

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 96 083**

**REQUERENTE:** LORD CORPORATION, norte-americana, com sede em Thomas Lord Research Center, 405-407 Gregson Drive P.O. Box 8225, Cary, NC 27512-8225, Estados Unidos da América

**EPÍGRAFE:** "Processo de preparação de um adesivo de ligação de borracha a metal, com camada única à base de poliolefina halogenada"

**INVENTORES:** Douglas H. Mowrey

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Estados da América em 04 de Dezembro de 1989 sob o nº 07/445 523

71 877

BKCD/MP/IR-1841(CE)



PATENTE Nº 96 083

"Processo de preparação de um adesivo de ligação de borracha a metal, com camada única à base de poliolefina halogenada"

para que

LORD CORPORATION, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

### R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de uma composição adesiva de ligação de borracha a metal numa camada única, caracterizado por compreender a mistura essencialmente de:

- (i) pelo menos uma poliolefina contendo halogéneo;
- (ii) cerca de 1 a cerca de 200 partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de pelo menos um composto nitroso aromático;
- (iii) cerca de 10 a cerca de 120 partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de pelo menos um óxido metálico seleccionado no grupo constituído por óxido de zinco e óxido de magnésio;
- (iv) de zero a cerca de 50 (por exemplo de cerca de 10 a cerca de 40) partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de pelo menos um composto maleimida;
- (v) de zero a cerca de 40 (por exemplo de cerca de 5 a cerca de 30) partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de um agente de vulcanização, seleccionado no grupo constituído por enxofre e selénio;
- (vi) de zero a cerca de 50 (por exemplo de cerca de 2 a



cerca de 50) partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de uma resina epoxi fenólica; e

(vii) um diluente inerte, numa quantidade suficiente para proporcionar uma composição tipo verniz, adequada para uso como adesivo, possuindo o referido verniz um teor em sólidos total compreendido na gama de cerca de 5 a cerca de 80 por cento.

A composição adesiva assim obtida exibe fortes ligações borracha-metal com excelente resistência às condições ambientais e não necessita de aplicação prévia de primário na superfície metálica.

MEMORIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se ao processo de preparação de composições adesivas isentas de chumbo, com uma camada única capazes de ligar borracha a metal, sem necessidade de um primário.

Como regra geral, a maior parte dos adesivos conhecidos que demonstram ser eficazes como camada única isto é como agentes de ligação de borracha a metal, sem primário, são geralmente úteis apenas para a ligação de elastômeros específicos a substratos específicos e apresentam, portanto, lamentavelmente, uma grande falta de versatilidade. Este problema de falta de versatilidade destes adesivos por parcialmente minorado pelo uso de uma camada de primário aplicada ao substrato metálico e uma camada de cobertura que adere entre o elastômero e o primário.

Em adição ao problema da versatilidade, a maioria dos sistemas adesivos numa única camada apresentam uma ou mais outras desvantagens, incluindo uma incapacidade geral para proporcionar uma adesão ótima particularmente a temperaturas elevadas, fraca estabilidade à armazenagem, fraca resistência a pré-endurecimento, fraca resistência à corrosão e fraca resistência da ligação adesiva às condições ambientais, tais como solventes, humidade e semelhantes.

Mais recentemente, foram desenvolvidas composições de uma única camada que satisfazem estes requisitos. No entanto, estas composições adesivas requerem a utilização de compostos de chumbo para alcançar os resultados desejados. Por exemplo, a patente dos E.U.A. nº 3 640 941 descreve um adesivo para ligação de borracha a metal com uma única camada, contendo quatro ingredientes essenciais: (A) um polímero de enxerto de um polibutadieno e de um monômero ciclo-pentadieno substituído, (B) fosfito de chumbo dibásico, (C) resorcinol e (D) um solvente volátil. Neste sistema adesivo descreve-se a necessidade de utilizar entre 25-150 partes em peso de fosfato de chumbo dibásico, por 100 partes em peso de polímero, para alcançar o efeito desejado.



Outra composição adesiva com uma única camada, aceite comercialmente, é descrita na Patente dos E.U.A. nº 4 119 587. Esta Patente descreve uma composição adesiva composta por três constituintes essenciais: (a) composto poliolefínico halogenado, (b) composto nitroso aromático e (c) sais de chumbo.

Tendo em consideração os efeitos ambientais potencialmente adversos, postos pela presença de chumbo, era altamente desejável o desenvolvimento de uma composição adesiva de ligação de borracha a metal, com uma única camada, que possuísse todas as características acima mencionadas, sem necessidade de compostos de chumbo.

Segundo um aspecto, o presente invento proporciona uma composição adesiva isenta de chumbo, capaz de ligar uma variedade de elastômeros a diversos substratos metálicos, sem necessidade de um primário.

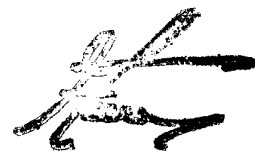
Adicionalmente, o presente invento proporciona um processo para a preparação de uma composição adesiva numa única camada de uso geral, exibindo uma excelente versatilidade de ligação, resistência ao arrastamento, estabilidade à armazenagem e resistência ambiental.

O invento proporciona também um adesivo de ligação de borracha a metal numa única camada, que proporciona uma excelente inibição da corrosão.

Segundo outro aspecto, o invento proporciona um sistema adesivo, isento de chumbo, que apresenta diversas vantagens de manuseamento e permite a realização de leituras através da espessura da película seca, usando equipamento que emprega técnicas de difusão de retorno beta.

Assim, o invento inclui uma composição adesiva de borracha a metal numa única camada, constituída essencialmente por:

- (i) pelo menos uma poliolefina contendo halogéneo;
- (ii) de cerca de 1 a cerca de 200 partes em peso, por 100 partes em peso da poliolefina referida, de pelo menos



um composto nitroso aromático;

- (iii) de cerca de 10 a cerca de 120 partes em peso, por 100 partes em peso da poliolefina referida, de pelo menos um óxido metálico, seleccionado no grupo constituído por óxido de zinco e óxido de magnésio;
- (iv) de zero a cerca de 25 partes em peso, por 100 partes em peso da poliolefina referida, de pelo menos um composto maleimida;
- (v) de zero a cerca de 40 partes em peso, por 100 partes em peso da poliolefina referida, de um agente de vulcanização seleccionado no grupo constituído por enxofre e selénio;
- (vi) de zero a cerca de 80 partes em peso, por 100 partes em peso, da poliolefina referida, de uma resina epoxi fenólica; e
- (vii) um diluente inerte, encontrando-se o referido diluente presente numa quantidade suficiente para proporcionar uma composição de verniz, adequada para uso como adesivo, possuindo o verniz referido um teor total de sólidos compreendido na gama de cerca de 5 a cerca de 80 por cento.

As composições adesivas de acordo com o presente invento são caracterizadas pela capacidade inesperada de proporcionar fortes ligações borracha-suporte, com resistência ambiental de boa a excelente, sem necessidade de aplicação prévia de primário à superfície do substrato. No entanto, as composições do invento podem, se desejado, ser utilizadas com composições de primário para substrato convencionais. As composições proporcionam uma adesão excelente tanto para composições elastoméricas não vulcanizadas como para as vulcanizadas, sem requerer tratamento, tal como cloração da superfície de borracha. Adicionalmente, as composições do invento, além de proporcionarem sistemas adesivos numa única camada, caracterizados por uma excelente adesão primária e resistência ambiental, exibem ainda uma excelente

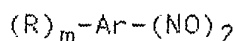
estabilidade à armazenagem, resistência ao arrastamento, resistência ao pré-endurecimento, boas características de deposição e são eficazes num largo espectro de temperaturas de ligação, por exemplo de cerca de 90°C a cerca de 180°C ou mais.

O componente de poliolefina contendo halogéneo, das composições adesivas, pode ser constituído por elastómeros naturais ou sintéticos. Os halogéneos empregues nos elastómeros poliolefínicos halogenados serão geralmente cloro ou bromo, apesar de se poder usar também o flúor. Podem também empregar-se misturas de halogéneos, caso em que o elastómero poliolefínico contendo halogéneo, estará substituído com mais de um halogéneo. A quantidade de halogéneo não é crítica e pode variar desde valores tão baixos como cerca de 3 por cento em peso até mais do que cerca de 70 por cento em peso, dependendo da natureza da base de polímero. Os elastómeros poliolefínicos contendo halogéneo e a sua preparação são bem conhecidos na arte, entendendo-se não ser necessário elucidar em detalhe a composição ou preparação destes materiais. Os elastómeros poliolefínicos contendo halogéneo, representativos, incluem, sem ficarem a estes limitados, borracha natural clorada, borrachas sintéticas contendo cloro e bromo, incluindo policloropreno, policloropreno clorado, polibutadieno clorado, copolímeros de butadieno-estireno clorados, copolímeros de etileno-propileno clorados e terpolímeros de etileno/propileno/dieno não conjugado, polietileno clorado, polietileno clorossulfonado, poli(1,3-dicloro-1,3-butadieno) bromado, copolímeros de alfacloroacrilonitrilo e 2,3-dicloro-1,3-butadieno, poli(cloreto de vinilo) clorado e semelhantes, incluindo misturas de tais elastómeros contendo halogéneo. Assim, podem empregar-se na prática deste invento, praticamente todos os derivados conhecidos de elastómeros naturais e sintéticos contendo halogéneo incluindo mesmo misturas desses elastómeros. Presentemente, os elastómeros de polietileno clorossulfonado, isolados ou em combinação com borracha clorada, constituem os polímeros formadores de películas, contendo halogéneo, preferidos.



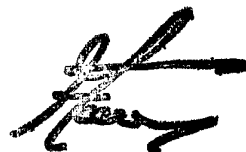
Os componentes nitroso-aromáticos que são adequados para uso na prática do presente invento podem ser qualquer hidrocarboneto aromático, tais como benzenos, naftalenos, antracenos, bifenilos e semelhantes, contendo pelo menos dois grupos nitroso ligados directamente a átomos de carbono não adjacentes no anel. Mais particularmente, esses compostos nitroso são descritos como compostos aromáticos poli-C-nitrosos, possuindo de 1 a 3 núcleos aromáticos, incluindo núcleos aromáticos condensados, possuindo 2 a 6 grupos nitroso ligados directamente a átomos de carbono nucleares não adjacentes. Os materiais poli-C-nitroso presentemente preferidos são os compostos aromáticos dinitroso, especialmente os dinitrosobenzenos e dinitroso-naftalenos, tais como meta ou para-dinitrosobenzenos e meta ou para-dinitroso-naftalenos. Os átomos de hidrogéneo nuclear dos núcleos aromáticos podem ser substituídos por alquilo, alcoxi, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo, arilamina, arilnitroso, amino, halogéneo, e grupos semelhantes. A presença desses substituintes no núcleo aromático tem pouco efeito na actividade dos compostos poli-C-nitroso do presente invento. De acordo com o conhecimento actual, não há limitação quanto ao carácter do substituinte, e esses substituintes podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Assim, quando se faz aqui referência a "compostos aromáticos", "benzenos" ou "naftalenos" poli-C-nitroso ou di-C-nitroso, deverá entender-se que esta inclui os compostos nitroso substituídos e não substituídos, a menos que se estabeleça de modo diferente.

Os componentes poli-C-nitroso particularmente preferidos são caracterizados pela fórmula:



em que Ar é seleccionado no grupo constituído por fenileno e naftaleno;

R é um radical orgânico monovalente seleccionado no grupo constituído por radicais alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, alquilarilo, arilamina e alcoxi, possuindo 1 a 20 átomos de



carbono, amino ou halogéneo e é preferivelmente um grupo alquila possuindo 1 a 8 átomos de carbono; e

m é zero, 1, 2, 3 ou 4 e preferivelmente é zero.

Uma listagem parcial, não limitativa de compostos poli-C-nitroso convenientes, adequados para uso na prática do invento, inclui m-dinitrosobenzeno, p-dinitrosobenzeno, m-dinitroso-naftaleno, p-dinitroso-naftaleno, 2,5-dinitroso-p-cimeno, 2-metil-1,4-dinitrosobenzeno, 2-metil-5-cloro-1,4-dinitrosobenzeno, 2-fluoro-1,4-dinitrosobenzeno, 2-metoxi-1,3-dinitrosobenzeno, 5-cloro-1,3-dinitrosobenzeno, 2-benzil-1,4-dinitrosobenzeno e 2-ciclo-hexil-1,4-dinitrosobenzeno. A quantidade de composto aromático dinitroso usado no adesivo pode variar entre 1 e 200 partes em peso, por 100 partes de poliolefina e preferivelmente varia entre 50 e 150 partes.

Os óxidos metálicos que são adequados para uso no presente invento são o óxido de zinco e o óxido de magnésio. Os óxidos metálicos são artigos comerciais bem conhecidos, não havendo, pois, necessidade de os discutir aqui em detalhe. Chama-se a atenção para o facto de se terem testado outros óxidos, incluindo óxido de chumbo, óxido de ferro e óxido de cálcio em adesivos de borracha a metal numa única camada, mas estes óxidos não conseguiram proporcionar a necessária resistência ambiental.

A eficácia dos óxidos metálicos aqui descritos, particularmente no que se refere à atribuição de resistência ambiental às composições adesivas de borracha a metal não está totalmente compreendida. Sabe-se que estes óxidos metálicos sendo materiais anfotéricos, reagem com ácidos para formar sais de zinco, actuando portanto como depuradores de ácido. Além disso, estes óxidos metálicos são bem conhecidos como activadores de cura, na vulcanização de borracha.

Em descrições anteriores tinha sido estabelecido que os óxidos metálicos não proporcionariam a mesma resistência ambiental às composições adesivas de borracha a metal, do que outros depuradores de ácido, tais como sais de chumbo. No



entanto, verificou-se que estes óxidos metálicos não só proporcionam a resistência ambiental desejada, como ainda proporcionam composições, adesivas de borracha a metal, numa unica camada, isenta de chumbo, com resistência ambiental comparável. A quantidade de óxido metálico usada na composição adesiva pode variar entre cerca de 10 e cerca de 120 partes em peso, por 100 partes de poliolefina e preferivelmente variará entre 12 e cerca de 80 partes.

Os compostos maleimida que são adequados para uso no presente invento incluem todos os compostos maleimida, bismaleimida e compostos relacionados, que são descritos nas Patentes dos EUA Nº 2 444 536 e 2 462 835, cujas descrições são aqui incorporadas como referência. Os compostos maleimida preferidos incluem as bismaleimidas ligadas por N e N' que estão ligadas directamente pelos átomos de azoto, sem nenhuma estrutura interposta, ou em que os átomos de azoto estão ligados e separados por um radical divalente intermediário, tal como alquilenos, cicloalquilenos, oxidimetileno, fenileno (os 3 isómeros), 2,6-dimetileno-4-alquilfenol ou sulfonilo; a m-fenileno-bismaleimida é um composto preferido presentemente e é comercializada como "HVA-2" por E.I. du Pont de Nemours and Co., (Inc). A quantidade de composto maleimida, usada no adesivo pode variar entre 0 e 50 partes em peso, por 100 partes de poliolefina e preferivelmente varia entre 10 e 40 partes.

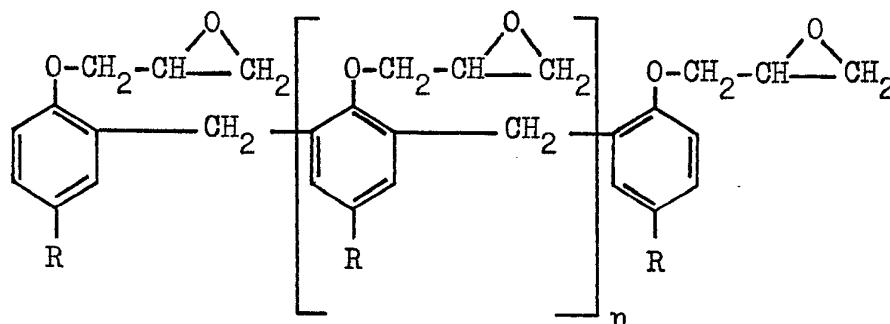
Os agentes de vulcanização que são adequados para uso no presente invento, são enxofre e selénio. Os agentes de vulcanização são artigos comerciais bem conhecidos, não necessitando portanto de ser aqui discutidos em detalhe. A quantidade de agente de vulcanização usada na composição adesiva pode variar entre 0 e cerca de 40 partes em peso por 100 partes de poliolefina e preferivelmente variará entre 5 a 30 partes.

O componente óxido metálico e o componente agente de vulcanização da composição adesiva são adicionados em forma finamente dividida ou como uma dispersão num veículo líquido adequado.

Por "resinas epóxi-fenólicas", tal como o termo é empregue no presente invento, subentendem-se os poliéteres poliglicídilo de fenóis poli-hídricos. Estas resinas epóxi-fenólicas são produtos poliméricos complexos da reacção de fenóis poli-hídricos com halo-hidrinhas polifuncionais e/ou glicerol-dicloridrina. Os produtos assim obtidos contêm grupos epóxi terminais. Um grande número de resinas epoxídicas deste tipo, encontra-se descrito nas Patentes dos EUA, de Greenlee, Nos 2 585 115 e 2 589 245. Várias destas resinas são produtos comercialmente disponíveis.

Os fenóis poli-hídricos típicos, úteis na preparação das resinas epóxi-fenólicas do presente invento incluem resorcinol e resinas novolac, resultantes da condensação de fenol com formaldeído. A proporção molar fenol/formaldeído, juntamente com o tipo de catalisador, determina se o polímero resultante é terminado em fenol ou metilol; os polímeros terminados em fenol são denominados novolac. Estes são produzidos a partir de uma mistura reaccional possuindo uma proporção molar formaldeído/fenol compreendida entre 0,5 e 0,8, na presença de um catalisador ácido. O resorcinol é um fenol di-hídrico muito reactivo com formaldeído, que permite a preparação de novolaces resorcinol-formaldeído.

Uma resina epóxi-fenólica típica, preparada a partir das resinas novolac e de epicloridrina possui a seguinte fórmula estrutural:



em que R é hidrogénio ou um grupo alquilo possuindo um a quatro átomos de carbono e n está compreendido entre 1 e 8.



As resinas epóxi-fenólicas podem ainda ser caracterizadas por referência ao seu peso epóxi, como resina epóxi pura, que é o peso molecular médio da resina dividido pelo número médio de radicais epóxi por molécula ou, em qualquer caso, pelo número de gramas de resina epóxi, equivalente a uma mole do grupo epóxi ou a um equivalente grama de epóxido. As resinas epóxi-fenólicas que podem ser usadas no presente invento possuem um peso epóxi equivalente de cerca de 400-1000. A quantidade de resinas epóxi-fenólicas usada no adesivo pode variar entre 0 e cerca de 80 partes em peso por 100 partes em peso da referida poliolefina e, preferivelmente, variará entre cerca de 2 e cerca de 50 partes.

Se desejado, as composições adesivas do invento podem incluir aditivos convencionais tais como material de enchimento inerte, adjuvantes de formação de película polimérica, pigmentos, solventes e semelhantes, sendo as quantidades dessas adições seleccionadas na gama geralmente empregue. Um enchimento particularmente preferido é o negro de carvão e, quando utilizado, é incorporado em quantidades compreendidas entre 0 e 20% em peso.

As composições adesivas deste invento são preparadas por meios convencionais. Para facilidade de aplicação, como é convencional nesta arte, os componentes serão misturados e dispersos num veículo líquido inerte o qual, uma vez aplicada a composição, pode ser facilmente evaporado. Exemplos de veículos adequados são os hidrocarbonetos aromáticos e aromáticos halogenados, tais como benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, diclorobenzeno e semelhantes; os hidrocarbonetos alifáticos halogenados, tais como tricloroetileno, percloroetileno, dicloreto de propileno e semelhantes; cetonas tais como metiletilcetona, metilisobutilcetona e semelhantes; éteres, naftas, etc, incluindo as misturas destes veículos. A quantidade de veículo empregue é aquela que proporciona uma composição adequada para uso como adesivo. Esta quantidade será geralmente tal que proporciona um teor total em sólidos compreendido entre 5 e 80, preferivelmente cerca de 15 a cerca de 40 por cento em peso.



As composições adesivas de acordo com o presente invento demonstraram ser particularmente úteis para a ligação de uma grande variedade de materiais elastoméricos, incluindo materiais elastoméricos vulcanizados e vulcanizáveis a si próprios ou a outros substratos, particularmente a substratos metálicos. Os elastómeros que podem ser ligados incluem, sem limitação, borracha natural, borracha de policloropreno, borracha de estireno-butadieno, borracha de nitrilo, borracha copolimérica de etileno/propileno (EPM), borracha terpolimérica de etileno/propileno/dieno (EPDM), borracha butílica, borracha de poliuretano, elastómeros tipo "parel" e semelhantes. Outros substratos que podem ser ligados eficazmente a si próprios ou a elastómeros, incluem tecidos como de fibra de vidro, poliamidas, poliésteres, aramidas, por exemplo Kevlar, uma marca registada da E.I. du Pont de Nemours Co., (Inc.), de Wilmington, Del., vidro, cerâmica e semelhantes. Os metais e suas ligas, aos quais os elastómeros podem ser ligados incluem aço, aço inoxidável, chumbo, alumínio, cobre, latão, bronze, metais Monel, níquel, zinco e semelhantes, incluindo metais tratados tais como aço fosfatado, aço galvanizado e semelhantes.

As composições adesivas são aplicadas às superfícies dos substratos de forma convencional tal como imersão, pulverização, escovagem e semelhantes. Preferivelmente, as superfícies dos substratos são deixadas secar após o revestimento, antes de serem unidas. Após a compressão das superfícies uma contra a outra, com a camada adesiva de permissão, o conjunto é aquecido de acordo com práticas convencionais. As condições exactas seleccionadas dependerão do elastómero particular a ligar e do facto de ter sofrido ou não algum processo de cura. Se a borracha não estiver curada, a cura deverá ser efectuada durante a ligação, sendo as condições ditadas pela composição da borracha e sendo geralmente de uma temperatura de cerca de 140°C a cerca de 200°C, durante cerca de 5 a cerca de 60 minutos. Se a borracha já estiver curada, a temperatura de ligação poderá variar entre cerca de 90°C e mais de 180°C, durante 15 a cerca de 120 minutos. Em alternativa, em situações em que seja aplicável, os adesivos



podem ser entremeados entre as superfícies a serem unidas, sob a forma de uma película sólida ou fita adesiva (sistema adesivo TSC a 100%), realizando a ligação como anteriormente.

Os exemplos que se seguem são apresentados com o intuito de ilustrar o invento, devendo entender-se que o invento não fica limitado aos exemplos nem aos detalhes específicos aí enumerados. Nos exemplos, as quantidades são expressas em partes em peso a menos que seja especificado o contrário.

Nos exemplos, o substrato ao qual se ligou o material elastomérico não tinha sofrido aplicação de primário. O conjunto composto foi submetido a cura sob condições convencionais de tempo e temperatura para o elastômero específico. Os conjuntos ligados foram testados em relação à resistência ambiental, de acordo com o teste de água ebuliente. Neste teste, os conjuntos ligados, após terem sido marcados na linha de ligação e pré-esforçados por flexão do corpo de borracha separando-o do substrato, são imersos em água ebuliente durante duas horas. Os conjuntos tratados desta forma são testados quanto à força de ligação relativa, puxando o corpo da borracha para fora do substrato. Nos resultados apresentados nos exemplos, o insucesso é expresso em termos de percentagem de insucesso no corpo da borracha, por exemplo, 95 R significa que 95 por cento do insucesso ocorreu no corpo da borracha, localizando-se o insucesso restante entre a composição adesiva e o metal, ou semelhante.

#### Exemplos

As composições adesivas A-T, como se segue na Tabela I, foram preparadas misturando os ingredientes seguintes num moínho de Kady:

Tabela I

| <u>Composição, PBW</u>         | <u>A</u>        | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u>        | <u>E</u> | <u>F</u> |
|--------------------------------|-----------------|----------|----------|-----------------|----------|----------|
| Poliétileno<br>clorossulfonato | 15              | 15       | 15       | 24              | 24       | 24       |
| Borracha<br>natural clorada    | 6               | 8        | 8        | 9               | 9        | 9        |
| p Dinitrosobenzeno             | 18              | 20       | 20       | 29              | 29       | 29       |
| Óxido de zinco                 | 12              | -        | 12       | 8,5             | 17       | 25       |
| Óxido de magnésio              | -               | -        | -        | -               | -        | -        |
| N,N'-fenileno-<br>bismaleimida | 4               | -        | -        | 8               | 8        | 8        |
| Negro de carvão                | 5               | 7        | 7        | 6               | 6        | 6        |
| Fosfito de<br>chumbo dibásico  | -               | 12       | -        | -               | -        | -        |
| Epóxi novolak                  | -               | -        | -        | 2               | 2        | 2        |
| Selénio                        | -               | -        | -        | 5               | 5        | 5        |
| Silica                         | 2               | -        | -        | -               | -        | -        |
| Tolueno                        | @ 25% TSC (A-C) |          |          | @ 27% TSC (D-T) |          |          |

Tabela I (continuação)

| Composição, PBW                   | <u>G</u> | <u>H</u> | <u>I</u> | <u>J</u> | <u>K</u> | <u>L</u> | <u>M</u> |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Poliétileno<br>clorossulfonado    | 24       | 24       | 24       | 24       | 24       | 24       | 24       |
| Borracha<br>natural clorada       | 9        | 9        | 9        | 9        | 9        | 9        | 9        |
| p Dinitrosobenzeno                | 23       | 24       | 25       | 26       | 29       | 29       | 29       |
| Óxido de zinco                    | -        | -        | -        | -        | 17       | 17       | 17       |
| Óxido de magnésio                 | 5,0      | 7,5      | 10,0     | 12,5     | -        | -        | -        |
| N,N' -M fenileno-<br>bismaleimida | 8        | 8        | 8        | 8        | -        | 4        | 8        |
| Negro de carvão                   | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        |
| Fosfito de<br>chumbo dibásico     | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| Epóxi novolak                     | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| Selénio                           | -        | -        | -        | -        | 5        | 5        | 5        |
| Sílica                            | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| Tolueno                           |          |          |          |          |          |          |          |



Tabela I (continuação)

| Composição, PBW                   | <u>N</u> | <u>O</u> | <u>P</u> | <u>Q</u> | <u>R</u> | <u>S</u> | <u>T</u> |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Poliétileno<br>clorossulfonado    | 24       | 24       | 24       | 24       | 24       | 24       | 24       |
| Borracha<br>natural clorada       | 9        | 9        | 9        | 9        | 9        | 9        | 9        |
| p Dinitrosobenzeno                | 29       | 29       | 29       | 29       | 29       | 29       | 29       |
| óxido de zinco                    | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       |
| óxido de magnésio                 | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| N,N' -M fenileno-<br>bismaleimida | 12       | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        |
| Negro de carvão                   | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        |
| Fosfito de<br>chumbo dibásico     | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| Epóxi novolak                     | 2        | 2        | 2        | 2        | 1        | 2        | 3        |
| Selénio                           | 5        | 2,5      | 5        | 7,5      | 5        | 5        | 5        |
| Silica                            | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| Tolueno                           |          |          |          |          |          |          |          |

Saliente-se que o Exemplo A foi uma repetição do Exemplo IV-1 apresentado na Patente dos EUA Nº 4 119 587 de Jazenski et al, e que o Exemplo B apresenta o efeito positivo da remoção da sílica da composição.

As composições adesivas são empregues para ligar borracha natural não vulcanizada a aço laminado a frio, desengordurado e decapado com areia. Os conjuntos assim preparados foram curados a 125°C durante 15 minutos, sem pré-endurecimento. Realizaram-se os testes de água ebuliente de acordo com ASTM, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Tabela II

Água Ebuliente, 2 horas  
% Retenção Adesivo-Borracha  
Sem Pré-endurecimento

|   |     |
|---|-----|
| A | 79R |
| B | 80R |
| C | 66R |
| D | 72R |
| E | 88R |
| F | 72R |
| G | 70R |
| H | 80R |
| I | 75R |
| J | 80R |
| K | 70R |
| L | 78R |
| M | 88R |
| N | 66R |
| O | 78R |
| P | 88R |
| Q | 77R |
| R | 85R |
| S | 88R |
| T | 60R |

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de preparação de uma composição adesiva de ligação de borracha a metal numa camada única, caracterizado por compreender a mistura essencialmente de:

- (i) pelo menos uma poliolefina contendo halogéneo;
- (ii) cerca de 1 a cerca de 200 partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de pelo menos um composto nitroso aromático;
- (iii) cerca de 10 a cerca de 120 partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de pelo menos um óxido metálico seleccionado no grupo constituído por óxido de zinco e óxido de magnésio;
- (iv) de zero a cerca de 50 (por exemplo de cerca de 10 a cerca de 40) partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de pelo menos um composto maleimida;
- (v) de zero a cerca de 40 (por exemplo de cerca de 5 a cerca de 30) partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de um agente de vulcanização, seleccionado no grupo constituído por enxofre e selénio;
- (vi) de zero a cerca de 50 (por exemplo de cerca de 2 a cerca de 50) partes em peso, por 100 partes em peso da referida poliolefina, de uma resina epóxi fenólica; e
- (vii) um diluente inerte, numa quantidade suficiente para proporcionar uma composição tipo verniz, adequada para uso como adesivo, possuindo o referido verniz um teor em sólidos total compreendido na gama de cerca de 5 a cerca de 80 por cento.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a poliolefina contendo halogéneo ser seleccionada no grupo constituído por borracha natural clorada, polietileno cloro-sulfonado e suas misturas.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado por o composto nitroso aromático ser dinitrosobenzeno.

4 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o diluente inerte ser um solvente aromático.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o solvente aromático compreender xileno.

6 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a resina epóxi fenólica ser uma resina epóxi novolak.

7 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o referido óxido metálico ser óxido de zinco.

8 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado por o referido óxido metálico ser óxido de magnésio.

9 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado por o referido agente de vulcanização ser enxofre.

10 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o referido agente de vulcanização ser selénio.

Lisboa, -4. DEZ 1990

Por LORD CORPORATION

- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO

