

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

(21) **PI0609160-1 A2**



(22) Data de Depósito: 08/03/2006
(43) Data da Publicação: 30/03/2010
(RPI 2047)

(51) *Int.Cl.:*
C09J 4/06 (2010.01)
C08F 255/02 (2010.01)
C08F 285/00 (2010.01)

(54) Título: **ADESIVOS ACRILATOS/METACRILATOS INICIADOS POR POLÍMERO CLOROSSULFONADO**

(30) Prioridade Unionista: 09/03/2005 US 11/077.249

(73) Titular(es): ILLINOIS TOOL WORKS INC.

(72) Inventor(es): DANIEL K. DOE, GARY R. HOVAN, PATRICIA M. SAVORY, XIAOBIN WANG

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2006008172 de 08/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/098967 de 21/09/2006

(57) Resumo: ADESIVOS ACRILATOS/METACRILATOS INICIADOS POR POLÍMERO CLOROSSULFONADO. Uma formulação de adesivo incluindo um monômero acrilato e/ou um monômero metacrilato, uma resina de polímero clorossulfonado, e um agente redutor. O adesivo também inclui zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, que é utilizado como um regulador de perfil de vulcanização. Ainda, o adesivo inclui copolímeros agentes de fortalecimento tendo um Tg muito pequeno para aumentar a força de impacto dos adesivos de vulcanização à baixas temperaturas.

Ref 020070149618
Pi 0609160-1

"ADESIVOS ACRILATOS/METACRILATOS INICIADOS POR
POLÍMERO CLOROSSULFONADO"

Antecedentes

A invenção refere-se genericamente a adesivos a-
5 crilato/metacrilato iniciados por polímero clorossulfonado.
Mais particularmente, a invenção refere-se a adesivos tais
tendo um perfil de cura consistente sobre suas vidas de pra-
teleira, e tendo aperfeiçoadas propriedades de impacto e en-
rijecimento em baixas temperaturas.

10 Esta seção é pretendida introduzir o leitor para
vários aspectos de técnica que podem ser relacionados a vá-
rios aspectos da presente invenção, que são descritos e/ou
reivindicados abaixo. Esta discussão é acreditada ser de a-
ajuda em prover o leitor com informação de fundo para facili-
15 tar um melhor entendimento dos vários aspectos da presente
invenção. Da mesma maneira, deve ser entendido que estas de-
clarações são para serem lidas neste aspecto, e não como ad-
missões de técnica anterior.

Adesivos baseados em acrilato e metacrilato são
20 usados na ligação de componentes, como na construção de au-
tomóveis, barcos, e outros produtos e estruturas. Tipicamen-
te, duas partes do adesivo são preparadas e estocadas antes
de mistura de duas partes para render o adesivo final. Para
adesivos acrilato e metacrilato iniciados por polímeros clo-
25 rossulfonados, uma parte genericamente contem um ou mais i-
niciadores, tal como o polímero clorossulfonado (por exem-
plo, polietileno clorossulfonado), e a outra parte contem
pelo menos um correspondente agente redutor. Genericamente,

os monômeros acrilato e metacrilato podem ser incluídos em ambas as partes.

Tipicamente, as duas partes são misturadas para aplicar o adesivo e para polimerizar os monômeros. Durante a
5 cura das partes adesivas misturadas, a reação ou polimerização dos monômeros acrilato e/ou metacrilato é exotérmica. Assim, as partes adesivas combinadas experimentam um aumento em temperatura até um pico de temperatura de exoterma ser atingido. Após o adesivo atingir sua temperatura de exoterma
10 de pico, a temperatura do adesivo pode gradualmente retornar para temperatura ambiente. O perfil de cura do adesivo pode ser caracterizado, em parte, pelo valor da temperatura de exoterma de pico, e também pelo tempo para atingir a mesma (o tempo de exoterma de pico). Deve ser notado que a temperatura de exoterma de pico e tempo são variáveis genericamente entendidas na indústria de adesivos e são normalmente
15 facilmente mensuráveis.

Outras variáveis de adesivos de interesse, como o tempo de serviço de adesivo (ou tempo aberto), tempo de fixação de adesivo, e assim por diante, podem se relacionar ao
20 tempo de pico de exoterma. Por exemplo, o tempo de serviço tipicamente expira antes do adesivo experimentar sua temperatura de pico de exoterma. Na prática, o tempo de serviço do adesivo pode ser caracterizado como o tempo a partir de
25 quando as duas partes adesivas são misturadas ao ponto de tempo em que as partes adesivas se tornam de difícil aplicação ou não-maleáveis, isto é, no início de um significativo aumento de viscosidade no adesivo durante sua cura. Um ade-

sivo passando seu tempo de serviço pode perder sua habilidade para aderir aos substratos ou objetos sendo ligados. Como para tempo de fixação, ele pode cair em vários pontos ao longo de perfil de cura em relação ao tempo de pico de exotermia, dependendo de como tempo de fixação é definido e de uma dada aplicação, e assim por diante. Certos fabricantes de adesivos e usuários podem caracterizar tempo de fixação como o ponto na cura do adesivo onde a adesão e resistência do adesivo final são tais que os objetos ligados não mais requerem suportes de construção externos, por exemplo. Entretanto, deve ser enfatizado que ambos, o tempo de serviço e tempo de fixação podem ser diferentemente definidos pelos vários fabricantes de adesivos e usuários. Realmente, tempo de serviço e tempo de fixação genericamente são dependentes de aplicação. Por exemplo, o tempo de serviço pode ser uma função do tamanho da pérola adesiva que é aplicada aos objetos ligados, e assim por diante. O tempo de fixação pode depender do tamanho e peso dos objetos ligados, por exemplo, se o tempo de fixação é definido por resistência de manuseio.

Tipicamente, é importante para estes adesivos ter um perfil de cura reproduzível ou que pode ser repetido sobre a vida de prateleira do adesivo, de modo que usuários finais possam prever o tempo de trabalho disponível, tempo de fixação, e assim por diante. Por exemplo, o usuário final pode confiar no perfil de cura previsto para estimar um tempo de fixação para saber quanto o usuário deve esperar antes de retirar de molde ou retirar de grampo os objetos ligados. Em geral, o usuário final pode basear-se no perfil de cura

previsto para desenhar ou modificar seu processo de aplicação. O perfil de cura do adesivo misto deve ser substancialmente o mesmo, se as partes adesivas foram estocadas por um dia, um mês, ou um ano, e deve ser substancialmente o mesmo
5 como o perfil de cura inicial que pode ser reportado pelo fabricante de adesivo ou determinado pelo usuário final. Um perfil de cura que pode ser repetido pode ser especialmente importante na ligação de grandes componentes, como na construção de barcos, cabines de caminhões, trailers de cami-
10 nhões, e outras estruturas.

Novamente, adesivos à base de acrilato e metacrilato que podem ser usados na ligação de objetos, como na fabricação de barcos e caminhões grandes, são aqueles iniciados por polímeros clorossulfonados (por exemplo, polietileno clorossulfonado). Vantajosamente, adesivos baseados em acrilato e metacrilato são genericamente curáveis em temperaturas ambientes. Ainda, os polímeros clorossulfonados não somente iniciam polimerização dos monômeros acrilato e metacrilato, mas também atuam como um modificador polimérico,
15 afetando as propriedades físicas do adesivo curado. Genericamente, tais adesivos, quando curados, exibem desejáveis propriedades físicas, como boa resistência de cisalhamento de sobreposição em maiores temperaturas, por exemplo, 66°C a 104°C (150 a 220°F). Entretanto, estes adesivos iniciados
20 por polímero clorossulfonado, quando curados, podem tornar-se quebradiços em baixas temperaturas, por exemplo, em -40°C (-40°F). Isto é devido, em parte ao fato de que o polímero clorossulfonado tipicamente tem uma temperatura de transição

vítrea, T_g , maior que cerca de -27°C (-17°F). Por isso, é desejável aperfeiçoar a performance (por exemplo, enrijecimento e resistência a impacto) de tais adesivos em baixas temperaturas sem sacrifício de sua performance (por exemplo, resistência de cisalhamento de sobreposição) em altas temperaturas. Um outro problema com o uso destes adesivos é que o perfil de cura varia por toda a vida de prateleira das partes adesivas. Assim, com adesivos acrilato / metacrilato iniciados por polímero clorossulfonado, o tempo e temperatura de pico de exoterma, tempo de trabalho, e tempo de fixação, e outras propriedades relacionadas ao perfil de cura, variam indesejavelmente sobre a vida de prateleira das partes adesivas.

Descrição Detalhada de Realizações Específicas

Uma ou mais realizações exemplares da presente invenção serão descritas abaixo. Em um esforço para prover uma descrição concisa destas realizações, nem todas as características de uma real implementação são descritas no relatório descritivo. Deve ser apreciado que no desenvolvimento de qualquer tal real implementação, como em qualquer desenvolvimento de produto, numerosas decisões específicas de implementação têm de ser feitas para obtenção de metas específicas do desenvolvedor, tal como aquiescência com restrições relacionadas a sistema e relacionadas a negócio, que podem variar de uma implementação para outra. Além disso, deve ser apreciado que um tal esforço de desenvolvimento pode ser complexo e consumidor de tempo, mas pode não obstante ser uma tomada rotineira de desenho, e fabricação para aqueles

versados na técnica tendo o benefício desta exposição.

Para facilitar discussão das presentes técnicas, a descrição escrita é provida em seções. A seção I introduz os benefícios das presentes técnicas. A seção II discute os componentes das formulações adesivas exemplares. A seção III discute resumidamente preparação e aplicação de presentes adesivos. A seção IV provê formulações exemplares.

I. Introdução

As presentes técnicas são direcionadas ao aperfeiçoamento de uso e a performance de adesivos estruturais baseados em acrilato / metacrilato iniciados por polímero clorossulfonado. As técnicas provêm um perfil de cura mais consistente de tais adesivos sobre a vida de prateleira dos adesivos. Além disso, o tempo de pico de exoterma pode ser estendido, se desejado. Ainda, a resistência a impacto e rigidez dos adesivos curados são aperfeiçoados em baixas temperaturas enquanto não sacrificando performance (por exemplo, resistência de cisalhamento de sobreposição) dos adesivos finais em altas temperaturas.

20 A. Perfil de Cura Consistente

Os perfis de cura destes adesivos são feitos mais consistentes sobre sua vida de prateleira através de adição de reguladores de perfil de cura às formulações adesivas. Reguladores de perfil de cura que provêm um perfil de cura substancialmente repetível (por exemplo, repetível tempo de pico de exoterma) são zirconatos de ciclo heteroátomo e titanatos de ciclo heteroátomo. Deve ser notado que o comprimento da vida de prateleira das partes adesivas pode ser de-

pendente de uma variedade de fatores, tais como as ocorrências de cura prematura, degradação excessiva, indesejável aumento em viscosidade, e semelhantes. Bem freqüentemente, os mecanismos ou causas de uma curta vida de prateleira não são conhecidas. Além disso, a vida de prateleira pode ser dependente de aplicação, variando com os requisitos do usuário, por exemplo. Comumente, a vida de prateleira das partes adesivas (isto é, Parte A e Parte B) pode variar de 6 meses a 1 ano. Entretanto, deve ser enfatizado que a vida de prateleira das presentes formulações pode existir fora desta faixa exemplar.

B. Tempo de Pico de Exoterma Estendido

Ainda, água e/ou adicionais agentes quelantes podem ser adicionados à formulação para estender o tempo de pico de exoterma destes adesivos. Um tal tempo de pico de exoterma estendido pode ser desejado, por exemplo, na ligação de objetos ou painéis grandes onde considerável tempo de trabalho é desejado para facilitar aplicação do adesivo para ligar os objetos ou painéis. No exemplo 3 abaixo, com a adição de 1% em peso de água, o tempo para atingir a temperatura de pico de exoterma é estendido de 98 minutos para 180 minutos. No exemplo 4 abaixo, a adição de um agente quelante estendeu o tempo para atingir a temperatura de pico de exoterma de 64 minutos para 108 minutos. O agente quelante utilizado no exemplo 4 foi sal tetra sódio de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA Na₄) em uma solução de água e etileno glicol. É acreditado que agentes quelantes genericamente bloqueiam o efeito adverso de resíduos metálicos e conta-

minação metálica no adesivo sobre a consistência do perfil de cura de adesivo.

C. Aumentados Enrijecimento e Resistência a Impacto

5 Agentes de enrijecimento tendo temperaturas de transição vítrea muito baixas (por exemplo, menos que -50°C) são adicionados à formulação adesiva para redução de fragilidade e para aumento de resistência a impacto do adesivo curado em baixas temperaturas, por exemplo, -40°C (-40°F),
10 enquanto não sacrificando propriedades, como resistência de cisalhamento de sobreposição, em maiores temperaturas, por exemplo, cerca de 82°C (180°F). Isto pode ser importante, por exemplo, para automóveis e barcos tendo partes ligadas com os adesivos baseados em acrilato / metacrilato que podem
15 ser submetidos a vários pesos e forças em uma ampla faixa de ambientes e temperaturas. Por exemplo, caminhões de gado ou trailers tendo tais partes ligadas podem viajar de um ambiente quente no México para um ambiente frio no Canadá, e experimentarem várias cargas e tensões, dependendo do número
20 de animais, o peso, e qualquer desvio de carga no caminhão ou trailer, assim como, a qualidade das estradas e assim por diante. Em um outro exemplo, barcos tendo tais partes ligadas podem ser submetidos a ondas chocando-se em ambos ambientes quente e frio, e assim por diante.

25 Estes agentes de enrijecimento incluem copolímeros (por exemplo, copolímeros de bloco) tendo uma temperatura de transição vítrea, T_g , de pelo menos um domínio na faixa de -50°C a -110°C . Realizações destes novos agentes de enrijeci-

mento incluem copolímeros de estireno - butadieno - estireno (SBS). Exemplos comerciais de tais copolímeros SBS são Kraton D1116 ($T_g = -91^\circ\text{C}$) e Kraton 1184 ($T_g = -91^\circ\text{C}$) de Shell Chemical LP of Houston, Texas. No Exemplo 1 dado abaixo, os adesivos curados, com e sem estes copolímeros SBS de T_g muito baixa, foram submetidos a um teste de queda a -40°C (-40°F) desenvolvido por Thomas Built Buses of High Point, North Carolina. Vantajosamente, como mostrado no exemplo 1, com a adição destes polímeros Kraton ao adesivo, o número de impactos no teste de queda, antes de falha do adesivo testado, aproximadamente dobrou.

II. Componentes das Formulações Adesivas

Os tipos de componentes, e a razão de tais componentes, no sistema redox adesivo podem ser ajustados para mudarem ou regularem a temperatura / tempo de pico de exotermia e o perfil de cura de adesivos acrilato / metacrilato iniciados por polímero clorossulfonado. O sistema redox de adesivo genericamente inclui agentes oxidantes que podem ser iniciadores primários e secundários, como polietileno clorossulfonado e peróxidos (por exemplo, hidroperóxido de cumeno), respectivamente. O sistema redox também inclui tipicamente agentes redutores, tais como aqueles que reagem ou interagem com o grupo cloreto de sulfonila do polímero clorossulfonado para auxiliar geração de radicais iniciantes. Em certas realizações, o sistema redox primariamente determina o perfil de cura de adesivo e pode afetar a vida de prateleira.

Além disso, o balanço entre agentes de enrijeci-

mento polímero elastomérico e modificadores de impacto (por exemplo, polímeros estruturados núcleo - concha) pode ser empregado para manter uma combinação de resistência de ligação, resistência de impacto, resistência à tração, e performance de fadiga cíclica de adesivos curados em baixas temperaturas, por exemplo, menos que -40°C (-40°F), enquanto não sacrificando performance em temperaturas elevadas. Como aqui usado e discutido abaixo, agentes de enrijecimento genericamente refere-se a copolímeros de bloco, enquanto modificadores de impacto refere-se genericamente a copolímeros estruturados núcleo - concha.

Os adesivos das presentes técnicas incluem pelo menos duas partes, Parte A e Parte B, que são misturadas juntas antes de aplicação dos adesivos. Estas duas partes podem ser estocadas pelo fabricante ou usuário final antes de misturadas duas partes para render o adesivo misturado final. Faixas de composições exemplares dos componentes nos adesivos finais, após as partes terem sido misturadas (ainda antes de polimerização), são dadas na Tabela 1. Exemplos dos componentes listados na Tabela 1 também são discutidos abaixo. Além disso, como apreciado por aqueles versados na técnica, outros ingredientes como agentes de transferência de cadeia, pigmentos, espaçadores, fragrâncias, materiais de enchimento, retardadores de fogo, e assim por diante, podem ser adicionados nas presentes formulações adesivas. Deve ser notado que específicas composições exemplares das duas partes (isto é, Parte A e Parte B) antes de mistura são dadas em exemplos específicos listados em Tabelas 2 até 5.

Por último, deve ser notado que as formulações adesivas abrangidas na Tabela 1 podem ser usadas para ligação de objetos na construção e reparo de veículos. Tais veículos podem incluir automóveis, carros, caminhões, caminhões de transporte, caminhões de criações, trailers, ônibus, barcos, 5 é assim por diante. É claro, os presentes adesivos podem ser empregados em uma variedade de outras aplicações, como na construção de lâminas de moinho de vento, e assim por diante.

Tabela 1. Composição de Adesivos Finais Antes de Polimerização

10

Faixas Exemplares, % em peso			
Componente	Faixas X	Faixas Y	Faixas Z
Monômero(s) de acrilato / metacrilato	45 - 75	50 - 70	55 - 65
Resina(s) de polímero clorossulfonado	2 - 16	3 - 12	4 - 8
Agente(s) de Enrijecimento	1 - 20	2 - 16	3 - 10
Modificador(es) de Impacto	10 - 30	13 - 25	16 - 22
Agente(s) Redutor	0,5 - 4	0,8 - 3	1 - 2
Inibidor(es) / Retardador(es)	0,01 - 2	0,05 - 1,8	0,1 - 1,5
Regulador(es) de Perfil de Cura	0,1 - 0,8	0,15 - 0,6	0,2 - 0,4
Ácido(s) Carboxí-	0 - 10	0,5 - 6	1 - 3

lico			
Cera	0,5 - 4	0,8 - 3	1 - 2
Agente(s) Quelante	0 - 0,2	0,01 - 0,1	0,02 - 0,08
Água	0 - 4	0,5 - 3	1 - 2
Iniciador(es) Secundário / Catalisadores	0 - 3	0,5 - 2	0,7 - 1,5
Outros Monômeros	0 - 8	1 - 6	2 - 4
Acelerador(es)	0 - 0,0005	0,00005 - 0,0004	0,00008 - 0,0002

Novamente, Parte A e Parte B são genericamente misturadas no momento de uso para formar o adesivo final. Em certas realizações, Parte A contem o polímero(s) clorossulfonado, ácido(s) carboxílico, e iniciador(es) secundário, enquanto a Parte B contem o agente(s) redutor, regulador(es) de perfil de cura, e acelerador(es). Os componentes restantes na Tabela 1 podem ser colocados em Parte A ou Parte B, ou em ambas. Em uma realização, estes componentes restantes são uniformemente divididos em ambas as partes, exceto que o monômero(s) de acrilato / metacrilato e o modificador(es) de impacto são partilhados entre Parte A e Parte B para provimento de uma viscosidade similar para ambas Parte A e Parte B. A razão de volume entre Parte A e Parte B pode variar grandemente, por exemplo, de 10:1 a 1:2. Em certas realizações, a razão entre Parte A e Parte B é 1:1 em volume.

A. Monômeros Acrilato / Metacrilato

Em geral, os monômeros de acrilato e/ou metacrila-

cia química do adesivo curado final, a quantidade destes monômeros de maior peso molecular genericamente não excede 14% em peso baseado no adesivo final. Em certas realizações, a quantidade é de menos que 9% em peso baseado no adesivo final. Em outras realizações, a quantidade destes monômeros de maior peso molecular é menos que 6% em peso baseado no adesivo final. Um exemplo comercial destes monômeros de maior peso molecular nas presentes formulações é SR 313B, que é uma mistura de metacrilatos C₁₂, C₁₄ e C₁₆ de Sartomer Company, Inc. of Exton, Pennsylvania.

B. Polímero Clorossulfonado

Em certas realizações, os polímeros clorossulfonados, como polietileno clorossulfonado, são usados primariamente como iniciadores de radical livre dos adesivos baseados em acrilato / metacrilato aqui descritos. Como discutido abaixo, iniciadores secundários, tais como certos peróxidos, também podem ser empregados em adição ao polímero clorossulfonado. O polímero clorossulfonado genericamente inclui cloreto de sulfonila residual e também pode ser dissolvido em um monômero vinila polimerizável antes de adição do polímero clorossulfonado à formula adesiva. Exemplos comerciais de polímero clorossulfonado são polietilenos clorossulfonados vendidos sob a marca registrada polímeros HYPALON (borrachas sintéticas) por E.I. Du Pont de Nemours & Company of Wilmington, Delaware. Os grupos sulfonila, tais como aqueles em polímeros HYPALON, provêm sítios reativos para início de polimerização de radical livre na presença de agentes redutores para aplicações de cura em temperatura ambiente. Exem-

plos específicos de polímeros HYPALON que podem ser empregados com as presentes técnicas para aplicações adesivas são HYPALON 20, HYPALON 30, HYPALON 48, e HYPALON LD-999. As diferenças nos vários graus de polímeros HYPALON podem incluir o grau de ramificação nas cadeias de polímero, a porcentagem de cloro nos polímeros, e outros fatores. Por último, deve ser notado que polímero clorossulfonado também pode atuar como um modificador polimérico (isto é, agente de enrijecimento ou modificador de impacto). Entretanto, como discutido abaixo, modificadores poliméricos outros que não polímeros clorossulfonados são tipicamente adicionados às formulações adesivas.

C. Agentes de Enrijecimento

Elastômeros e polímeros empregados como agentes de enrijecimento podem ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) de menos que -25°C , e vantajosamente menos que -50°C . Ainda, estes agentes de enrijecimento beneficilmente podem ser solúveis nos monômeros descritos acima. Em geral, os elastômeros podem incluir polímeros superiores sintéticos. Além disso, os elastômeros podem ser supridos comercialmente como graus cimento ou adesivo. Elastômeros e polímeros empregados com as presentes técnicas podem incluir policloropreno (neopreno) e copolímeros de bloco de butadieno e isopreno com estireno, acrilonitrila, acrilatos, metacrilatos, e semelhantes.

Como discutido, devido polímero clorossulfonados, como polímeros HYPALON, terem temperaturas de transição vítrea relativamente altas, por exemplo, maiores que -27°C (-

17°F), o uso de polímeros clorossulfonados para iniciar os adesivos de acrilato / metacrilato pode resultar nos adesivos curados tornando-se rígidos e quebradiços (baixa resistência a impacto) em baixas temperaturas (por exemplo, -20°C a -50°C). Ainda, o uso de polímeros clorossulfonados nos adesivos de acrilato / metacrilato pode resultar em uma maior densidade de reticulação nos adesivos curados. Assim, também por esta razão, adesivos iniciados por polímeros clorossulfonados podem tender a serem mais quebradiços.

10 Por isso, para aperfeiçoar resistência a impacto em baixas temperaturas, os agentes de enrijecimento adicionados às presentes formulações adesivas podem incluir polímeros elastoméricos de T_g muito baixa que são solúveis nos monômeros de acrilato e/ou metacrilato. Em particular, a T_g de pelo menos um domínio destes agentes de enrijecimento está na faixa de cerca de -50°C a cerca de -110°C, comumente na faixa de cerca de -65°C a cerca de -105°C, e mais comumente na faixa de cerca de -80°C a cerca de -100°C. Exemplos incluem copolímeros de estireno - butadieno - estireno (SBS). O tipo radial destes polímeros SBS pode ser particularmente benéfico como um agente de enrijecimento. Como mencionado, exemplos comerciais destes copolímeros SBS são Kraton D1116 ($T_g = -91^\circ\text{C}$) e Kraton 1184 ($T_g = -91^\circ\text{C}$) de Shell Chemical LP of Houston, Texas. Os agentes de enrijecimento podem aperfeiçoar rigidez e resistência a impacto de adesivos curados em baixas temperaturas, por exemplo, menos que -40°C (-40°F), enquanto não afetando adversamente performance (por exemplo, resistência de cisalhamento de sobreposição)

de adesivos curados em elevadas temperaturas (por exemplo, 65,5°C a 104,4°C (150 a 220°F)). Como indicado na Tabela 1, a quantidade de agentes de enrijecimento genericamente cai dentro de cerca de 1-20% em peso das presentes formulações adesivas.

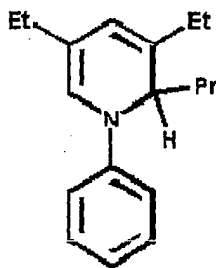
D. Modificadores de Impacto

Os adesivos formulados com modificadores de impacto exibem desejáveis propriedades para muitas aplicações adesivas. Por exemplo, modificadores de impacto têm um efeito similar sobre os adesivos curados como agentes de enrijecimento em redução de fragilidade e aumento de resistência a impacto dos adesivos curados. Os modificadores de impacto também podem prover propriedades de não-deformação e tixotrópicas, e performance anti-deslizamento nos adesivos não-curados. Como aqui expressos, os modificadores de impacto genericamente incluem copolímeros de enxerto que podem ser caracterizados como copolímeros de núcleo - concha tendo um "núcleo" semelhante a borracha, uma "concha" dura, e que intumesce nas composições de monômero metacrilato e/ou acrilato mas não dissolve ali. Exemplos de copolímeros de núcleo - concha são aqueles onde os monômeros de "concha" duros, como estireno, acrilonitrila, ou metacrilato de metila, são enxertados sobre um "núcleo" semelhante a borracha fabricado de polímeros de butadieno, acrilato de butila, acrilato de etila, isopreno e semelhantes. Um tipo de polímero de núcleo - concha é copolímero de metacrilato butadieno estireno (MBS) fabricado através de polimerização de metacrilato de metila na presença de polibutadieno ou uma borracha de copo-

límico de polibutadieno. Exemplos comerciais de tais copolí-
 meros MBS são PARALOID BTA-753 de Rohm and Haas Company of
 Philadelphia, Pennsylvania, e KANE ACE B-564 de Kaneka Texas
 Company of Houston, Texas. Como indicado na Tabela 1, a
 5 quantidade de modificadores de impacto (copolímeros de nú-
 cleo - concha) genericamente cai dentro de cerca de 10-30%
 em peso das presentes formulações adesivas.

E. Agentes Redutores

Genericamente, os agentes redutores empregados nos
 10 presentes adesivos podem reagir ou interagir com o grupo
 cloreto de sulfonila do polímero clorossulfonado. Como indi-
 cado na Tabela 1, a quantidade de agentes redutores emprega-
 da nas presentes formulações adesivas genericamente cai na
 faixa de 0,5-4% em peso. Um exemplo comercial de um tal a-
 15 gente redutor é REILLY PDHP de Reilly Industries, Inc. of
 Indianápolis, Indiana. O agente redutor REILLY PDHP é uma
 mistura na qual o ingrediente ativo é acreditado ser n-
 fenil-2-propil-3,5-dietil-1,2-diidro piridina tendo a fórmu-
 la química $C_{15}H_{25}N$ e a estrutura mostrada abaixo



20

F. Água

Água pode ser adicionada à formulação para esten-
 der o tempo de pico de exoterma e para diminuir a temperatu-
 ra de pico de exoterma. Embora quantidades relativamente pe-

quenas de água possam ser introduzidas para as formulações adesivas indiretamente a partir de materiais brutos e/ou o processo de fabricação, até um adicional de 4% em peso de água pode ser adicionado às formulações adesivas diretamente para ajuste de perfil de cura. No exemplo 3 abaixo, 1% em peso adicional de água adicionado à formulação aumentou o tempo de pico de exoterma de 98 minutos para 180 minutos.

G. Inibidores / Retardadores

Inibidores / retardadores são normalmente usados para prevenção de cura prematura e para auxiliarem o sistema redox no provimento de um desejado e consistente perfil de cura, e assim um consistente tempo de serviço. Exemplos para sistemas acrilato e/ou metacrilato podem incluir combinações de hidroxil tolueno butilado (BHT, 2,6-di-t-butil-p-cresol) e quinona(s), que podem ser comumente empregados para adesivos de tempo aberto médio e longo. Um específico exemplo de um sistema de inibidor / retardador é uma combinação de hidroxil tolueno butilado (BHT) e hidroquinona (HQ). Hidroquinona é também conhecida como para diidroxil benzeno. Como indicado na Tabela 1, os inibidores / retardadores genericamente caem dentro de cerca de 0,01-2% em peso das presentes formulações adesivas.

H. Reguladores de Perfil de Cura

Reguladores de perfil de cura são expressamente aqui definidos como compostos químicos que regulam o perfil de cura do adesivo mas não incluindo os outros componentes listados na Tabela 1 que podem afetar significativamente o perfil de cura, como os inibidores / retardadores, agentes

quelantes, componentes do sistema redox, água, e assim por
diante. Reguladores de perfil de cura em quantidades relati-
vamente baixas (por exemplo, 0,1 a 0,8% em peso do adesivo)
podem benéficamente obter o perfil de cura de adesivos acrí-
5 lato / metacrilato (iniciada em temperatura ambiente por po-
límeros clorossulfonados, como polietileno clorossulfonado
ou polímeros HYPALON) mais consistente sobre a vida de pra-
teleira dos adesivos. Tais reguladores de perfil de cura e-
xemplares podem incluir zirconatos com ciclo heteroátomo e
10 titanatos com ciclo heteroátomo. Um exemplo comercial é KZ
TPP (zirconato de ciclo[di-neopentil (dialil)] pirofosfato
di-neopentil (dialila) de Kenrich Petrochemicals, Inc. of
Bayonne, New Jersey. No exemplo 2 abaixo, com a adição de um
regulador de perfil de cura para a formulação adesiva, o
15 tempo de pico de exoterma variou por menos que 10 minutos.

I. Agentes Quelantes

Agentes quelantes de propósito comum podem ser u-
tilizados nas presentes formulações adesivas (por exemplo,
menos que 0,2% em peso), tal como para adesivos de tempo a-
20 berto médio e longo, para reduzir variação de perfil de cu-
ra. Os agentes quelantes podem ser particularmente efetivos
em redução de variação causada por resíduos de metais nos
materiais brutos adesivos, assim como de contaminação metá-
lica do adesivo durante fabricação, estocagem, e assim por
25 diante. Agentes quelantes também se endereçam a cura prema-
tura causada pelo contato de adesivos acabados com metais
descobertos, tais como aqueles metais descobertos contatados
em equipamento de dispensa de adesivo, e assim por diante.

Além disso, água pode ser usada com o um solvente para os agentes quelantes. No exemplo 4 dado abaixo, em adição a um agente quelante (EDTA Na₄ em água e etileno glicol), estendeu o tempo para atingir a temperatura de pico de exoterma de 64 minutos para 108 minutos.

J. Ácidos carboxílicos

Opcionalmente, um ou mais ácidos orgânicos, como ácidos carboxílicos, podem ser empregados na formulação adesiva para aperfeiçoar adesão do adesivo aos substratos ou componentes. Ácidos carboxílicos exemplares incluem ácido metacrílico, ácido maléico, ácido acrílico, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido malônico, e assim por diante. Adicionais exemplos destes ácidos carboxílicos ou orgânicos são ácido acetileno dicarboxílico, ácido dibromo maléico citrónico, ácido mesacônico, e ácido oxálico. Através de adição de um ou mais ácidos carboxílicos, particularmente ácidos carboxílicos orgânicos fortes, às presentes composições adesivas baseadas em acrilato e/ou metacrilato, as características de ligação das composições adesivas aos componentes e partes estruturais subseqüentemente ligadas são aperfeiçoadas. É acreditado que a adição de ácidos carboxílicos promove adesão a plásticos termo-resistentes e/ou resistentes a solvente, termoendurecidos, termoplásticos, compósitos de resina / vidro, resinas, compósitos reforçados com fibra, metais, e assim por diante, devido a interações no nível molecular, por exemplo, através de ligação de hidrogênio, e semelhantes. Tipicamente, as presentes formulações contêm menos que 10% em peso de ácidos carboxílicos. Foi ainda ve-

rificado que a adição de água a composições contendo estes ácidos pode aumentar sua eficácia, aparentemente através de solubilidade parcial ou aperfeiçoada, que é acreditada auxiliar na sua dissociação. Estes efeitos adesivos ainda podem
5 ser aperfeiçoados por tratamento térmico das ligações durante ou após a etapa de ligação (ou ambos).

K. Iniciadores Secundários

Como discutido, os iniciadores primários das presentes formulações adesivas são polímeros clorossulfonados,
10 como polietileno clorossulfonado (por exemplo, polímeros HYPALON vendidos por Du Pont). Entretanto, iniciadores secundários podem ser empregados como iniciadores suplementares. Ambos iniciadores primários e secundários podem interagir com os correspondentes agentes redutores e são decompos-
15 tos para formação de radicais iniciadores em polimerização de radical livre de monômeros acrilato e metacrilato. Iniciadores secundários podem incluir peróxidos (por exemplo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butila, e assim por diante) que são substancialmente estáveis nos presentes
20 monômeros em temperatura ambiente. Além disso, iniciadores secundários são genericamente menos que 3% em peso das presentes formulações adesivas.

L. Outros Monômeros de Maior PM

Como indicado na Tabela 1, outros monômeros de
25 maior PM podem ser empregados, em tipicamente menos que 8% em peso das presentes formulações adesivas, para redução de temperatura de pico de exoterma (isto é, reduzir ebulição de monômero), para reduzir contração, e assim por diante. Estes

outros monômeros de maior PM são tipicamente moléculas monofuncionais de cadeia maior. Um exemplo são metacrilatos de polietileno glicol. Um exemplo comercial é produto CD550, que é mono metarilato de metoxi polietileno glicol (350) de Sartomer Company, Inc.

M. Cera

Cera com uma faixa de ponto de fusão de 43,3 a 76,6°C (110-170°F) pode ser usada, por exemplo, para minimizar evaporação de monômeros da superfície de adesivos durante aplicação. Uma categoria são ceras de hidrocarbonetos de petróleo. Um exemplo comercial de uma tal cera de hidrocarbonetos de petróleo é Boler 1977 de IGI Inc. de Buena, New Jersey. Genericamente, somente cerca de 0,5 a 4% em peso das presentes formulações adesivas são cera.

15 N. Aceleradores

Uma quantidade catalítica de aceleradores pode ser empregada (por exemplo, menos que 0,0005 % em peso) para formular adesivos de cura rápida (por exemplo, 90 segundos de tempo de serviço). Estes aceleradores ou promotores são primariamente compostos de metal de transição, como acetil acetato de cobre, acetil acetato de vanádio, e assim por diante. Em geral, os aceleradores ou promotores podem ser sais orgânicos de um metal de transição, como naftenato de cobalto, níquel, manganês, ou ferro, octoato de cobre, acetil acetato de cobre, hexoato de ferro, propionato de ferro, e assim por diante.

III. Preparação e Aplicação de Adesivos

Inicialmente, duas partes (Parte A e Parte B) de

um adesivo metacrilato / acrilato iniciado por polímero clo-
rossulfonado são preparadas. Em certas realizações, Parte A
pode incluir polímero clorossulfonado, ácido carboxílico, e
iniciadores secundários, enquanto Parte B pode conter um a-
5 gente redutor, reguladores de perfil de cura e aceleradores.
Certos componentes, como os modificadores de impacto, e os
monômeros metacrilato e/ou acrilato, podem ser divididos en-
tre Parte A e Parte B para provimento de uma viscosidade si-
milar de Partes A e B. Como indicado, a razão em volume en-
10 tre Partes A e Partes B pode variar grandemente, por exemplo
de 10:1 a 1:2. Em algumas realizações, a razão entre Parte A
e Parte B é 1:1 em volume.

Deve ser notado que a ordem de adição na fabrica-
ção de Parte A e Parte B pode variar grandemente. Além dis-
15 so, a preparação comercial de Parte A e Parte B pode envol-
ver fabricação de soluções de pré-mistura ou estoques, res-
friamento de formulações adesivas em etapas intermediárias e
finais, degaseificação de partes adesivas sob vácuo, e as-
sim por diante. Como apreciado por aqueles versados na téc-
20 nica, equipamento que pode ser empregado na fabricação de
Parte A e Parte B inclui vasos, tubulações, válvulas, bombas
de transferência, bombas de vácuo, misturadores (por exem-
plo, agitadores ou dispersadores de alta velocidade), e as-
sim por diante. As formulações de Parte A e Parte B podem
25 ser liberadas para o usuário final em diferentes tipos de
recipientes, variando de pequenos cartuchos a tambores de 55
galões, e semelhantes.

Após preparação de Partes A e B do adesivo, as du-

as partes podem ser estocadas em inventário pelo fabricante de adesivo, o distribuidor, usuário final, e assim por diante. Por outro lado, Parte A e Parte B podem ser usadas ou aplicadas logo após transporte (sem estocagem intermediária) para ligar objetos. Entretanto, é comum tanto para o fabricante como o usuário estocar Parte A e Parte B antes de combinação e uso das duas partes. Assim, como discutido, é genericamente benéfico se ter um perfil de cura consistente sobre a vida de prateleira de Parte A e Parte B. Novamente, é genericamente desejável para o usuário conhecer o comportamento do perfil de cura (por exemplo, temperatura e tempo de pico de exoterma) para gerenciar apropriadamente a aplicação de adesivo e a construção / ligação dos componentes estruturais, peças, partes, e assim por diante. Por isso, ingredientes, tais como reguladores de perfil de cura, são adicionados ao adesivo para provimento de um perfil de cura mais consistente. Em certas realizações, o desvio no tempo de pico de exoterma é de menos que 10 minutos sobre a vida de prateleira do adesivo. Notar que nos exemplos descritos abaixo, o regulador(es) de perfil de cura é adicionado a Parte B. Entretanto, em outras realizações e exemplos, reguladores de perfil de cura podem ser adicionados a Parte ^a

Para aplicar o adesivo, Parte A e Parte B são combinadas ou misturadas (por exemplo, através de um misturador estático). As Parte A e Parte B combinadas então podem ser aplicadas a um primeiro componente e/ou um segundo componente. Após tal aplicação do adesivo, o primeiro componente e o segundo componente podem ser aderidos um ao outro via o ade-

sivo aplicado. Por último, o adesivo é deixado curar, tipicamente em temperatura ambiente.

IV. Exemplos

Aspectos e realizações das presentes técnicas serão descritas com referência aos exemplos que se seguem. Estes exemplos são providos para propósitos de ilustração e não são pretendidos serem construídos como limitantes do escopo das técnicas.

Exemplo 1. Kraton D1116 como um agente de enrijecimento de T_g muito baixa:

Tabela 2. Performance de Baixa Temperatura Com Kraton D1116

Ingrediente				
	Parte A		Parte B	
	Ex. 1-1	Ex. 1-2	Ex. 1-3	Ex. 1-4
Metacrilato de metila	26,3	22,3	58,66	58,66
SR 313B	--	--	4,00	4,00
HYPALON 30	9,75	9,75	--	--
Ácido metacrílico	5,25	5,25	--	--
Neoprene AD10 Premix ^a	42,90	42,90	--	--
Kraton D1116	--	4,00	--	4,00
PARALOID BTA 753	12,80	12,80	23,00	23,00
Cera de parafina IGI 1230	1,00	1,00	--	--

Cera Boler 1977	--	--	1,00	1,00
REILLY PDP	--	--	12,00	12,00
BHT	0,90	0,90	--	--
Ken-React KZ TPP	--	--	0,30	0,30
EDTA Na ₄ Pre- mix 5% ^b	0,40	0,40	0,40	0,40
Hidroperóxido de cumeno	0,70	0,70	--	--

	Ex.1-1/Ex. 1-3	Ex. 1-2/Ex. 1-3	Ex. 1-2/Ex. 1-4
Teste de queda a -40°C, número de choques	< 2	2	3-4
Modo de falha de teste de queda	Linha - li- gação	Substrato	Substrato
Teste de clivagem Chisel ^d a -40°C, polegada	> 12	3-4	2-2,5
Resistência de cisalhamento de sobreposição a 104,4°C, kgf/cm ² e	50,8	48,4	51,1
Modo de Falha a 82,2°C, kgf/cm ² e	CF 76,6	CF 59,8	CF 60,0
Modo de Falha	substrato	40CF60AF	60CF40AF

a. A pré-mistura contém 15,35% em peso de Neopreno AD10, 0,02% de 1,4-NQ e 84,63% de ácido metil metacrílico (MMA).

b. 5% em peso de EDTA Na₄ em 47,5% de água e 47,5% etileno glicol.

c. O teste de queda foi desenvolvido por Thomas Built Buses of High Point, North Carolina. Um testador de Painel de Impacto de Queda de 38,25 kg é empregado.

d. O teste de clivagem chisel foi desenvolvido por Thomas Built Buses como parte de seu teste de queda. A linha de ligação não-partida entre dois painéis é usada para o teste de clivagem chisel. O resultado de teste (em polegadas) é o comprimento de separação ao longo de linha de ligação dos dois painéis.

e. Amostras curadas em temperatura ambiente (RT) por cerca de 16 horas, foram pós-curadas a 115,5°C (240°F) por 30 minutos, e então foram condicionadas em RT por cerca de 4 horas. O substrato foi aço revestido com primer epoxi provido por Thomas Built Buses. As mostras foram puxadas em uma temperatura especificada por 30 minutos. CF: falha coesiva; AF: falha adesiva; 40CF60AF: 40%CF e 60% AF.

No exemplo 1, a razão de mistura de Parte A para Parte B é 10:1 em volume. Os resultados na Tabela 2 demonstram que Kraton D1116 aperfeiçoou a resistência a impacto de adesivo curado a -40°C (-40°F), enquanto o adesivo curado manteve resistência de cisalhamento de sobreposição a 104,4°C (220°F). O aumento em resistência a impacto é demonstrado pelo crescente número de impactos antes de falha

no teste de queda.

Exemplo 2. Efeito de Ken-React KZ TPP sobre o perfil de cura

5 Tabela 3. Efeito de Ken-React KZ TPP sobre tempo de pico de exoterma

Ingrediente	% em peso		
	Parte A		Parte B
	Ex. 2-1	Ex. 2-2	Ex. 2-3
Metacrilato de metila	52,00	58,66	58,26
SR 313B	4,00	6,00	6,00
HYPALON 30	16,00	--	--
Ácido metacrílico	5,00	--	--
Kraton D1116	3,00	3,00	3,00
PARALOID BTA 753	12,00	21,00	21,00
Cera de parafina IGI 1230	1,00	--	--
Cera Boler 1977	--	1,00	1,00
REILLY PDHP	--	3,00	3,00
BHT	0,50	0,50	0,50
HQ	0,04	0,04	0,04
Ken-React KZ TPP	--	0,40	--
5% EDTA Na ₄ Premix	0,40	0,40	0,40
Hidroperóxido de cumeno	1,50	--	--
CD550	--	6,00	6,00
PVA B-15 ^a	4,56	--	--

10 gramas (g) Exoterma em Temperatura Ambiente (RT)

Tempo Antes de Mistura	Tempo / Temperatura de Exoterma	
	Ex. 2-1 / Ex. 2-2	Ex. 2-1 / Ex. 2-3
	Minutos / °C	Minutos / °C
Inicial	83 / 119,4	54 / 120,5
1 mês	82 / 112,7	76 / 109,4
2 meses	79 / 118,8	79 / 117,2
3 meses	80 / 116,6	84 / 110,5
4 meses	78 / 118,3	85 / 117,7

a. PVA B-15 é homopolímero de acetato de polivinila de McGean-Rohco, Inc. of Cleveland, Ohio, e é usado como agente de controle de contração.

No exemplo 2, a razão de mistura de Parte A para Parte B é 1:1 em volume. Ken-React KZ TPP afeta não somente o perfil de cura inicial (que pode ser descrito com o gráfico exotérmico de temperatura de adesivo versus tempo) mas também a estabilidade do perfil de cura sobre a vida de prateleira. Neste exemplo, com a adição de um zirconato de ciclo heteroátomo, o tempo para atingir tempo de pico de exoterma desviou 1 a 5 minutos do tempo de pico de exoterma inicial sobre um período de quatro meses. Em contraste, sem a adição de um zirconato de ciclo heteroátomo, o tempo de pico de exoterma desviou por tanto quanto 30 minutos do tempo de pico de exoterma inicial sobre o mesmo período de quatro meses. Além disso, sem a adição de um zirconato de ciclo heteroátomo, o tempo de pico de exoterma (e assim potencialmente o tempo de fixação) diminuiu sobre o período de quatro meses.

Exemplo 3. Efeito de água sobre perfil de cura

20 Tabela 4. Efeito de água sobre tempo e temperatura de exo-

terma inicial

Ingrediente	% em peso			
	Parte A		Parte B	
	Ex. 3-1	Ex. 3-2	Ex. 3-3	Ex. 3-4
Metacrilato de metila	52,00	51,00	58,66	57,66
SR 313B	4,00	4,00	6,00	6,00
HYPALON 30	16,00	16,00	--	--
Ácido metacrílico	5,00	5,00	--	--
Kraton D1116	3,00	3,00	3,00	3,00
PARALOID BTA 753	12,00	12,00	21,00	21,00
Cera de parafina IGI 1230	1,00	1,00	--	--
Cera Boler 1977	--	--	1,00	1,00
REILLY PDHP	--	--	3,00	3,00
BHT	0,50	0,50	0,50	0,50
HQ	0,04	0,04	0,04	0,04
Ken-React KZ TPP	--	--	0,40	0,40
5% EDTA Na ₄ em H ₂ O	0,40	0,40	0,40	0,40
Água	--	1,00	--	1,00
Hidroperóxido de cumeno	1,50	1,50	--	--
CD550	--	--	6,00	6,00
PVA B-15	4,56	4,56	--	--

10 g exoterma em RT, minutos/°C

Ex. 3-1 / Ex. 3-3

Ex. 3-2 / Ex. 3-4

98/116,1

180/92,7

5

No exemplo 3, a razão de mistura de Parte A para

Parte B é 1:1 em volume. Como indicado na Tabela 4, um adicional de 1% de água quase dobrou o tempo de pico de exoterma (e assim potencialmente o tempo de trabalho), mas ao mesmo tempo resfriou a temperatura de pico de exoterma por 5,5°C. O tempo de pico de exoterma é aumentado de 98 minutos para 180 minutos.

Exemplo 4. Efeito de EDTA Na₄ sobre o perfil de cura:
Tabela 5. Fórmulas com e sem EDTA Na₄ Premix e Suas Exotermas

Ingrediente	% em peso			
	Parte A		Parte B	
	Ex. 4-1	Ex. 4-2	Ex. 4-3	Ex. 4-4
Metacrilato de metila	51,94	52,04	59,10	58,70
SR 313B	4,00	4,00	6,00	6,00
HYPALON 30	16,00	16,00	--	--
Ácido metacrílico	5,00	5,00	--	--
Kraton D1116	3,00	3,00	3,00	3,00
PARALOID BTA 753	12,00	12,00	21,00	21,00
Cera de parafina IGI 1230	1,00	1,00	--	--
Cera Boler 1977	--	--	1,00	1,00
REILLY PDHP	--	--	3,00	3,00
BHT	1,00	1,00	1,00	1,00
Ken-React KZ TPP	--	--	0,40	0,40
5% EDTA Na ₄ Premix	--	0,40	--	0,40
Hidroperóxido de cumeno	1,50	1,50	--	--

CD550	--	--	6,00	6,00
PVA B-15	4,56	4,56	--	--

10 g exoterma em RT, minutos/°C

Ex. 4-1 / Ex. 4-3

Ex. 4-2 / Ex. 4-4

64/125

106/113,3

A razão de mistura de Parte A para Parte B é 1:1
 5 em volume. A Tabela 5 mostra que adição de 0,40% de EDTA Na₄
 Premix 5% diminuiu significativamente a cura a partir de tem-
 po de pico de exoterma inicial de 64 minutos sem EDTA Na₄
 Premix para 108 minutos com EDTA Na₄ Premix.

Embora a invenção possa ser suscetível a várias
 10 modificações e formas alternativas, específicas realizações
 foram mostradas a título de exemplo e foram aqui descritas
 em detalhes. Entretanto, deve ser entendido que a invenção
 não é pretendida ser limitada às particulares formas mostra-
 das. Antes, a invenção cobrirá todas as modificações, equi-
 15 valentes, e alternativas caindo dentro do espírito e escopo
 da invenção como definida pelas seguintes reivindicações a-
 postas.



PI0609160-1

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

um monômero acrilato ou um monômero metacrilato,
5 ou combinações dos mesmos;

uma resina de polímero clorossulfonado; e

um regulador de perfil de vulcanização compreendendo um zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos.

10 2. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender um agente redutor para um grupo cloreto de sulfonila da resina de polímero clorossulfonado.

15 3. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo regulador de perfil de vulcanização compreender zirconato de ciclo[diopentil(dialil)]pirofosfatodineopentil(dialil).

20 4. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pela resina de polímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

5. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender água, um agente quelante, um agente fortalecedor, um modificador de impacto, ou um inibidor/retardador, ou qualquer combinação dos mesmos.

25 6. Adesivo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo agente quelificador compreender uma pré-mistura de sal tetrasódico de ácido etilenodiaminotetracético em água e etileno glicol.

7. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo agente fortalecedor compreender policloropreno, um copolímero de butadieno com estireno, ou um copolímero de butadieno com isopreno, ou qualquer combinação dos mesmos.

8. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo agente fortalecedor compreender um copolímero tendo uma temperatura de transição vítrea de pelo menos um domínio menor que -50°C .

9. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo modificador de impacto compreender copolímero de metacrilato butadieno estireno (MBS).

10. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo inibidor/retardador compreender hidroxitolueno butilado (BHT).

11. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo inibidor/retardador compreender hidroquinona (HQ).

12. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos;

um polímero clorossulfonado;

um agente redutor para o grupo cloreto de sulfonila do polímero clorossulfonado; e

onde o tempo de pico exotérmico da formulação de adesivo varia menos que 10 minutos sobre o prazo de validade da formulação adesiva.

13. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo polímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

14. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos;

um polímero clorossulfonado;

um agente redutor para o grupo cloreto de sulfonila do polietileno clorossulfonado; e

um copolímero de agente fortalecedor substancialmente solúvel no monômero acrilato ou no monômero metacrilato, onde a temperatura de transição vítrea de pelo menos um domínio do copolímero de agente fortalecedor é menor que - 50°C.

15. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** pelo copolímero de agente fortalecedor compreender copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS).

16. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** pelo copolímero de agente fortalecedor compreender um tipo radical de copolímero.

17. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

uma primeira parte e uma segunda parte separada da primeira parte, onde:

a primeira parte compreende um monômero acrilato ou um monômero metacrolato, ou combinações dos mesmos, e um

polímero clorossulfonado, e

a segunda parte compreende um agente redutor e um regulador de perfil de vulcanização, em que o regulador de perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-
5 heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos.

18. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela primeira parte compreender um ácido carboxílico, ou um iniciador secundário, ou combina-
10 ções dos mesmos.

19. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADA** pelo iniciador secundário compreender peróxido.

20. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela segunda parte compreender um
15 acelerador.

21. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 20, **CHARACTERIZADA** pelo acelerador compreender um composto de transição-metal orgânico.

20 22. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela segunda parte compreender o monômero acrilato ou o monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, em que o monômero é repartido entre a primeira parte e a segunda parte para ajustar uma primeira viscosida-
25 de da primeira parte e a segunda viscosidade da segunda parte.

23. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela razão de volume da primeira

parte para a segunda parte é na faixa de 10:1 a 1:2.

24. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo polímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

5 25. Método de fabricação de adesivo, **CARACTERIZADO** por compreender:

preparar uma primeira parte compreendo um monômero acrilato ou o monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, e um polímero clorossulfonado; e

10 preparar uma segunda parte separada da primeira parte, a segunda parte compreendendo um agente redutor e um regulador de perfil de vulcanização, em que o regulador de perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações
15 dos mesmos.

26. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo copolímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

27. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pela razão de volume da primeira parte para a
20 segunda parte é na faixa de 10:1 a 1:2.

28. Método de uso de adesivo, **CARACTERIZADO** por compreender:

misturar a primeira parte do adesivo com a segunda
25 parte do adesivo, em que:

a primeira parte compreende um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, e um polímero clorossulfonado, e

a segunda parte compreende um agente redutor e um regulador de perfil de vulcanização, o regulador de perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos,

5 aplicar a mistura da primeira parte e da segunda parte a um primeiro substrato, e

aglutinar um segundo substrato ao primeiro substrato.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28,
10 **CARACTERIZADO** pela primeira parte ou a segunda parte, ou ambas, compreender um copolímero agente fortalecedor solúvel em monômero acrilato ou em monômero metacrilato, onde a temperatura de transição vítrea de pelo menos um domínio do copolímero de agente fortalecedor é menor que -50°C .

15 30. Método para aglutinar dois objetos, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

fornecer um primeiro objeto e um segundo objeto;

20 aplicar um adesivo ao primeiro objeto, onde o adesivo é formado pela combinação de uma primeira parte do adesivo com uma segunda parte do adesivo, onde:

a primeira parte compreende um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou uma combinação destes, e uma resina de polímero clorossulfonado; e

25 a segunda parte compreende um agente redutor e um regulador do perfil de vulcanização, onde o regulador do perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-heteroátomo ou um titanato de ciclo-heteroátomo, ou uma combinação dos mesmos; e

aderir o primeiro objeto ao segundo objeto via o adesivo.

31. Produto, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5 componentes aglutinados com um adesivo compreendendo a seguinte formulação:

um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou uma combinação dos mesmos;

uma resina de polímero clorossulfonado; e

10 um regulador de perfil de vulcanização compreendendo um zirconato de ciclo-heteroátomo ou um titanato de ciclo-heteroátomo, ou uma combinação dos mesmos.

32. Produto, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto compreende um veículo.
15

33. Produto, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

componentes aglutinados com um adesivo compreendendo os seguintes constituintes:

20 um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou uma combinação dos mesmos;

uma resina polímero clorossulfonado; e

um copolímero tendo uma temperatura de transição vítrea menor que -50°C de pelo menos um domínio do copolímero.
25

RESUMO

"ADESIVOS ACRILATOS/METACRILATOS INICIADOS POR POLÍMERO CLOROSSULFONADO"

Uma formulação de adesivo incluindo um monômero acrilato e/ou um monômero metacrilato, uma resina de polímero clorossulfonado, e um agente redutor. O adesivo também inclui zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, que é utilizado como um regulador de perfil de vulcanização. Ainda, o adesivo inclui copolímeros agentes de fortalecimento tendo um T_g muito pequeno para aumentar a força de impacto dos adesivos de vulcanização à baixas temperaturas.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

um monômero acrilato ou um monômero metacrilato,
5 ou combinações dos mesmos;

uma resina de polímero clorossulfonado; e

um regulador de perfil de vulcanização compreendendo um zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos.

10 2. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender um agente redutor para um grupo cloreto de sulfonila da resina de polímero clorossulfonado.

15 3. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo regulador de perfil de vulcanização compreender zirconato de ciclo[dineopentil(dialil)]pirofosfatodineopentil(dialil).

20 4. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pela resina de polímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

5. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender água, um agente quelante, um agente fortalecedor, um modificador de impacto, ou um inibidor/retardador, ou qualquer combinação dos mesmos.

25 6. Adesivo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo agente quelificador compreender uma pré-mistura de sal tetrassódico de ácido etilenodiaminotetracético em água e etileno glicol.

13. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo polímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

14. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos;

um polímero clorossulfonado;

um agente redutor para o grupo cloreto de sulfonila do polietileno clorossulfonado; e

um copolímero de agente fortalecedor substancialmente solúvel no monômero acrilato ou no monômero metacrilato, onde a temperatura de transição vítrea de pelo menos um domínio do copolímero de agente fortalecedor é menor que - 50°C.

15. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** pelo copolímero de agente fortalecedor compreender copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS).

16. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** pelo copolímero de agente fortalecedor compreender um tipo radical de copolímero.

17. Formulação de adesivo, **CARACTERIZADA** por compreender:

uma primeira parte e uma segunda parte separada da primeira parte, onde:

a primeira parte compreende um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, e um

polímero clorossulfonado, e

a segunda parte compreende um agente redutor e um regulador de perfil de vulcanização, em que o regulador de perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-
5 heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos.

18. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela primeira parte compreender um ácido carboxílico, ou um iniciador secundário, ou combina-
10 ções dos mesmos.

19. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADA** pelo iniciador secundário compreender peróxido.

20. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela segunda parte compreender um
15 acelerador.

21. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 20, **CHARACTERIZADA** pelo acelerador compreender um composto de transição-metal orgânico.

22. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela segunda parte compreender o
20 monômero acrilato ou o monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, em que o monômero é repartido entre a primeira e a segunda parte para ajustar uma primeira viscosidade da
25 primeira parte e a segunda viscosidade da segunda parte.

23. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADA** pela razão de volume da primeira parte para a segunda parte é na faixa de 10:1 a 1:2.

24. Formulação de adesivo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo polímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

25. Método de fabricação de adesivo, **CARACTERIZADO**
5 por compreender:

preparar uma primeira parte compreendo um monômero acrilato ou o monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, e um polímero clorossulfonado; e

10 preparar uma segunda parte separada da primeira parte, a segunda parte compreendendo um agente redutor e um regulador de perfil de vulcanização, em que o regulador de perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos.

15 26. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo copolímero clorossulfonado compreender polietileno clorossulfonado.

27. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pela razão de volume da primeira parte para a
20 segunda parte é na faixa de 10:1 a 1:2.

28. Método de uso de adesivo, **CARACTERIZADO** por compreender:

misturar a primeira parte do adesivo com a segunda parte do adesivo, em que:

25 a primeira parte compreende um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou combinações dos mesmos, e um polímero clorossulfonado, e

a segunda parte compreende um agente redutor e um

regulador de perfil de vulcanização, o regulador de perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-heteroátomo ou titanato de ciclo-heteroátomo, ou combinações dos mesmos,

5 aplicar a mistura da primeira parte e da segunda parte a um primeiro substrato, e

ligar um segundo substrato ao primeiro substrato.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, **CARACTERIZADO** pela primeira parte ou a segunda parte, ou ambas, compreenderem um copolímero agente fortalecedor solúvel em monômero acrilato ou em monômero metacrilato, onde a temperatura de transição vítrea de pelo menos um domínio do copolímero de agente fortalecedor é menor que -50°C .

10

30. Método para aglutinar dois objetos, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

15 fornecer um primeiro objeto e um segundo objeto;
aplicar um adesivo ao primeiro objeto, onde o adesivo é formado pela combinação de uma primeira parte do adesivo com uma segunda parte do adesivo, onde:

20 a primeira parte compreende um monômero acrilato ou um monômero metacrilato, ou uma combinação destes, e uma resina de polímero clorossulfonado; e

a segunda parte compreende um agente redutor e um regulador do perfil de vulcanização, onde o regulador do perfil de vulcanização compreende um zirconato de ciclo-heteroátomo ou um titanato de ciclo-heteroátomo, ou uma combinação dos mesmos; e

25

aderir o primeiro objeto ao segundo objeto via o adesivo.

31. Produto, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

componentes aglutinados com um adesivo compreendendo a seguinte formulação:

5 um monômero acrilato ou um monômero metacrilato,
ou uma combinação dos mesmos;
 uma resina de polímero clorossulfonado; e
 um regulador de perfil de vulcanização compreendendo um zirconato de ciclo-heteroátomo ou um titanato de
10 ciclo-heteroátomo, ou uma combinação dos mesmos.

32. Produto, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto compreende um veículo.

33. Produto, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

15 componentes ligados com um adesivo compreendendo os seguintes constituintes:

 um monômero acrilato ou um monômero metacrilato,
ou uma combinação dos mesmos;
20 uma resina polímero clorossulfonado; e
 um copolímero tendo uma temperatura de transição vítrea menor que -50°C de pelo menos um domínio do copolímero.