição de adesivo sensível à pressão disposto sobre o substrato de suporte, em que a composição de adesivo sensível à pressão inclui um produto feito de

(i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado e;

(ii) um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero, ou um pré-polímero ou oligômero ramificado com pelo

menos duas das ramificações do pré-polímero ou oligômero e as extremidades da cadeia capeadas com um grupo ácido carboxílico, em que o pré-polímero capeado com ácido carboxílico ou oligômero capeado com ácido carboxílico é feito de (a) um excesso de ácido dibásico reagido com (b) um glicidil ou um composto epoxidado tendo pelo menos dois grupos epóxi, ou uma combinação dos mesmos.

6. Construção de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o ácido dibásico compreender um ácido dímero.

7. Construção de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o ácido dibásico compreender ácido sebácido.

8. Construção de acordo com a reivindicação 5, 6 ou 7, caracterizada pelo fato de o ácido dibásico ser reagido com um diglicidil éter.

9. Método para produzir uma construção de adesivo sensível à pressão, caracterizado pelo fato de que compreende:

reagir diretamente (i) pelo menos um óleo vegetal epoxidado com (ii) um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos; e

formar sobre um substrato de suporte um adesivo sensível à pressão à partir do produto reacional resultante.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a quantidade de componente (ii) reagido com o óleo vegetal epoxidado variar em uma proporção molar de grupos ácido carboxílico do componente (ii) para grupos epóxi do óleo vegetal epoxidado de 3:1 a 1:3.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de os componentes (i) e (ii) serem os únicos reagentes

formadores de polímero para formar o adesivo sensível à pressão.

12. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o componente (ii) compreender um ácido dímero.

13. Método para produzir uma composição de adesivo sensível à pressão, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) reagir pelo menos um óleo vegetal epoxidado com pelo menos ou ácido ou anidrido monobásico do mesmo resultando em um óleo vegetal epoxidado modificado; e

(b) reagir o óleo vegetal epoxidado modificado com um ácido dímero ou anidrido do mesmo, um ácido trímero ou anidrido do mesmo, um ácido graxo polimerizado ou anidrido do mesmo, ou uma mistura dos mesmos, para produzir uma composição de adesivo sensível à pressão.

14. Método para produzir uma composição de adesivo sensível à pressão caracterizado pelo fato de compreender:

(a) reagir (i) um ácido dibásico com (ii) pelo menos um diglicidil éter para dar um pré-polímero ou oligômero capeado com um grupo ácido carboxílico nas duas extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero, ou um pré-polímero ou oligômero ramificado com pelo menos duas das ramificações do pré-polímero ou oligômero e as extremidades da cadeia do pré-polímero ou oligômero capeadas com um grupo ácido carboxílico; e

(b) reagir pelo menos um óleo vegetal epoxidado com o pré-polímero capeado com ácido carboxílico ou oligômero capeado com ácido carboxílico para produzir uma composição de adesivo sensível à pressão.

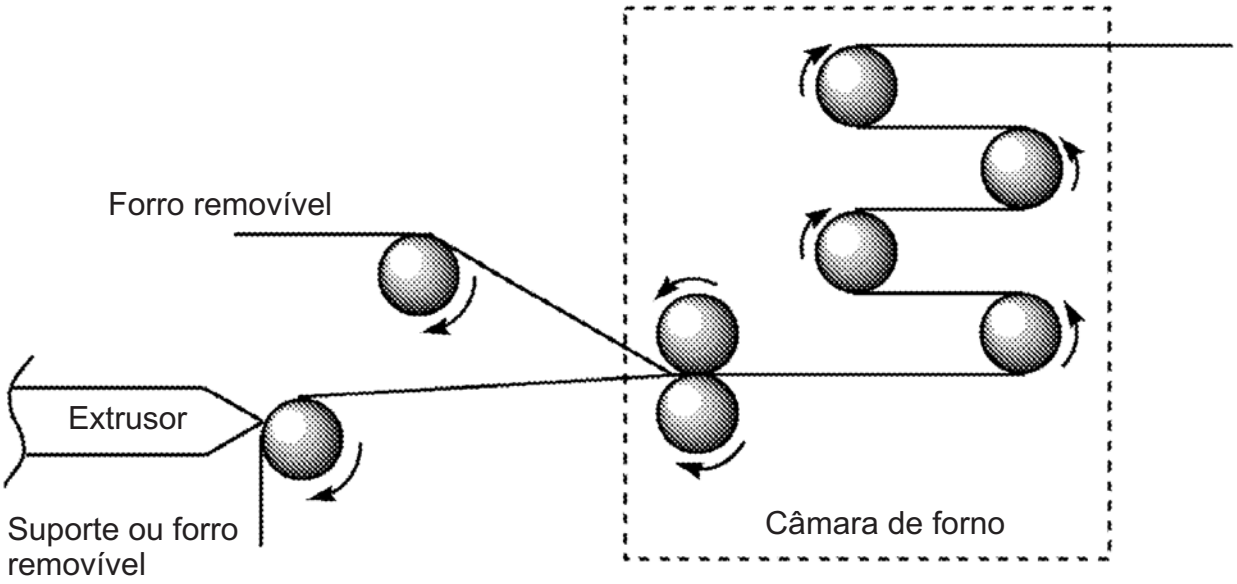

Forro removível
Extrusor
Suporte ou forro removível
Câmara de forno

FIG. 1