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

(11) BR 112018008819-6 B1

(22) Data do Depósito: 04/11/2016

(45) Data de Concessão: 04/10/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CIANOACRILATO, MÉTODO PARA SUA PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA LIGAÇÃO EM CONJUNTO DE DOIS SUBSTRATOS

(51) Int.Cl.: C09J 4/06.

(30) Prioridade Unionista: 06/11/2015 GB 1519651.2.

(73) Titular(es): HENKEL IP & HOLDING GMBH.

(72) Inventor(es): RAYMOND TULLY; RORY BARNES; MARK LOANE; ROBERT LAMBERT; CECILE OLLAGNIER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2016076753 de 04/11/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/077091 de 11/05/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/04/2018

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE CIANOACRILATO São providas composições de cianoacrilato que incluem um componente de cianoacrilato, um componente de endurecimento de borracha, um componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato e um componente de anidrido.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE CIANOACRILATO, MÉTODO PARA SUA PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA LIGAÇÃO EM CONJUNTO DE DOIS SUBSTRATOS**".

ANTECEDENTES

Campo

[0001] Esta invenção refere-se a composições que contenham cianocrilato, as quais, quando curadas proporciona, uma resistência, melhorada térmica e à umidade.

Breve Descrição de Tecnologia Relacionada

[0002] As composições adesivas de cianoacrilato são bem conhecidas e amplamente utilizadas como adesivos instantâneos de rápida definição com uma ampla variedade de usos. Ver, H.V. Coover, D.W. Dreifus and J.T. O'Connor, "Cyanoacrylate Adhesives" in Handbook of Adhesives, 27, 463-77, I. Skeist, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 3rd ed. (1990). Ver também G.H. Millet, "Cyanoacrylate Adhesives" in Structural Adhesives: Chemistry and Technology, S.R. Hartshorn, ed., Plenum Press, New York, p. 249-307 (1986).

[0003] No passado, foram feitos esforços para melhorar a resistência térmica de produtos curados da composição de cianoacrilato, especificamente depois da exposição às condições de temperatura elevada, tais como 120°C, 150°C e 180°C. Como os produtos curados são termoplásticos por natureza, tendem a amolecer à medida que a temperatura aumenta e, quando a T_g do material é ultrapassada, o produto curado começa a fluir. Na medida em que o aumento da temperatura progride, uma degradação começa e as propriedades físicas se deterioram. Como resultado, aplicações comerciais para os cianoacrilatos, em que a exposição a condições de temperatura elevadas é provável, tem provado serem complicadas e,

por consequência, limitadas.

[0004] No passado têm sido feitas tentativas para remediar essa situação

[0005] Agentes que conferem resistência térmica são conhecidos para serem usados em cianoacrilatos.

[0006] Por exemplo, as patentes U.S. 5.328.944 (Attarwala) (formulações adesivas de monômero de cianoacrilato melhoradas em que a formulação inclui uma quantidade eficaz para o aumento da resistência térmica do polímero curado de compostos que contêm enxofre de uma fórmula especificada, que inclui anidrossulfitos, sulfóxidos sulfitos, sulfonatos, metano sulfonatos, p-toluenossulfonatos, sulfinatos e sulfinatos cíclicos); 5.288.794 (Attarwala) (formulações adesivas de monómero de cianoacrilato melhoradas em que a formulação inclui uma quantidade efetiva para aumentar a resistência térmica do polímero curado de um composto mono, poli ou hetero aromático caracterizado por pelo menos três substituições num anel aromático deste, dois ou mais das substituições sendo grupos de remoção de elétrons, os exemplos de dos compostos aromáticos sendo 2,4-dinitrofluorobenzeno, 2,4-dinitroclorobenzeno, 2,4-difluoronitrobenzeno, 3,5-dinitrobenzonitrila, 2-cloro-3,5-dinitrobenzonitrila, 4,4'-difluoro-3,3'-dinitrofenilsulfona, pentafluoronitrobenzona; pentafluorobenzonitrila, α,α,α-2-tetrafluoro-p-tolunitrila e tetracloroterftalonitrila); e 5.424.343 (Attarwala) (formulações adesivas de monômero de cianoacrilato, curáveis para um polímero que compreende um monômero de cianoacrilato e uma quantidade efetiva, para o aumento da resistência térmica do polímero curado, de um composto naftossultona substituído por pelo menos um grupo forte de remoção de elétrons, pelo menos para fortemente remover elétrons tais como nitro) são alguns exemplos. Ver também a Patente U.S. No. 5.536.799 e Documento de Patente Japonesa No. JP

H06-145606.

[0007] O uso de ácidos carboxílicos e dos anidridos dos mesmos em composições de cianoacrilato para o aumento da resistência á umidade é conhecido.

[0008] Por exemplo, a Patente U. S. N° 3.832,334 é direcionada à adição de anidrido malêico, que é que é reportado como produzindo adesivos de cianoacrilato tendo uma resistência térmica aumentada (quando curado) e ao mesmo tempo preservando uma velocidade rápida de cura.

[0009] A Patente U.S. No. 4.196.271 é direcionada a ácidos carboxílicos tri-, tetra- e superiores ou os anidridos dos mesmos, que são relatados como sendo úteis para melhorar a resistência térmica de adesivos de cianoacrilato curados

[0010] A Patente U. S. 4.450.265 é direcionada ao uso de anidrido ftálico para o aumento da resistência térmica dos adesivos de cianoacrilato. Mais especificamente, a patente ‘265 é direcionada e reivindica uma composição de adesivo que compreende um constituinte que pode se polimerizado a maior parte do qual compreende pelo menos um éster de ácido 2-ciano acrílico, caracterizada em que a composição compreende além disso, uma proporção efetiva de anidrido ftálico efetiva para influenciar de forma favorável a resistência e/ou a durabilidade das ligações de adesivo formadas a partir da composição, sob a exposição à umidade ou à temperatura elevada. A quantidade efetiva é reportada como sendo de 0,1% até 5,0%, tal como de 0,3% até 0.7% em peso da composição. A patente ‘265 relata a superioridade do anidrido ftálico sobre composições onde nenhum aditivo foi usado, e onde o anidrido malêico foi usado (embora menos pronunciado no caso de tesouras de aço inoxidável do que naquelas de alumínio).

[0011] A patente U. S. 4.532.293 é direcionada ao uso do ácido benzofenotetracarboxílico ou do anidrido do mesmo para prover uma

resistência superior ao calor para os adesivos de cianoacrilato.

[0012] São conhecidos cianoacrilatos reforçados com borracha.

[0013] Por exemplo, a Patente U. S. No. 4.440.910 (O'Connor) foi pioneira em composições de cianoacrilato reforçadas com borracha através do uso de determinados polímeros orgânicos como aditivos de endurecimento que são elastoméricos, isto é, emborrachados de natureza. A patente '910 é desse modo dirigida a, e reivindica um adesivo curável que compreende uma mistura substancialmente isenta de solvente de: (a) um éster de cianoacrilato, e (b) cerca de 0,5% até cerca de 20% em peso de um polímero elastomérico. O polímero elastomérico é selecionado a partir de copolímeros elastoméricos de um monômero de alceno mais baixo e (i) ésteres do ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico ou (iii) acetato de vinil. Mais especificamente, a patente '910 observa que, como aditivos para o aumento da resistência para os cianoacrilatos, foram encontrados como sendo de utilização específica as borrachas acrílicas; uretanos de poliéster; acetatos de etileno-vinil; borrachas fluoradas; polímeros de isopreno-acrilonitrila; polietilenos clorossulfinatados; e homopolímeros de acetato de polivinil.

[0014] Os polímeros elastoméricos estão descritos na patente '910, tanto como homopolímeros de ésteres de alquila ou de ácido acrílico, copolímeros de outro monômero que pode ser polimerizado, tal como alquenos inferiores, com um éster de alquila ou de alcóxis do ácido acrílico; e copolímeros de ésteres de alquila ou de alcóxis do ácido acrílico. Outros monômeros não saturados que podem ser copolimerizados com os ésteres de alquila e de alcóxi de acrílico incluem os dienos, compostos não saturados que contêm halogênio reativo e outros monômeros acrílicos tais como as acrilamidas. Um grupo de polímeros elastoméricos são os copolímeros de acrilato de metil e de etileno, fabricados pela DuPont, sob o nome de VAMAC, tais

como VAMAC N123 e VAMAC B-124. O VAMAC N123 e o VAMAC B-124 são relatados pela DuPont como um lote principal de elastômero de etileno/ acrílico.

[0015] A Henkel Corporation (como sucessora da Loctite Corporation) vendeu por vários anos desde o depósito da patente '910, produtos adesivos de cianoacrilato reforçados com borracha sob o nome comercial BLACK MAX, que empregam como componente de endurecimento de borracha, os materiais da DuPont denominados de VAMAC B-124 e N123. Além disso, a Henkel já vendeu no passado produtos adesivos de cianoacrilato de borracha endurecida e substancialmente incolor, ou seja, LOCTITE 4203, 4204 e 4205, que empregam como componente de endurecimento de borracha, o material da DuPont, VAMAC G.

[0016] A Publicação de Pedido de Patente U.S. No. 2008-0314519 (Attarwala) é direcionada para uma melhoria dessa tecnologia adesiva de cianoacrilato endurecido com borracha, mais especificamente, onde o agente de endurecimento de borracha consiste essencialmente de (a) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato e monômeros de metil que tenham sítios de cura de ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno e acrilato de metil e combinações de (a) e (b) e sendo substancialmente isentos de agentes de liberação, antioxidantes, ácido esteárico e / ou cera de éter de polietileno glicol.

[0017] A Patente U.S. N ° 5.536.799 (Takahashi) fala da utilização de ésteres de dipentaeritritol em cianoacrilatos para melhorar o envelhecimento através do calor. Os ésteres de preferencia são conhecidos como sendo o dipentaeritritoltriacrilato (disponível na Nippon Kayaku Co., Ltd. como KAYARAD D-330), dipentaeritritoletretraacrilato (disponível na Nippon Kayaku Co., Ltd. como KAYARAD D-320), dipentaeritritolpentaacrilato (disponível na Nippon Kayaku Co., Ltd. como KAYARAD D-310) e hexacrilato de

dipentaeritritol (comercializado por Nippon Kayaku Co., Ltd. como KAYARAD DPHA). O objetivo dessa tecnologia parece ser o de ligação de substratos flexíveis, os quais sem um adesivo de cianoacrilato mais flexível para ligar os substratos, poderiam de outro modo fazer com que o adesivo de cianoacrilato quebrasse. Os substratos referenciados a serem ligados são a borracha de cloropreno, EPDM e outras borrachas sintéticas e Bakelite.

[0018] Recentemente, o negócio da Henkel Adhesive Technologies inventou duas tecnologias para atender a esses desejos. Um é direcionado a composições adesivas de cianoacrilato, que compreendem: (a) um componente de cianoacrilato mono funcional (tal como alil-2-cianoacrilato), e (b) um componente de cianoacrilato multifuncional (tal como bis-cianoacrilato). O outro é direcionado a composições que contenham cianoacrilato e que incluem, além do componente de cianoacrilato, um anidrido ftálico hidrogenado e opcionalmente uma benzonitrila. Ver a Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 20140124137.

[0019] Apesar destes esforços, tem havido um desejo de longa data para conseguir um desempenho térmico e de umidade mais robusto a partir de composições de cianoacrilato. Seria, portanto, bastante vantajoso prover uma outra solução com relação a esse desejo.

SUMÁRIO

[0020] A presente invenção é tal como uma solução proporcionando uma composição de cianoacrilato que, quando curada, proporciona um desempenho térmico e de umidade melhorados, através de, falando de uma forma ampla, uma combinação de (a) um componente cianoacrilato, (b) um agente de endurecimento de borracha constituído por (i) produtos da reação da combinação de etileno, acrilato de metil e monômeros com sítios de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e acrilato de metil, e combinações de (i) e (ii), (c) um componente

que contenha pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato e (d) um componente anidrido.

[0021] Esta invenção também está direcionada a um método de ligação de dois substratos, método esse que inclui a aplicação de pelo menos um dos substratos a uma composição tal como descrita acima e a partir daí unir os substratos.

[0022] Além disso, a presente invenção éstá direcionada a produtos da reação das composições da invenção.

[0023] Também, a invenção está direcionada a um método para a preparação das composições da invenção.

[0024] A invenção será entendida de uma forma mais total através da leitura da secção intitulada "Descrição Detalhada", que se segue.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0025] A Figura 1 mostra resistências à tracção iniciais com relação às formulações de cianoacrilato de 1 até 7 para substratos de aço macio jateado (GBMS), alumínio e policarbonato.

[0026] A Figura 2 mostra o desempenho da resistência à tração de formulações de cianoacrilato de 1 até 7 sobre GBMS depois do envelhecimento a 100°C ao longo do tempo.

[0027] A Figura 3 mostra a porcentagem de retenção da resistência à tração inicial das formulações de cianoacrilato de 1 até 7 sobre GBMS após o envelhecimento a 100ºC durante de 3, 6 e 12 semanas.

[0028] A Figura 4 mostra o desempenho de resistencia à tração das formulações de 1 até 7 sobre GBMS depois do envelhcimento através do calor a 120°C com o passar do tempo.

[0029] A Figura 5 mostra a retenção percentual da resistência à tração inicial das formulações de cianoacrilato 1 a 7 em GBMS após o envelhecimento a 120 °C durante 3, 6 e 12 semanas.

[0030] A Figura 6 mostra o desempenho da resistencia à tração das formulações de cianoacrilato de 1 até 7 sobre GBMS após o

envelhecimento através de calor qa 40°C em umidade relativa de 98% com o passar do tempo.

[0031] A Figura 7 mostra a porcentagem de retenção da resistência à tração inicial para formulações de cianoacrilato 1 a 7 sobre GBMS depois do envelhecimento a 40°C em 98% de umidade relativa durante 3, 6 e 12 semanas.

[0032] A Figura 8 mostra as resistências à tração inicial para formulações de cianoacrilato de 8 a 14 em GBMS e substratos de aço inoxidável.

[0033] A Figura 9 mostra a porcentagem de retenção das resistências à tração inicial das formulações de cianoacrilato de 8 a 14 sobre GBMS e aço inoxidável depois do envelhecimento a 40ºC em 98% de umidade relativa.

[0034] A Figura 10 mostra a retenção em percentagem da resistência à tração inicial das formulações de cianoacrilato de 8 a 14 sobre GBMS depois do envelhecimento a 65 °C em 95% de umidade relativa durante 2 semanas e 6 semanas.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0035] Como foi mostrada acima, esta invenção está direcionada a composições de cianoacrilato que quando curadas proporcionam um desempenho melhorado sob calor de umidade.

[0036] Mais especificamente, a composição de cianoacrilato inclui:

a) um componente de cianoacrilato;

b) um agente de endurecimento de borracha composto por (i) produtos da reação da combinação de etileno, acrilato de metil e monômeros que tenham sítios de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e de acrilato de metil e as combinações de (i) d de (ii).

(c) um componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, e,

(d) um componente de anidrido.

[0037] O componente de cianoacrilato inclui pelo menos um monômero de cianoacrilato que pode ser escolhido com uma série de substituintes, tais como aqueles representados por $H_2C=C(CN)-COOR$, no qual R é selecionadoa partir de grupos de C_{1-15} alquila, C_{2-15} alcoxialquila C_{3-15} cicloalquila, C_{2-15} alcenila, C_{6-15} aralquila, C_{5-15} arila, C_{2-15} alila e halogenoalquila. De modo desejável, o monômero de cianoacrilato é selecionadoa partir de pelo menos um de metil cianoacrilato, etil-2-cianoacrilato, propil cianoacrilatos, butil cianoacrilatos (tais como n-butil-2-cianoacrilato), octil cianoacrilatos, alil cianoacrilato, ß-metoxietil cianoacrilato e combinações dos mesmos. Um monômero de cianoacrilato especificamente desejável inclui o etil-2-cianoacrilato.

[0038] O componente de cianoacrilato deve ser incluído nas composições em uma quantidade dentro da faixaa partir de cerca de 50% até cerca de 99,98% em peso, com a faixaa partir de cerca de 70% até cerca de 85% em peso, do total da composição sendo a desejável .

[0039] O componente de endurecimento de borracha pode ser escolhido a partir de uma de várias possibilidades. Uma dessas possibilidades é um produto de reacção da combinação de etileno, acrilato de metil e de monómeros que tenham locais de cura de ácido carboxílico. Por exemplo, o componente de endurecimento de borracha pode ser um elastómero de ácido etileno-acrílico tal como os disponíveis em Dupont™ sob o nome comercial Vamac, tais como VAMAC N123 e VAMAC B-124. O VAMAC N123 e o VAMAC B-124 são relatados pela DuPont como um lote principal de elastômero de etileno/acrílico. O material da DuPont VAMAC G é um copolímero similar, porem não contém cargas para fornecer cor ou estabilizadores. A borracha VAMAC VCS parece ser a borracha base, da qual os membros restantes da linha de produtos VAMAC são compostos. O VAMAC VCS (também

conhecido como VAMAC MR) é um produto de reação da combinação de etileno, acrilato de metil e monômeros com sítios de cura de ácido carboxílico, que uma vez formados é então substancialmente isento de auxiliares de processamento tais como os agentes de liberação octadecil amina, ésteres de fosfato orgânico complexo e/ou ácido esteárico, e antioxidantes, tais como difenilamina substituída.

[0040] Recentemente, a DuPont proveu ao mercado sob a designação comercial de VAMAC VMX 1012 e VCD 6200, que são borrachas feitas de etileno e acrilato de metila. Acredita-se que a borracha VAMAC VMX 1012 possua pouco ou nenhum ácido carboxílico no esqueleto do polímero. Tal como a borracha VAMAC VCS, as borrachas VAMAC VMX 1012 e VCD 6200 são substancialmente isentas de auxiliares de processamento tais como os agentes de liberação octadecil amina, ésteres de fosfato orgânicos complexos e/ou ácido esteárico e antioxidantes, tais como difenilamina substituída, como nmostradas acima. Todos esses polimeros elastoméricos são uteis aqui, neste pedido de patente.

[0041] Em uma variação, o produto de reação formado desse modo é tornado substancialmente livre de auxiliares de processamento e antioxidantes. Os auxiliares de processamento são agentes de liberação tais como a octadeci lamina (reportada por DuPont™ para estarem disponíveisl comercialmente da Akzo Nobel sob o nome comercial de ARMEEN 18D), ésteres complexos de fosfato otgânico (relatados pela DuPont para estarem comercialmente dispóniveis pela RT Vanderbilt Co., Inc. sob o nome comercial de VANFRE VAM), ácido esteárico e/ou cera de éter de polietileno glicol. O antioxidante é uma difenilamina substituída (relatada por DuPont como estando disponível comercialmente da Uniroyal Chemical sob o nome comercial de NAUGARD 445).

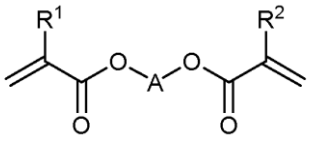
[0042] Alternativamente, o componente de endurecimento de

borracha é um dipolímero de etileno e acrilato de metil. Em uma variação dessa alternativa, o dipolímero formado desse modo se torna substancialmente isento de auxiliares de processamento e antioxidantes. Por certo, o agente de endurecimento de borracha pode ser uma combinação do produto de reação do parágrafo precedente e o dipolímero deste parágrafo, qualquer um dos quais ou ambos podem ser tornados substancialmente isentos de auxiliares de processamento e antioxidantes.

[0043] O componente de endurecimento de borracha pode estar presente em uma concentração de cerca de 1,5% até cerca de 20% em peso, tal como e cerca de 5% até cerca de 15 % em peso, com cerca de 8% até cerca de 10% sendo especificamente desejável.

[0044] O componente que contém pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato deve ser um composto alifático que tenha pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, de preferência nos finais terminais da cadeia alifática, embora pendente ao longo da cadeia alifática seja também apropriado, especificamente onde mais de dois grupos funcionais de (met) acrilato estejam presentes. Os di- e tri (met) acrilatos de alcanos di- e tri-ol, respectivamente, são alguns exemplos de tais compostos. Mais especificamente, o dimetacrilato de hexanodiol e o diacrilato de hexanodiol são desejáveis. Além disso, são também desejáveis tetracrilato de di-trimetilolpropano e trimetacrilato de trimetilolpropano.

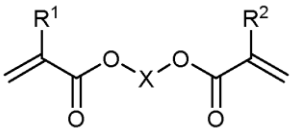
[0045] Por exemplo, o componente que contém pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato pode ter a fórmula que se segue:



na qual A é uma cadeia alifática de C_4 até C_{30} que pode opcionalmente compreender heteroátomos selecionados a partir do grupo que consiste em O, N e S, e em que a referida cadeia é opcionalmente substituída

com um ou mais acrilato e/ou grupos funcionais de metacrilato, e/ou um ou mais grupos de C_1-C_{10} alquila; em que R^1 e R^2 podem ser o mesmo ou diferentes e são cada um opcionalmente selecionados a partir do grupo que consiste em H e de C_1 até C_6 alquila.

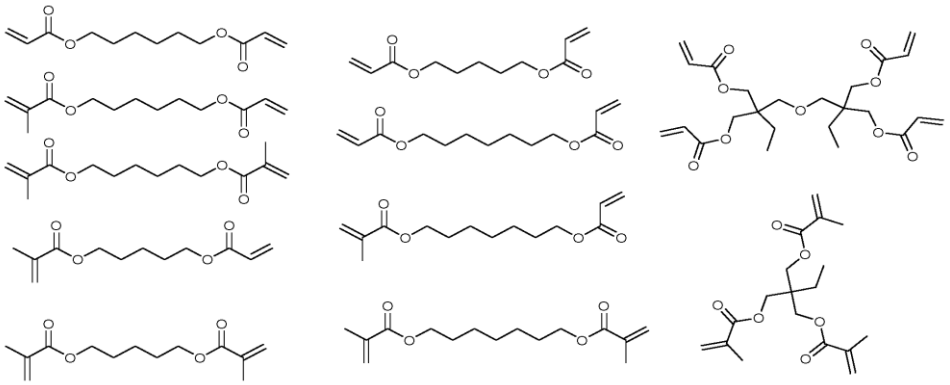
[0046] De modo adequado o componente que tem pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato tem a fórmula:



na qual R^1 e R são iguais ou são diferentes e são selecionados a partir do grupo que consiste em H ou Me; e em que X é uma cadeia de C_4-C_{30} alquila que pode opcionalmente compreender heteroátomos selecionados a partir do grupo que consiste em O, N e S e em que a referida cadeia é opcionalmente substituída com um ou mais grupos funcionais acrilato e/ou metacrilato, e/ou um ou mais grupos C_1-C_{10} alquila.

[0047] X pode ser uma cadeia de alquila C_4 até C_{30}, por exemplo, X pode ser uma cadeia de alquila C_4, ou cadeia de alquila C_5, ou uma cadeia de alquila C_6, ou cadeia de alquila C_7, cadeia de alquila C_8, ou cadeia de alquila C9, ou cadeia de alquila C_{10}, cadeia de alquila C_{11}, ou cadeia de alquila C_{12}.

[0048] O componente que tem pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em:



[0049] O componente que contêm pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato deve estar presente em uma concentração a partir de cerca de 0,5% até cerca de 20% em peso, tal como a partir cerca de 1% até cerca de 15% em peso, tal com cerca de 5% até cerca de 10% sendo especificamente desejável.

[0050] O componente de anidrido deve ser um componente aromático como o anidrido ftálico ou versões total ou parcialmente hidrogenadas do mesmo, embora outros anidridos possam ser utilizados com ou sem anidrido ftálico (ou as versões total ou parcialmente hidrogenadas dos mesmos).

[0051] O componente de anidrido deve estar presente em uma concentração a partir de cerca de 0,05% até cerca de 5% em peso, tal como a partir de cerca de 0,1% até cerca de 1% em peso, sendo cerca de 0,5% especificamente desejável.

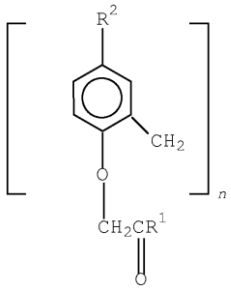
[0052] Os agentes que conferem resistência térmica também podem ser adicionados. Estão incluídos entre tais agentes determinados compostos que contenham enxofre, tal como sulfonatos, sulfinatos, sulfatos e sulfitos conforme estabelecido na Patente U. S. No. 5.328.944 (Attarwala), cuja descrição é incorporada aqui, neste pedido de patente por referencia.

[0053] Por exemplo, as composições da invenção podem compreender opcionalmente aditivos que confiram propriedades de resistência térmica tais como os anidridos do ácido 2-sulfobenzoico, di (p-tolueno sulfonato) de trietileno glicol, p-tolueno sulfonato de trifluoroetila, p-tolueno sulfonato de dimetil dioxolen-4-ilmetila, anidrido p-tolueno sulfônico, anidrido metano sulfônico, 1,3-sulfeno propileno, dióxido de dioxatioleno 1,8-nafossultona, sultona-1,3-propano, sultona-1,4-buteno, alilfenil-sulfona, 4-fluorofenil-sulfona, dibenzotiofeno-sulfona, bis (4-fluorofenil) -sulfona, p-toluenossulfonato de etila, anidrido trifluorometanossulfônico.

[0054] Os aceleradores podem ser incluídos nas composições de cianoacrilato da invenção, tais como qualquer um ou mais selecionados a partir de calixarenos e oxacalixarenos, silacrowns, éteres de coroa, ciclodextrinas, di (metileno) acrilatos de poli (etileno glicol), compostos hídricos etoxilados e as combinações dos mesmos.

[0055] Dos calixarenos e oxacalixarenos, muitos são conhecidos, e são relatados na literatura de patentes. Ver, por exemplo, as Patentes U. S. Nos. 4.556.700, 4.622.414, 4.636.539, 4.695.615, 4.718.966 e 4.855.461, as descrições de cada uma das quais são expressamente incorporadas aqui, neste pedido de parente, por referência.

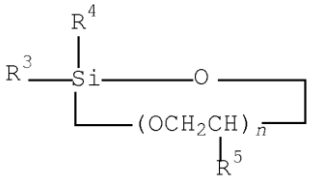
[0056] Por exemplo, no que diz respeito aos calixarenos, aqueles dentro da estrutura que se segue são uteis aqui, neste pedido de patente:



na qual R^1 é alquila, alcóxi, alquila substituída ou alcóxi substituído; R^2 é H ou alquila; e n é 4, 6 ou 8.

[0057] Um calixareno especificamente desejável é o tetrabutil tetra[2-etóxi-2-oxoetóxi]cálix-4-areno.

[0058] Uma série de éteres de coroa é conhecida. Por exemplo, exemplos que podem ser usados individualmente ou em combinação aqui, neste pedido de patente, ou em combinação com outro primeiro acelerador

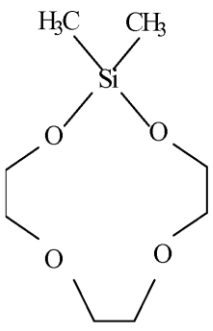


incluem 15-coroa-5, 18-coroa-6, dibenzo-18-coroa-6, benzo-15-coroa-5-dibenzo-24-coroa-8, dibenzo-30-coroa-10, tribenzo-18-coroa- 6, dibenzo-14-coroa-4, diciclo-hexil-18-coroa-6, diciclo-hexil-24-coroa-8, ciclo-hexil-12-coroa-4, 1,2-decalil- 15-coroa-5, 1,2-nafto-15-coroa-5, 3,4,5-naftil-16-coroa-5, 1,2-metil-benzo-18-coroa-6, 1,2- metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-coroa-6, 1,2-t-butil-18-coroa-6, 1,2- vinilbenzo-15-coroa-5, 1,2-vinilbenzo-18-coroa 6, 1,2-t-butil-ciclo-hexil-18-coroa-6, as-dibenzo-22-coroa-6 e 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigio-20-coroa-7. Ver a Patente U. S. N° 4.837.260 (Sato), cuja descrição é incorporada expressamente aqui, neste pedido de patente por referência.

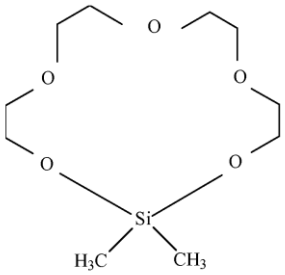
[0059] Dos silacoroas, de novo muitos são conhecidos e estão registrados na literatura. Por exemplo, uma silacoroa típica pode ser representada dentro da estrutura que se segue:

na qual R^3 e R^4 são grupos organo que não causam eles mesmos a polimerização do monômero de cianoacrilato, R^5 é H ou CH_3 e n é um número inteiro entre 1 e 4. Os exemplos de grupos R^3 e R^4 adequados são grupos R, grupos alcóxi, tais como metóxi, e grupos arilóxi, tais como fenóxi. Os grupos R^3 e R^4 podem conter halogênio ou outros substituintes, sendo um exemplo o trifluoropropil. No entanto, os grupos não adequados como grupos R^4 e R^5 são os grupos básicos, tais como amino, amino substituído e alquilamino.

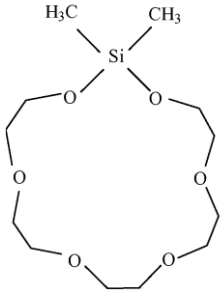
[0060] Os exemplos específicos de compostos de silacoroa que podem ser usados nas composições da invenção incluem:



dimetilsila-11-coroa-4;



dimetilsila-14-coroa-5;

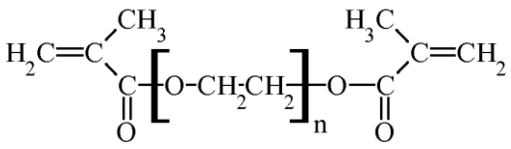


dimetilsila-17-coroa-6.

Ver a Patente U. S. No. 4.906.317 (Liu), a descrição da qual é expressamente incorporada aqui, neste pedido de patente, por referencia.

[0061] Muitas ciclodextrinas podem ser usadas em conexão com a presente invenção. Por exemplo, aquelas descritas e reivindicadas na Patente U. S. No. 5.312.864 (Wenz) a descrição da qual é expressamente incorporada aqui, neste pedido de patente, por referencia como derivados de grupos hidroxila de uma α, β ou γ-ciclodextrinas que é, pelo menos parcialmente solúvel no cianoacrilato poderiam ser escolhas apropriadas.

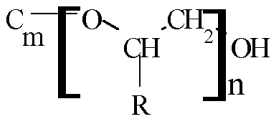
[0062] Por exemplo, os poli (etileno glicol) di (met) acrilatos adequados para serem usados aqui, neste pedido de patente, incluem aqueles dentro da seguinte estrutura:



em que n é maior do que 3, tal como dentro da faixa de 3 a 12, com n sendo 9 como especificamente desejável. Os exemplos mais específicos incluem PEG 200 DMA, (em que n é aproximadamente 4)

PEG 400 DMA (em que n é aproximadamente 9), PEG 600 DMA (em que n é aproximadamente 14), e PEG 800 DMA (em que n é aproximadamente 19), em que o número (por exemplo, 400) representa o peso molecular médio da parte de glicol da molécula, excluindo os dois grupos de metacrilato, expressos em gramas/mole (isto é, 400 g/mol). Um PEG DMA especificamente desejável é o PEG 400 DMA.

[0063] E entre os compostos hídricos etoxilados (ou álcoois graxos etoxilados que podem ser empregados), os adequados podem ser escolhidos a partir daqueles dentro da estrutura que se segue:



na qual C_m pode ser uma cadeia de alquila ou de alcenila linear ou ramificada, m é um número inteiro entre 1 até 30, tal como de 5 a 20, n é um número inteiro entre 2 até 30, tal como de 5 até 15, e R pode ser H ou alquila, tal como alquila C_{1-6}.

[0064] Os exemplos comercialmente disponíveis dos materiais dentro da estrutura acima incluem aqueles oferecidos sob o nome comercial de DEHYDOL da BASF SE, de Lugwigshafen, Alemanha.

[0065] Quando usado, o acelerador abrangido pelas estruturas acima deve ser incluído nas composições em uma quantidade dentro da faixa a partir de cerca de 0,01% até cerca de 10% em peso, sendo desejável a faixa a partir de cerca de 0,1 até cerca de 0,5% em peso e cerca de 0,4% em peso da composição total sendo especificamente desejável.

[0066] Um pacote estabilizador também é comumente encontrado em composições de cianoacrilato. O pacote estabilizador pode incluir um ou mais estabilizadores de radicais livres e estabilizadores aniônicos, e que cada um dos quais a identidade e quantidade são bem conhecidas das pessoas versadas na técnica. Ver, por exemplo, as

Patentes U. S. Nos. 5.530.037 e 6.607.632, as descrições de cada uma das quais são incorporadas aqui, neste pedido de patente por referência.

[0067] Os estabilizadores de radical livre comumente usados incluem a hidroquinona, enquanto que os estabilizadores aniônicos comumente utilizados incluem o trifluoreto de boro, trifluoreto de boro-eterato, trióxido de enxofre (e os produtos da hidrolise do mesmo), dióxido de enxofre e ácido metano sulfônico.

[0068] Outros aditivos podem ser incluídos para conferir propriedades físicas adicionais, tais como melhor resistência ao choque (por exemplo, ácido cítrico), espessura (por exemplo, polimetil metacrilato), tixotropia (por exemplo sílica pirogênica) e cor.

[0069] Esses outros aditivos podem ser usados nas composições da invenção de forma individual em uma quantidade a partir de cerca de 0,05% até cerca de 20%, tal como a partir de cerca de 1% até 14%, de modo desejável de 5% até 10% em peso, dependendo por verto da identidade do aditivo. Por exemplo, e de modo mais específico, o ácido cítrico pode ser usado nas composições da invenção em uma quantidade de 5 até 500 ppm, de forma desejável de 10 até 100 ppm.

[0070] Em outro aspecto, é provido um método para a união de dois substratos, cujo método inclui a aplicação de pelo menos um dos substratos a uma composição como descrita acima, e em seguida unir os substratos durante um tempo suficiente para permitir que o adesivo se fixe. Para muitas aplicações, o substrato deve ser fixado pelas composições em menos do que cerca de 150 segundos e, dependendo do substrato, em menos do que 30 segundos. Além disso, a composição deve desenvolver resistência ao cisalhamento nos substratos entre os quais foi aplicada, assim como resistência ao impacto lateral e tenacidade à fratura.

[0071] Em ainda um outro aspecto, são providos produtos de

reação das composições aqui descritas.

[0072] Em ainda um outro aspecto, é provido um método para a preparação das composições aqui descritas. O método inclui prover um componente de cianoacrilato, um componente de anidrido, um componente de endurecimento de borracha, e um componente que contenha pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, e misturando os mesmos para a formação da composição de cianoacrilato.

[0073] A presente invenção proporciona uma composição de cianoacrilato que compreende:

(a) um componente cianoacrilato,

(b) um agente de endurecimento de borracha constituído por (i) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato de metil e monômeros com locais de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e acrilato de metila e as combinações de (i) e (ii) ,

(c) um componente que contenha, pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, e

(d) um componente de anidrido. As composições da invenção são especificamente adequadas para a ligação de substratos de aço.

[0074] Em uma modalidade, o componente de cianoacrilato compreende etil-2-cianoacrilato, que está presente em uma quantidade a partir de cerca de 70% em peso da composição total até cerca de 98% em peso da composição total, por exemplo o 2-cianoacrilato de etila pode estar presente em uma quantidade de cerca de 85% em peso da composição total.

[0075] O componente que contêm pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato pode ser diacrilato de 1,6-hexanodiol e pode estar presente em uma quantidade a partir de cerca de 0,5% até cerca de 10% em peso da composição total. Por exemplo, a composição de

cianoacrilato da invenção pode compreendera partir de cerca de 5% até cerca de 10% em peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol.

[0076] O componente de anidrido pode ser anidrido tetra-hidroftálico e pode estar presente em uma quantidade a partir de cerca de 0,1% até cerca de 1% em peso da composição total.

[0077] A composição pode ainda compreender um estabilizador tal como o dióxido de enxofre e o ácido metano sulfônico.

[0078] Em uma modalidade, o componente de cianoacrilato é o etil-2-cianoacrilato, o componente de anidrido é o anidrido tetra-hidroftálico e o componente que contém pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato é o diacrilato de 1,6-hexanodiol.

[0079] Em uma modalidade, o componente de cianoacrilato está presente em uma quantidade a partir de cerca de 80% até cerca de 90% em peso, o componente de endurecimento de borracha está presente em uma quantidade a partir de cerca de 5% em peso até cerca de 15% em peso, o componente que compreende pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato está presente em uma quantidade a partir de cerca de 0m5% até cerca de 10% em peso e o componente de anidrido está presente em uma quantidade de cerca de 0,1% até cerca de 1% em peso do peso total da composição.

[0080] Em outra modalidade, as composições de cianoacrilato da invenção também compreendem aditivos para conferir resistência térmica. Por exemplo, as composições de cianoacrilato da invenção podem ainda compreender compostos que contenham enxofre tais como o sulfito de etileno ou a naftossulfona,

[0081] Os aditivos para conferir resistência térmica pode estar presentes, por exemplo, em uma quantidade a partir de cerca de 0,05% até cerca de 5% em peso do peso total da composição, por exemplo, os referidos aditivos podem estar presentes em cerca de 1% até cerca de 2% em peso do peso total da composição.

[0082] As composições da invenção podem compreender naftossulfona. As composições da invenção podem compreender sulfito de etileno. As composições da invenção podem compreender um ou mais aditivos para conferir resistência térmica. Por exemplo, as composições podem compreender sulfito de etileno e naftossulfona.

[0083] Desejavelmente, as composições da invenção exibem um desempenho térmico realçado. Vantajosamente, as composições da invenção quando curadas na temperatura ambiente entre dois substratos, cada um dos quais sendo construído a partir de aço, retêm mais do que cerca de 40% da sua resistência à tração inicial depois da exposição a uma temperatura de cerca de 120°C durante um período de tempo de cerca de 3 semanas.

[0084] Além disso, as composições da invenção quando curadas em temperatura ambiente entre dois substratos, cada um dos quais sendo compostos a partir de aço, retém vantajosamente mais do que cerca de 70% da resistência à tração da mesma depois da exposição a uma temperatura de cerca de 40°C em uma umidade relativa de cerca de 98% durante um período de tempo de cerca de 3 semanas.

[0085] Por exemplo, as composições da invenção, quando curadas em temperatura ambiente entre dois substratos, cada um dos quais sendo compostos a partir de aço, retém vantajosamente mais do que cerca de 75% da resistência à tração da mesma depois da exposição a uma temperatura de cerca de 40°C em uma umidade relativa de cerca de 98% durante um período de tempo de cerca de 3 semanas.

[0086] A presente invenção proporciona uma composição de cianoacrilato, que compreende:

(a) um componente de cianoacrilato,

(b) um agente de endurecimento de borracha constituído por (i) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros com locais de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de

etileno e acrilato de metila e combinações de (i) e (ii) ,

(c) um componente que contenha pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, e

(d) um componente de anidrido,

[0087] em que quando curado à temperatura ambiente entre dois substratos cada um dos quais sendo construído em aço, mais do que cerca de 75% da sua resistência à tração inicial é retida depois da exposição a uma temperatura de cerca de 40°C, a uma umidade relativa de cerca de 98% e maior do que cerca de 40% da sua resistência à tração inicial é retida depois da exposição a uma temperatura de cerca de 120°C durante um período de tempo de cerca de 3 semanas.

[0088] Proporcionar composições de cianoacrilato com desempenho melhorado de envelhecimento térmico e úmido é um problema de longa data na indústria de adesivos. As composições da invenção fornecem uma solução para este desejo.

[0089] A presente invenção proporciona um método de ligação de dois substratos, método esse que inclui a aplicação, pelo menos a um dos substratos, de uma composição de cianoacrilato compreendendo:

(a) um componente de cianoacrilato,

(b) um agente de endurecimento de borracha composto por (i) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros com locais de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e acrilato de metila e as combinações de (i) e (ii) ,

(c) um componente que contenha pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, e

(d) um componente anidrido.

[0090] Adequadamente, pelo menos um dos substratos é construído a partir de aço. Desejavelmente, as ligações formadas entre dois substratos pela composição da invenção quando curadas, demonstram excelente desempenho de envelhecimento pelo calor, por exemplo,

depois da exposição a temperaturas elevadas, isto é, temperaturas acima da temperatura ambiente mesmo em condições de umidade elevada, tal como em 98% de umidade relativa.

[0091] Esses aspectos da invenção serão ainda melhor ilustrados através dos exemplos que se seguem.

EXEMPLOS

[0092] Foi efetuado o efeito do diacrilato de hexanodiol (HDDA), e de vários aditivos com relação ao envelhecimento por calor e unidade de uma composição adesiva de cianoacrilato.

[0093] HDDA foi adicionado em níveis entre 5 -10%, com anidrido tetra-hidroftálico (THPA) adicionado para verificar se o envelhecimento úmido poderia ser melhorado.

[0094] Foi realizado um estudo de tempo de fixação sobre as várias formulações da Tabela 1. A adição de naftossulfona e de sulfito de etileno ocasiona um ligeiro retardamento no tempo de fixação (Tabela 1, Formulação 2) enquanto todas as outras formulações mostram tempos de fixação equivalentes ou mais rápidos.

Composição CA com HDDA (% em peso)							
Formulação	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Etil CA, estabilizador, agente de endurecimento da borracha,	100	98	97,5	93	90,5	88	90
Sulfito de etileno	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Naftossultona	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Anidrido tetra-hidroftálico	-	-	0,5	-	-	-	0,5
HDDA	-	-	-	5,0	7,5	10,0	7,5
Iniciais (Cura: 24 HR, RT, MPa)							
GBMS	29,9	27,4	29,2	27,5	24	25,4	24,6
Alumínio	17	18,1	16,8	16,4	16,8	16,6	16,2
Policarbonato	7,4	13,9	11	9,3	7,5	10	8,7
Gabaritos (segundos)							
Alumínio	30-45	45-60	30-45	15-20	10-15	20-30	30-45
100°C (MPa)							
100°C GBMS 3 Semanas	8,7	11,4	11,1	19,1	17,1	19,0	18,1

Composição CA com HDDA (% em peso)							
Formulação	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
% de Retenção	**29**	**42**	**38**	**69**	**71**	**75**	**74**
100°C GBMS 6 Semanas	8,0	12,1	11,3	14,9	12,3	11,8	19,2
% de Retenção	**27**	**44**	**39**	**54**	**51**	**46**	**78**
100°C GBMS 12 Semanas	6,7	10,9	11,1	11,2	11,3	11,4	16,2
% de Retenção	**22**	**40**	**38**	**41**	**47**	**45**	**66**
120°C (MPa)							
120°C GBMS 3 Semanas	5,5	13,2	12,6	12,0	14,1	10,8	10,7
% de Retenção	**18**	**48**	**43**	**44**	**59**	**43**	**43**
120°C GBMS 6 Semanas	3,5	11,2	11,5	10,6	9,4	8,5	11,3
% de Retenção	**12**	**41**	**39**	**39**	**39**	**33**	**46**
120°C GBMS 12 Semanas	0,5	6,4	5,5	6,1	3,9	5,8	4,2
% de Retenção	**2**	**23**	**19**	**22**	**16**	**23**	**17**
40°C/98% de UR (MPa)							
40°C/98%de UR GBMS 3 Semanas	9,9	9,5	15,9	8	8,1	8,5	18,9
% de Retenção	**33**	**35**	**54**	**29**	**34**	**33**	**77**
40°C/98% de UR GBMS 6 Semanas	10,0	8,3	12,3	8,5	9,4	10,5	18,0
% de Retenção	**33**	**30**	**42**	**31**	**39**	**41**	**73**
40°C/98% de UR GBMS 12 Semanas	10,2	8,5	8,1	7,1	7,6	7,7	14,8
% de Retenção	**34**	**31**	**28**	**26**	**32**	**30**	**60**

[0095] A Formulação 1 é uma formulação CA padrão flexível que compreende:

[0096] O etil-2-cianoacrilato, é um agente de endurecimento da borracha composto por (i) produtos da reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros com sítios de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e acrilato de metila e combinações de (i) e (ii), e um estabilizante. O agente de borracha usado na formulação 1 acima é aquele provido sob o nome comercial de VAMAC VCS 5500. O estabilizador usado na formulação 1 acima uma combinação de ácido metano sulfônico e de SO_2.

[0097] As formulações 2 a 7 compreendem a formulação 1 na percentagem em peso provida mais os aditivos adicionais.

[0098] A figura 1 mostra a resistência à tração iniciais com relação ás varias formulações de CA sobre GBMS, alumínio e policarbonato.

[0099] As resistências à tração foram determinadas de acordo com a Henkel STM 700 para a determinação da resistência ao cisalhamento de adesivos que usam espécimes de resistência ao cisalhamento.

[00100] As resistências à tração iniciais foram geralmente similares àquelas para a amostra de controle (formulação 1). A adição de sulfito de etileno e de naftossulfona levou a uma melhor adesão do policarbonato, enquanto níveis mais altos de HDDA levaram a uma pequena queda na resistência à tração inicial no GBMS.

[00101] A Figura 2 mostra as resistências à tração de diversas formulações de cianoacrilato sobre GBMS envelhecidas a 100°C.,

[00102] Os benefícios da adição de sulfito de etileno e naftossulfona são claros, Na ausência de aditivos a amostra de controle, formulação 1, mantêm cerca de 22% da sua resistência à tração inicial depois de 12 semanas, enquanto que as formulações que compreendem uma combinação de sulfito de etileno e naftossulfona (formulações 2 e 3) mantêm cerca de 40% de suas resistências à tração iniciais depois de 12 semanas.

[00103] A adição de 5% de HDDA (formulação 4) mostra uma excelente retenção de cerca de 55% depois de 1000 horas, no entanto, essa retenção cai para aproximadamente 40% depois de 12 semanas; sendo assim obtida uma resistência à tração semelhante àquela obtida com relação às formulações 2 e 3.

[00104] A resistência à tração da formulação 7 que compreende 7,5% de HDDA, THPA, sulfito de etileno e naftossulfona foi especificamente alta quando determinada em GBMS a 100°C.

[00105] A figura 3 mostra a porcentagem de recebimento inicial de resistência à tração para as formulações 1 a 7, quando avaliadas em GBMS depois do envelhecimento a 100°C durante períodos de 3, 6 ou

12 semanas.

[00106] Depois de 1000 horas (6 semanas) a formulação 7 mantêm aproximadamente 75% da sua resistência à tração e impressionantemente depois de 2000 horas (12 semanas) a formulação mantêm aproximadamente 65% da sua resistência à tração original.

[00107] A figura 4 mostra a resistência à tração com relação a diversas formulações de cianoacrilato em GBMS envelhecidas a 120°C.

[00108] A figura 5 mostra a percentagem de retenção inicial de resistência à tração com relação às formulações 1 a 7, quando avaliadas em GBMS depois do envelhecimento a 120°C durante períodos de 3, 6 ou 12 semanas.

[00109] Cada uma das formulações 2 a 7 reteve aproximadamente 40% da resistência à tração inicial depois de 1000 horas, e aproximadamente 20% da resistência à tração inicial depois de 2000 horas. Em contraste, a formulação 1, que não contém quaisquer aditivos, reteve 12% de resistência inicial à tração depois de 1000 horas e apenas 2% de resistência à tração depois de 2000 horas.

[00110] Vantajosamente, os aditivos presentes nas formulações 2 a 7 melhoram significativamente o percentual de resistência à tração inicial em comparação com a formulação correspondente de cianoacrilato isenta dos referidos aditivos.

[00111] As formulações 1 a 7 também foram avaliadas depois do envelhecimento com umidade. A resistência à tração com relação a cada uma das formulações foi determinada sobre o substrato de GBMS depois do envelhecimento com calor a 40°C e em 98% de umidade relativa. Os resultados dom relação à avaliação da resistência à tração depois do envelhecimento em condições de umidade estão mostrados na Figura 6.

[00112] As formulações 3 e 7, ambas as quais contêm anidrido tetra-hidroftálico (THPA) mostraram boa resistência após 500 horas. A

dissipação da força de tração da formulação 3 (a formulação contendo somente THPA) caiu significativamente, em comparação com a resistência à tração da formulação 7.

[00113] A formulação 5, que compreende 7,5% de diacrilato de hexanodiol reteve 34% de resistência inicial a tração depois de 500 horas de envelhecimento a 40°C em 98% de humidade relativa sobre o substrato GBMS. Esse nível de resistência inicial à tração foi substancialmente retido após 2000 horas.

[00114] A Figura 7 mostra a percentagem de resistência à tração inicial retida com relação a cada uma das formulações de 1 a 7 depois do envelhecimento a 40°C em 98% de humidade relativa sobre o substrato GBMS.

[00115] A formulação 7 demonstrou aproximadamente 75% de retenção da resistência à tração inicial depois de 1 000 horas, e aproximadamente 60% de retenção da resistência à tração inicial depois de 2000 horas.

[00116] A combinação de anidrido tetra-hidroftálico (THPA) e diacrilato de hexanodiol (HDDA) parece ter um efeito sinérgico quando incluída como aditivos na composição de cianoacrilato, uma vez que a resistência à tração é substancialmente mais alta com relação à formulação 7, que compreende ambos os aditivos do que as como formulação 3 ou 5, que compreendem um, mas não ambos os aditivos.

[00117] De modo vantajoso, a formulação 7 reteve aproximadamente 60% de sua resistência à tração inicial depois de 2000 horas. Esse nível de resistência à tração inicial à tração é consideravelmente mais alto do que na mesma duração com relação a qualquer uma das formulações isentas tanto do THPA quanto do HDDA. Na verdade, esse nível de retenção é de aproximadamente o dobro do valor obtido com relação às formulações de 1 até 6 quando testadas sob as mesmas condições.

[00118] Um estudo adicional para investigar o envelhecimento com a

umidade conseguido com as formulações de cianoacrilato que compreendem HDDA e THPA foi em seguida executado (Ver a Tabela 2).

[00119] Uma quantidade de formulações foi preparada com níveis variados de THPA sulfito de etileno e naftossulfona, em adição para o exame do efeito dos viveis variados de HDDA.

Tabela 2 – Composição de CA com HDDA (% em peso)

Formulação	8	9	10	11	12	13	14
CA de etila, estabilizador e agente de endurecimento de borracha	100.0	92.0	91.0	91.0	92.5	90.0	87.5
Sulfito de etileno	–	–	1.0	–	1.0	1.0	1.0
Naftossultona	–	–	–	1.0	1.0	1.0	1.0
Anidrido tetra-hidroftálico	–	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	–	7.5	7.5	7.5	5.0	7.5	10.0
Iniciais							
GBMS	23.7	25.4	21.4	22.7	22.1	22.8	21.5
Aço inoxidável	13.1	9.9	9.5	10.9	11.0	13.1	11.0
3 semanas a 40°C/ 98% de UR							
GBMS	9.3	19.6	20.6	17.3	19.8	19.2	19.0
% de retenção	39	77	96	76	90	84	88
6 semanas a 40°C/ 98% de UR							
GBMS	9.1	19.3	16.0	19.4	19.6	17.2	19.2
% de retenção	38	76	75	85	89	75	89
Aço inoxidável	2.0	11.2	9.2	9.5	10.6	10.1	11.0
% de retenção	15	113	97	87	96	77	100
12 semanas a 40°C/ 98% de UR							
GBMS	10.2	22.1	16	19.8	15.5	17.1	19.7
% de retenção	43	87	75	87	70	75	92
Aço inoxidável	2.8	9	9.9	9.8	6.5	9.6	11
% de retenção	21	91	104	90	59	73	100
2 semanas a 65°C/ 9% de UR							
GBMS	7.7	20.9	9.3	19.7	12.6	13.4	17.6
% de retenção	32	82	43	87	57	59	82
6 semanas a 65°C/ 95% de UR							
GBMS	7.1	15.8	4.9	18.9	3.5	4.3	6.8
% de retenção	30	62	23	83	16	19	32

[00120] As formulações 9 a 14 compreendem a formulação 8 no percentual em peso provido mais os aditivos adicionais.

[00121] A resistência à tração inicial de cada uma das formulações sobre GBMS e aço inoxidável (SS) foi estudada.

[00122] Ligeiras variações entre as formulações correspondentes da Tabela 1 e da Tabela 2 foram observadas, no entanto a pessoa versada na técnica irá observar que essas variações podem ser atribuídas a, por exemplo, ligeira variação nas condições do laboratório, idade dos

adesivos e dos espécimes usados.

[00123] Em geral, as resistências à tração iniciais com relação a cada uma das formulações não variaram de modo significativo com relação aos substratos de aço diferentes (Ver a Figura 8).

[00124] A Figura 9 mostra a percentagem de retenção da resistência à tração inicial sobre o GBMS e o aço inoxidável com relação às formulações de 8 a 14 depois do envelhecimento com calor a 40°C em 98% de unidade relativa.

[00125] Desejavelmente, foi observado um excelente envelhecimento úmido sobre GBMS bem como em substratos de aço inoxidável. As Formulações de 9 - 14 mantiveram cerca de 80% de sua resistência inicial depois de 1000 horas a 40°C em 98% de umidade relativa em GBMS em comparação com a formulação 8, que reteve cerca de 40% da resistência à tração inicial.

[00126] Com relação aos substratos de aço inoxidável, o percentual de retenção da resistência à tração inicial foi ainda melhor, em que o percentual de retenção com relação às formulações de 9 a 14 variou a partir de 75 a 115% do seu valor inicial depois de 1000 horas a 40°C em 98% de umidade relativa, em comparação à amostra de controle, formulação 8, que reteve cerca de 17% do valor da resistência à tração inicial depois do mesma exposição ao calor e à umidade.

[00127] As formulações foram testadas com relação á percentagem de retenção das resistências à tração iniciais depois do envelhecimento com calor a 65°C em 95% de unidade relativa sobre o GBMS (ver a figura 10). A formulação 8 de controle reteve cerca de 30% da sua resistência à tração inicial depois de 1000 horas.

[00128] As Formulações 9 e 11 demonstraram excelente durabilidade, a Formulação 9, que compreende 7,5% de HDDA e 0,5% de THPA, reteve aproximadamente 60% da sua resistência à tração inicial depois de 1000 horas, enquanto a formulação 11 que

compreende adicionalmente 1% de naftossulfona reteve aproximadamente 85% do seu valor inicial de resistência à tração depois de 1000 horas.

[00129] A retenção de resistências à tração iniciais com relação ás formulações contendo sulfito de etileno foi significativamente menor do que para aquelas formulações compreendendo HDDA e THPA mas isentas sulfito de etileno. Desse modo, a adição de sulfito de etileno tem um efeito prejudicial sobre o resultado do envelhecimento úmido quando testado em substratos GBMS depois do envelhecimento por calor a 65°C em 95% de umidade relativa.

[00130] Vantajosamente, foi observado um excelente envelhecimento úmido com relação ás formulações de cianoacrilato que compreendem HDDA e THPA em GBMS. A adição de naftossulfona melhorou ainda mais a porcentagem de retenção inicial de resistência à tração observada depois do envelhecimento por calor úmido. Embora a adição de sulfito de etileno se mostrou prejudicial quando o envelhecimento pelo calor á 65°C em 95% de umidade relativa, este não foi o caso quando foi realizado o envelhecimento pelo calor em 40°C e em 98% de umidade relativa, em que o percentual de retenção da resistência à tração inicial foi observado nos substratos GBMS e de aço inoxidável que variaram a partir de cerca de 80% a mais de 100% depois de 1000 horas.

[00131] A formulação 9 compreende THPA e HDDA como aditivos e o percentual retenção à resistência à tração inicial depois do envelhecimento com calor úmido como uma consequência dos referidos aditivos se tornou claro. Em comparação com a amostra de controle, a formulação 9 retêm aproximadamente duas vezes a resistência à tração inicial observada para o substrato GBMS depois do envelhecimento pelo calor a 40°C e em 98% de umidade relativa ao longo de 3 semanas. Esta tendência também é observada depois do envelhecimento com

calor durante 6 e 12 semanas.

[00132] O percentual da resistência à tração inicial observado para formulação 9 sobre substrato de aço inoxidável é ainda mais acentuado, com a resistência inicial sendo substancialmente mantida e um aumento na resistência à tração foi até mesmo observado depois do envelhecimento a 40°C em 98% de umidade relativa acima de 6 semanas com relação ao substrato de aço inoxidável.

[00133] Dessa forma, as composições de cianoacrilato que compreendem: (a) um componente de cianoacrilato, (b) um componente endurecedor de borracha constituído por (i) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros com sítios de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e acrilato de metila e as combinações de (i) e (ii), (c) um componente que contenha pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato, tal como HDDA, e (d) um componente anidrido, tal como o THPA, quando curado em temperatura ambiente entre dois substratos cada um dos quais sendo constituídos a partir de aço exibem uma excelente retenção inicial da resistência à tração depois do envelhecimento com calor a 40°C e em 98% de umidade relativa. As referidas composições retém de forma vantajosa mais do que 75% de resistência à tração inicial depois do aquecimento a 40°C em 98% de umidade relativa durante um período de tempo de cerca de 3 semanas. Além disso, as referidas composições retêm mais do que cerca de 40% da resistência inicial à tração depois da exposição a uma temperatura de cerca de 120°C durante um período de tempo de cerca de 3 semanas.

[00134] Na Tabela 3 a resistência inicial à tração e o desempenho térmico das composições que compreendem os aditivos que conferem resistência térmica são mostrados.

Tabela 3							
	15	16	17	18	19	20	21
CA de etila	77.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9
Solução padrão de BF_3	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Vamac VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Anidrido tetra-hidro ftálico	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
sulfito de 1,3-propileno	-	1.0	-	-	-	-	-
1,8- naftossultona	-	-	1.0	-	-	-	-
Sultona 1,3 propano	-	-	-	1.0	-	-	-
Tetrafluorisoftalonitrila	-	-	-	-	1.0	-	-
Pentafluorbenzonitrila	-	-	-	-	-	1.0	-
Pentafluornitrobenzeno	-	-	-	-	-	-	1.0
Trações iniciais (GMBS) 24 horas @TA							
GBMS 1 semana de cura em TA	18.4	16.9	20.4	15.8	17.9	18.8	17.8
Envelhecimento @ 100°C							
3 semanas	27.2	25.1	24.8	27.5	27.7	25.9	24.3
6 semanas	26.5	26.8	26.5	28.2	28.5	26.2	22.9
Envelhecimento @ 120°C							
3 semanas	11.7	23.7	22.4	21.7	26.4	24.7	22.0
6 semanas	5.7	15.0	15.4	10.9	21.9	17.9	11.0

[00135] Os desempenhos térmicos medidos com relação às formulações 16 a 21 foram especificamente bons depois do envelhecimento com calor das referidas formulações sobre substrato de GBMS a 120°C durante 3 semanas. Além disso, a formulação 19 que compreende 1,0% em peso de tetrafluorisoftalonitrila demonstrou excelente desempenho no calor exibindo uma resistência à tração depois do envelhecimento por calor durante 6 semanas a 120°C, de aproximadamente 22 MPa.

[00136] Outras composições de cianoacrilato são providas na Tabela 4.

Tabela 4					
	22	23	24	25	26
CA de etila	80.0	79.0	59.0	39.0	-
CA de alila	-	-	20.0	40.0	81.1
BF_3 (30 ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Anidrido tetra-hidro ftálico	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Tetrafluorisoftalonitrila	-	1.0	1.0	1.0	1.0
	Iniciais				
GBMS 1 semana de cura em TA	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
	100°C				
3 semanas	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6 semanas	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
	120°C				
3 semanas	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6 semanas	4.4	20.7	15.5	13.8	11.2
	150°C				
3 semanas	-	3.6	6.7	12.1	8.7
6 semanas	-	5.4	7.9	12.1	9.4
	180°C				
3 semanas	-	3.5	4.8	12.8	11.2
6 semanas	-	3.1	4.1	8.9	13.3

[00137] As formulações 22 e 23 provaram ter a maior resistência à tração inicial quando medidas em substrato GBMS depois de cura durante 1 semana em temperatura ambiente,

[00138] Uma comparação do desempenho da formulação 22 versus a formulação 23 demonstra a vantagem da incorporação do agente que confere resistência térmica tetrafluorisoftalonitrila nas composições da invenção.

[00139] As formulações 24 e 25 que compreendem alil CA também se provaram eficazes com um aumento no tempo de resistência à tração observado depois do envelhecimento a 100°C durante 3 e 6 semanas.

[00140] A formulação 26 que compreende CA de alila como o componente de cianoacrilato teve uma resistência à tração inicial sobre o substrato GBMS depois da cura em temperatura ambiente durante 1 semana, de aproximadamente 16 MPa. A resistência à tração melhorou depois do envelhecimento com calor a 100°C para tanto para 3 como 6

semanas. Além disso, a resistência à tração com relação á referida formulação foi de aproximadamente 23 MPa depois envelhecimento com calor a 120°C durante 3 semanas.

[00141] As palavras "compreende/ compreendendo" e as palavras "tendo/incluindo" quando usadas aqui, neste pedido de patente com referência á presente invenção são usadas para especificar a presença de características declaradas, números inteiros, etapas ou componentes, porém não impede a presença ou a adição de uma ou mais outras características, números inteiros, etapas, componentes ou grupos dos mesmos.

[00142] É apreciado que determinadas características da invenção, que são, para melhor esclarecimento descritas no contexto de modalidades separadas, também podem ser providas em combinação em uma única modalidade. Ao contrário, várias características da invenção que são, por brevidade, descritas no contexto de uma única modalidade, também podem ser providas de forma separada ou em qualquer sub-combinação adequada.

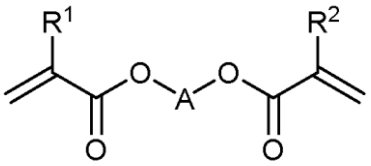
REIVINDICAÇÕES

1. Composição de cianoacrilato, caracterizada por compreender:

a) um componente de cianoacrilato;

b) um agente de endurecimento de borracha composto por (i) produtos da reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros tendo sítios de cura de ácido carboxílico, (ii) dipolímeros de etileno e de acrilato de metila, e combinações de (i) e (ii),

(c) um componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met)acrilato representado pela fórmula:



em que A é uma cadeia alifática de C_4 a C_{30};

em que a referida cadeia é opcionalmente substituída com um ou mais grupos funcionais acrilato ou metacrilato, e/ou um ou mais grupos C_1-C_{10} alquila; e

em que R^1 e R^2 podem ser o mesmo ou diferentes e são cada um opcionalmente selecionados do grupo que consiste em H e C_1 a C_6 alquila; e

(d) um componente de anidrido, em que o componente de anidrido é anidrido ftálico ou uma versão total ou parcialmente hidrogenada do mesmo,

em que, quando curada em temperatura ambiente entre dois substratos cada um dos quais sendo construído a partir de aço, mais do que 75% de sua resistência à tração inicial é retida após exposição a uma temperatura de 40°C em uma umidade relativa de 98% e maior do que 40% de sua resistência à tração inicial é retida após exposição a uma temperatura de 120°C por um período de tempo de 3 semanas.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um enchimento.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o enchimento é selecionado do grupo que consiste em negro de fumo, sílica e combinações dos mesmos.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ainda compreender uma quantidade estabilizadora de um estabilizador ácido e um inibidor de radical livre.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente de endurecimento de borracha está presente em uma quantidade de 1,5% a 20% em peso.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente de cianoacrilato é selecionado a partir de materiais dentro da estrutura $H_2C=C(CN)-COOR$, em que R é selecionado a partir de grupos C_{1-15} alquila, alcoxialquila, cicloalquila, alquenila, aralquila, arila, alila e haloalquila.

7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o componente de cianoacrilato compreende etil-2-cianoacrilato.

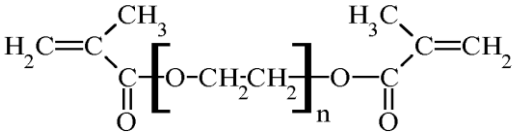
8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um componente acelerador selecionado do grupo que consiste em calixareno, oxacalixareno, silacoroa, ciclodextrina, éter de coroa, poli(etileno glicol) di(met)acrilato, composto hídrico etoxilado e combinações dos mesmos.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o calixareno é tetrabutil tetra[2-etóxi-2-oxoetóxi]calix-4-areno.

10. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o éter de coroa é selecionado a partir de membros dentro do grupo que consiste em 15-coroa-5, 18-coroa-6,

dibenzo-18-coroa-6, benzo-15-coroa-5-dibenzo-24-coroa-8, dibenzo-30-coroa-10, tribenzo-18-coroa- 6, asim-dibenzo-22-coroa-6, dibenzo-14-coroa-4, diciclo-hexil-18-coroa-6, diciclo-hexil-24-coroa-8, ciclo-hexil-12-coroa-4, 1,2-decalil-15-coroa-5, 1,2-nafto-15-coroa-5, 3,4,5-naftil-16-coroa-5, 1,2-metil-benzo-18-coroa-6, 1,2- metilbenzo-5, 6-metilbenzo-18-coroa-6, 1,2-t-butil-18-coroa-6, 1,2- vinilbenzo-15-coroa-5, 1,2-vinilbenzo-18-coroa 6, 1,2-t-butil-ciclo-hexil-18-coroa-6, asim-dibenzo-22-coroa-6 e 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigen-20-coroa-7 e combinações dos mesmos.

11. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o di(met)acrilato de poli(etileno glicol) está dentro da estrutura que se segue:



em que n é maior do que 3.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende aditivos selecionados do grupo que consiste em aditivos resistentes ao choque, agentes para conferir tixotropia, espessantes, corantes, aumentadores da resistência à degradação térmica, e combinações dos mesmos.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o aditivo de resistência ao choque é ácido cítrico.

14. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o cianoacrilato está presente em uma quantidade de 80% a 90% em peso, o agente de endurecimento de borracha está presente em uma quantidade de 5% em peso a 15% em peso, o componente compreendendo pelo menos dois grupos funcionais de (met)acrilato

está presente em uma quantidade de 0,5% a 10% em peso e o componente de anidrido está presente em uma quantidade de 0,1% a 1% com base no peso total da composição.

15. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met)acrilato é diacrilato de hexano diol.

16. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o componente de anidrido é anidrido tetra-hidroftálico.

17. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met)acrilato é diacrilato de hexano diol e o componente de anidrido é anidrido tetra-hidroftálico.

18. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que compreende ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo que consiste em:

anidrido de ácido 2-sulfobenzoico, di (para-tolueno sulfonato) de trietileno glicol, para-tolueno sulfonato de trifluoroetila, para-tolueno sulfonato de dimetil dioxolen-4-ilmetila, anidrido para-tolueno sulfônico, anidrido metano sulfônico, sulfito de 1,3-propileno, dióxido de dioxatioleno, 1,8-naftossultona, sultona-1,3-propano, sultona-1,4-buteno, alil fenil sulfona, 4-fluorofenil sulfona, dibenzotiofeno sulfona, bis (4-fluorofenil) sulfona, p-tolueno sulfonato de etila, anidrido trifluorometano sulfônico, sulfito de etileno e tetrafluoroisoftalonitrila e combinações dos mesmos.

19. Composição de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que o aditivo é selecionado do grupo que consiste em 1,8-naftossultona e sulfito de etileno.

20. Composição de acordo com a reivindicação 18 ou 19, caracterizada pelo fato de que o agente que confere resistência térmica é uma mistura de 1,8-naftossultona e sulfito de etileno.

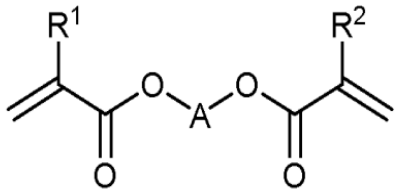
21. Método para ligação em conjunto de dois substratos, caracterizado por compreender as etapas de:

aplicar uma composição de cianoacrilato como definida na reivindicação 1 a pelo menos um dos substratos e

acoplar juntos os substratos por um tempo suficiente para permitir a formação de uma ligação adesiva a partir da composição de cianoacrilato entre os substratos acoplados.

22. Método para preparação de uma composição de cianoacrilato como definida na reivindicação 1, caracterizado por compreender as etapas de:

prover componente alil-2-cianoacrilato, um agente de endurecimento de borracha composto por (a) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros tendo sítios de cura de ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno e acrilato de metila, e combinações de (a) e (b), um componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met)acrilato representado pela fórmula:



em que A é uma cadeia alifática de C_4 a C_{30};

em que a referida cadeia é opcionalmente substituída com um ou mais grupos funcionais acrilato ou metacrilato, e/ou um ou mais grupos C_1-C_{10} alquila; e

em que R^1 e R^2 podem ser o mesmo ou diferentes e são cada um opcionalmente selecionados do grupo que consiste em H e C_1 a C_6 alquila;

e um componente de anidrido, em que o componente de anidrido é anidrido ftálico ou uma versão total ou parcialmente hidrogenada do mesmo,

e misturar para formar a composição de cianoacrilato.

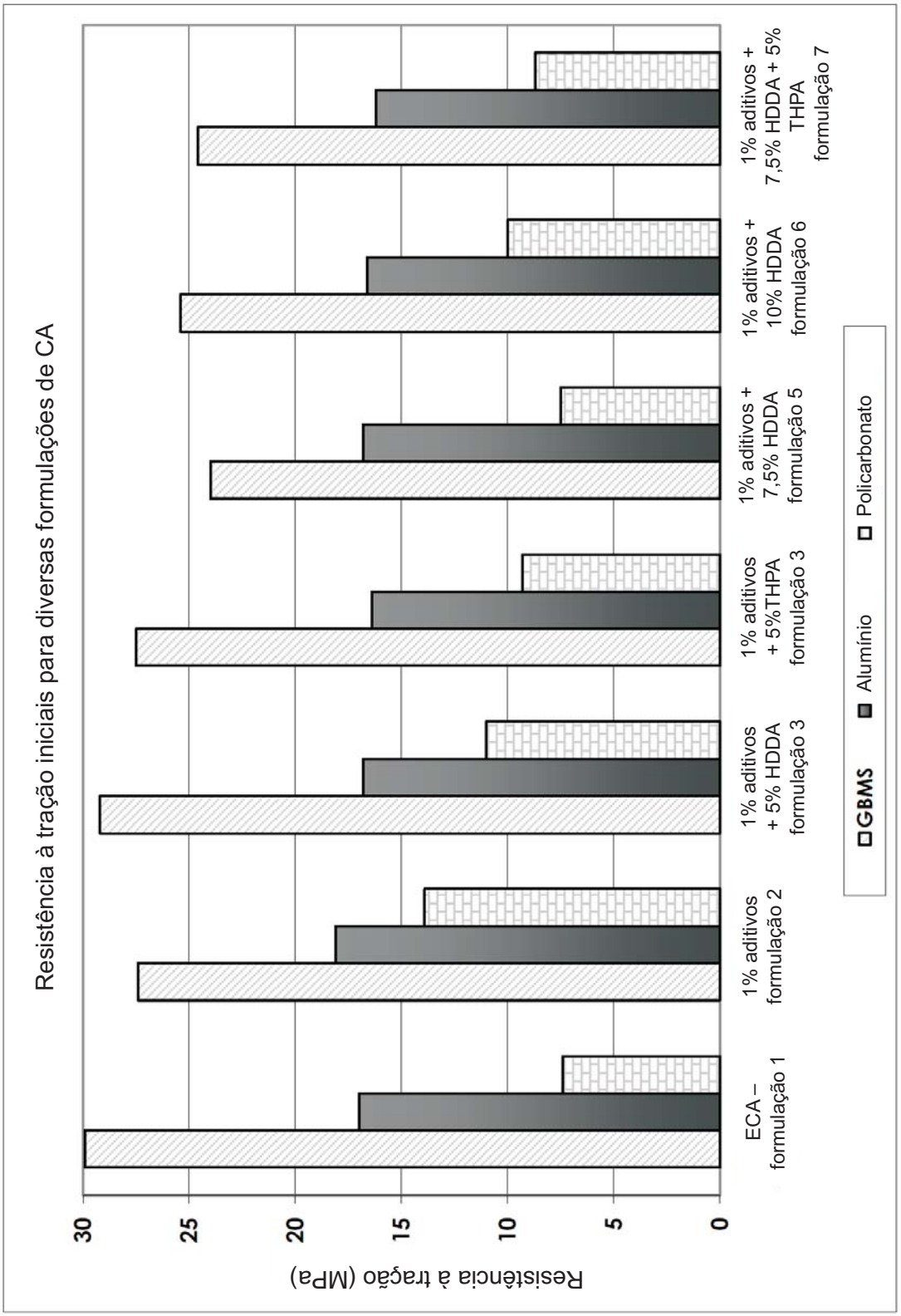

Resistência à tração iniciais para diversas formulações de CA
Resistência à tração (MPa)
30
25
20
15
10
5
0
ECA – formulação 1
1% aditivos formulação 2
1% aditivos + 5% HDDA formulação 3
1% aditivos + 5%THPA formulação 3
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% aditivos + 10% HDDA formulação 6
1% aditivos + 7,5% HDDA + 5% THPA formulação 7
GBMS
Alumínio
Policarbonato

FIG. 1

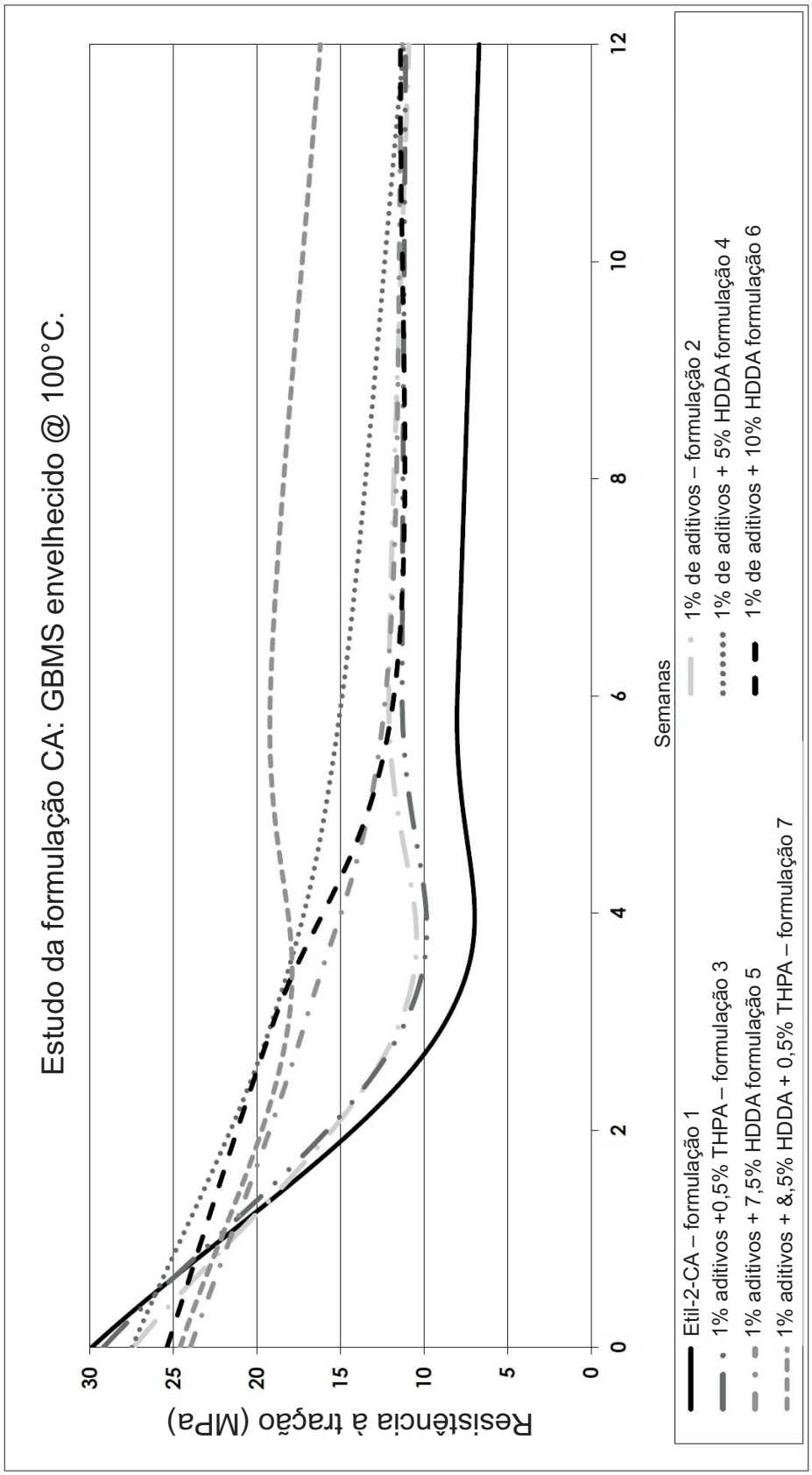

Estudo da formulação CA: GBMS envelhecido @ 100°C.
Resistência à tração (MPa)
30
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
12
Semanas
Etil-2-CA – formulação 1
1% de aditivos – formulação 2
1% aditivos +0,5% THPA – formulação 3
1% de aditivos + 5% HDDA formulação 4
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% de aditivos + 10% HDDA formulação 6
1% aditivos + &,5% HDDA + 0,5% THPA – formulação 7

FIG. 2

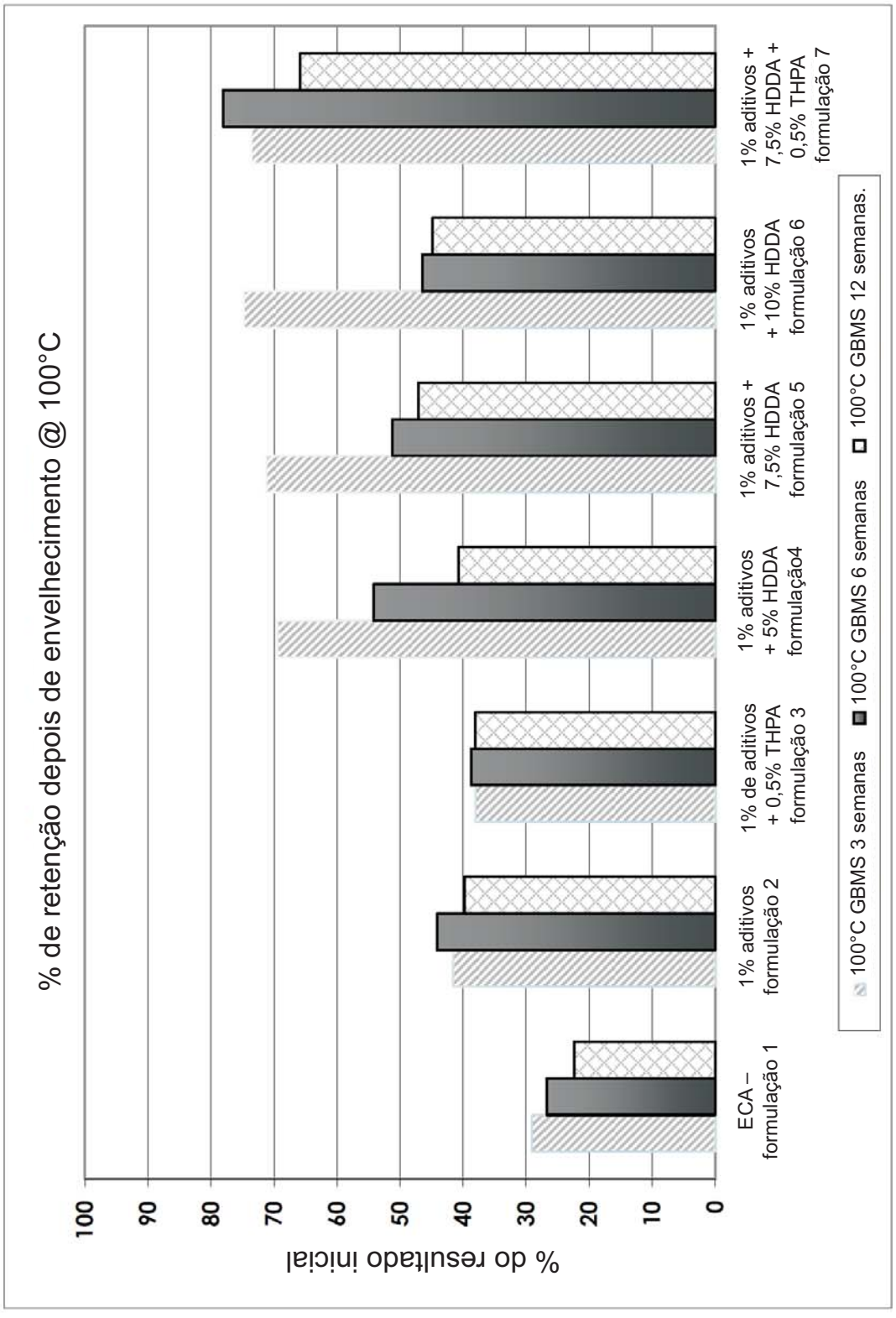

% de retenção depois de envelhecimento @ 100°C
% do resultado inicial
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
ECA – formulação 1
1% aditivos formulação 2
1% de aditivos + 0,5% THPA formulação 3
1% aditivos + 5% HDDA formulação4
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% aditivos + 10% HDDA formulação 6
1% aditivos + 7,5% HDDA + 0,5% THPA formulação 7
100°C GBMS 3 semanas
100°C GBMS 6 semanas
100°C GBMS 12 semanas.

FIG. 3

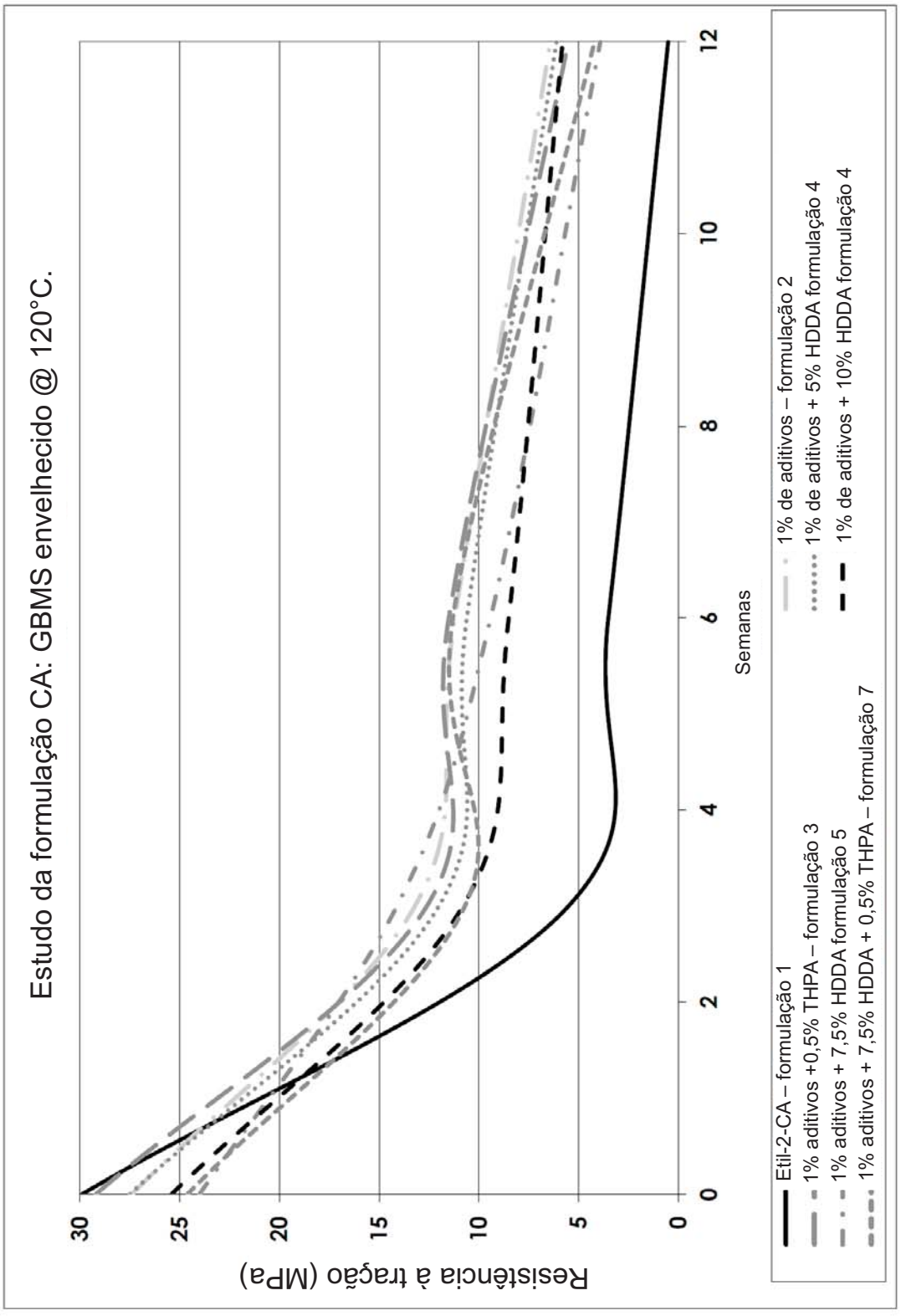

Estudo da formulação CA: GBMS envelhecido @ 120°C.
Resistência à tração (MPa)
30
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
12
Semanas
Etil-2-CA – formulação 1
1% aditivos +0,5% THPA – formulação 3
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% aditivos + 7,5% HDDA + 0,5% THPA – formulação 7
1% de aditivos – formulação 2
1% de aditivos + 5% HDDA formulação 4
1% de aditivos + 10% HDDA formulação 4

FIG. 4

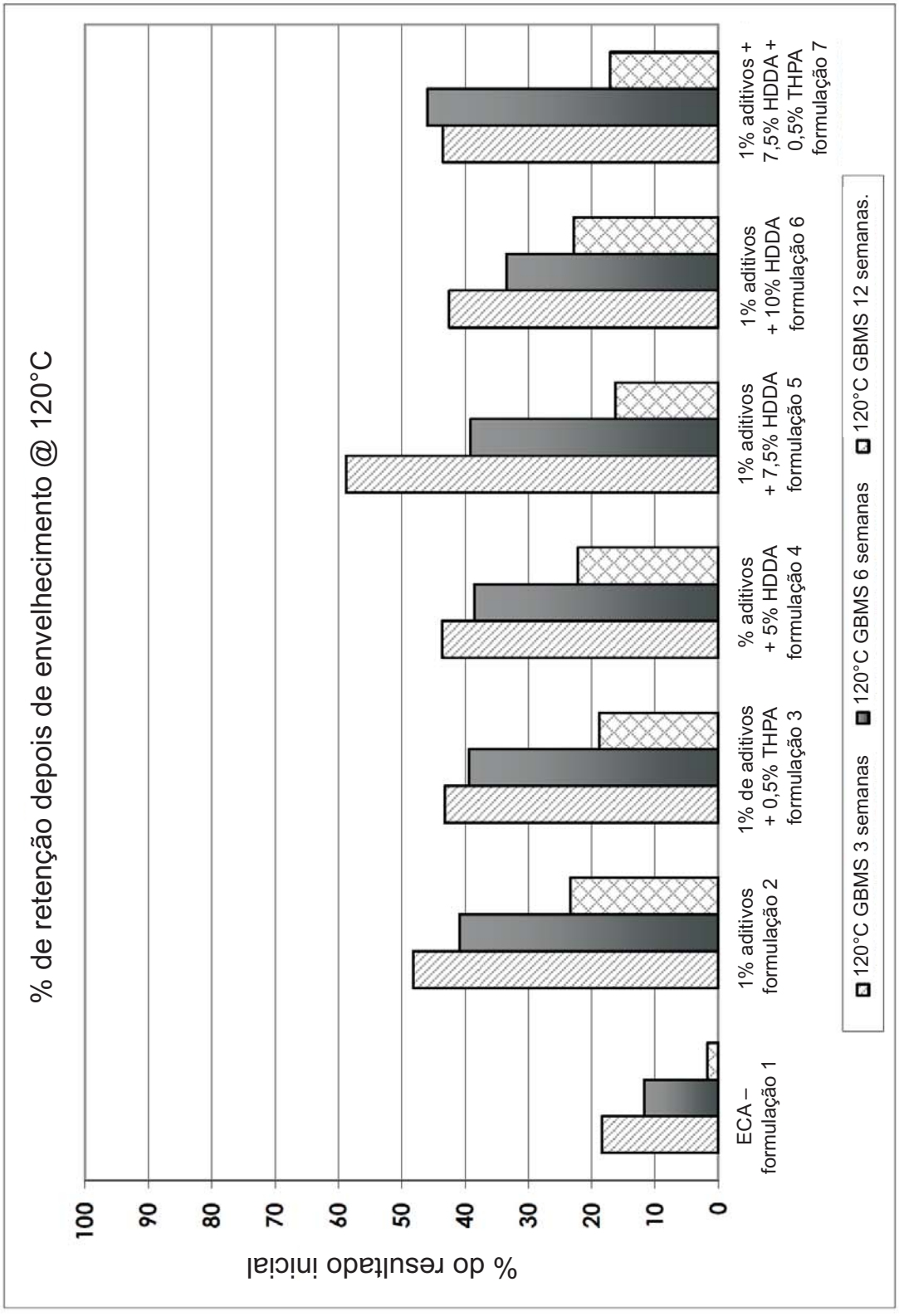

% de retenção depois de envelhecimento @ 120°C
% do resultado inicial
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
ECA – formulação 1
1% aditivos formulação 2
1% de aditivos + 0,5% THPA formulação 3
% aditivos + 5% HDDA formulação 4
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% aditivos + 10% HDDA formulação 6
1% aditivos + 7,5% HDDA + 0,5% THPA formulação 7
120°C GBMS 3 semanas
120°C GBMS 6 semanas
120°C GBMS 12 semanas.

FIG. 5

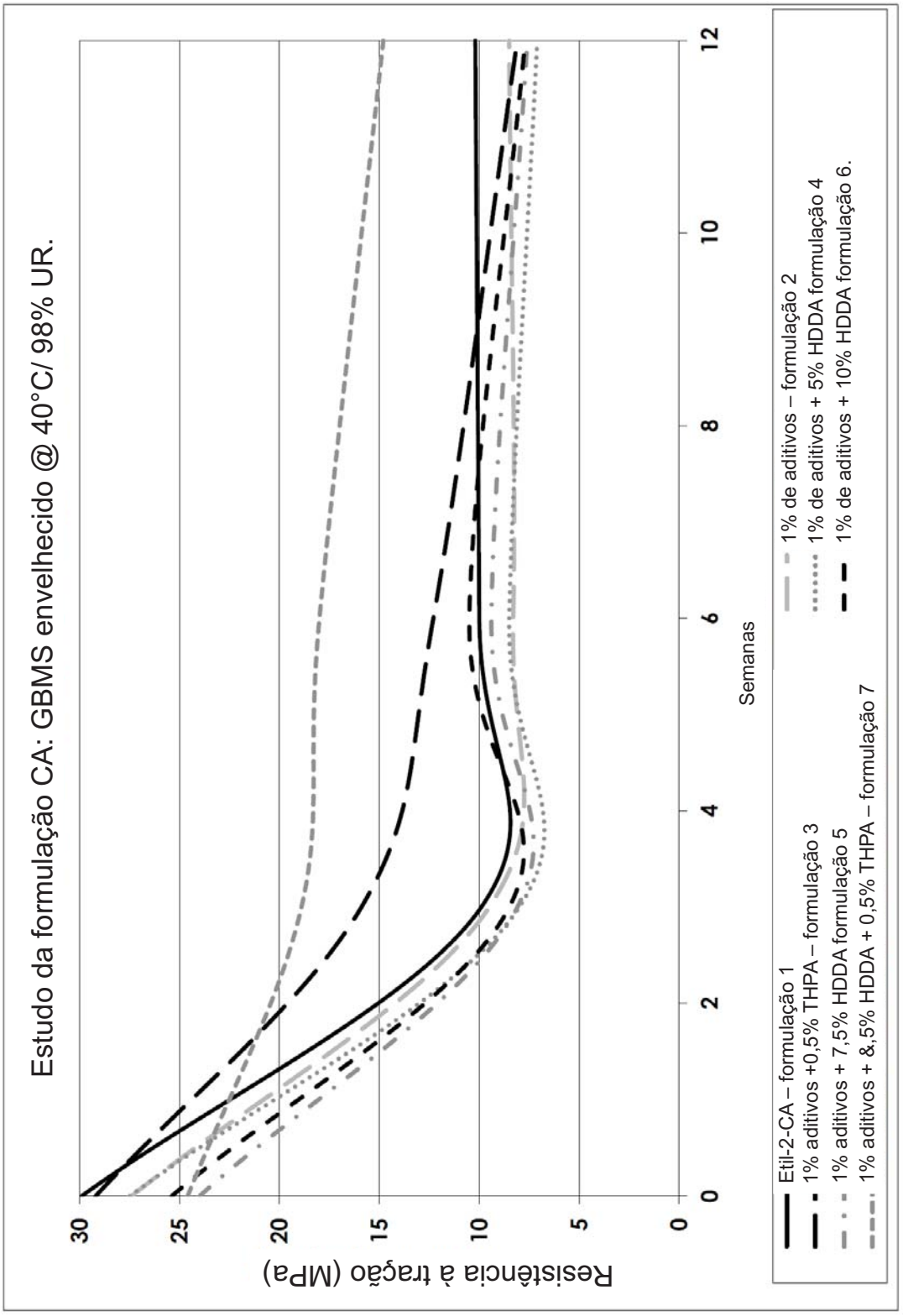

Estudo da formulação CA: GBMS envelhecido @ 40°C/ 98% UR.
Resistência à tração (MPa)
30
25
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10
12
Semanas
Etil-2-CA – formulação 1
1% aditivos +0,5% THPA – formulação 3
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% aditivos + &,5% HDDA + 0,5% THPA – formulação 7
1% de aditivos – formulação 2
1% de aditivos + 5% HDDA formulação 4
1% de aditivos + 10% HDDA formulação 6.

FIG. 6

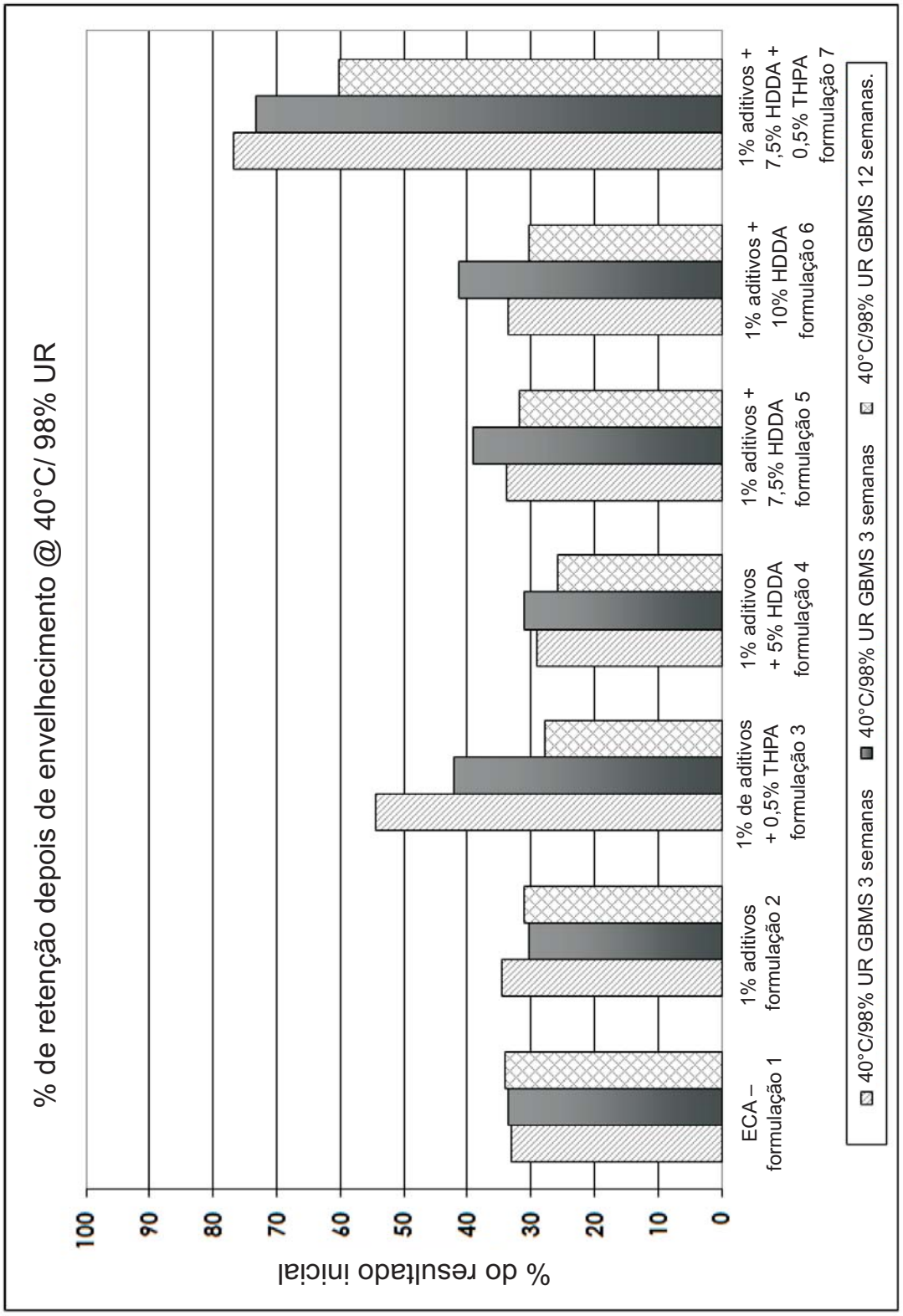

% de retenção depois de envelhecimento @ 40°C/ 98% UR
% do resultado inicial
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
ECA – formulação 1
1% aditivos formulação 2
1% de aditivos + 0,5% THPA formulação 3
1% aditivos + 5% HDDA formulação 4
1% aditivos + 7,5% HDDA formulação 5
1% aditivos + 10% HDDA formulação 6
1% aditivos + 7,5% HDDA + 0,5% THPA formulação 7
40°C/98% UR GBMS 3 semanas
40°C/98% UR GBMS 3 semanas
40°C/98% UR GBMS 12 semanas.

FIG. 7

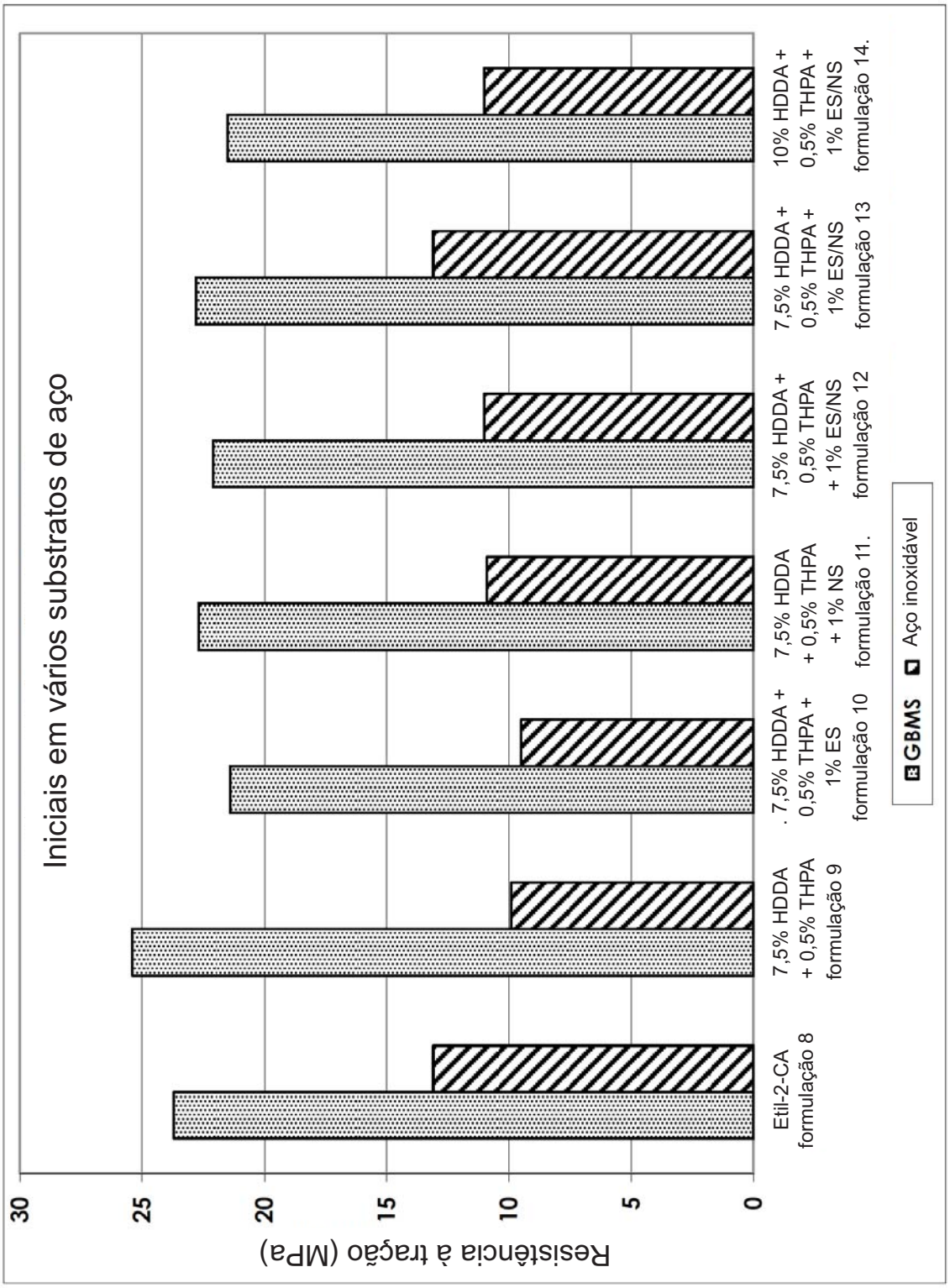

Iniciais em vários substratos de aço
Resistência à tração (MPa)
0
5
10
15
20
25
30
Etil-2-CA formulação 8
7,5% HDDA + 0,5% THPA formulação 9
. 7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES formulação 10
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% NS formulação 11.
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 12
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 13
10% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 14.
GBMS
Aço inoxidável

FIG. 8

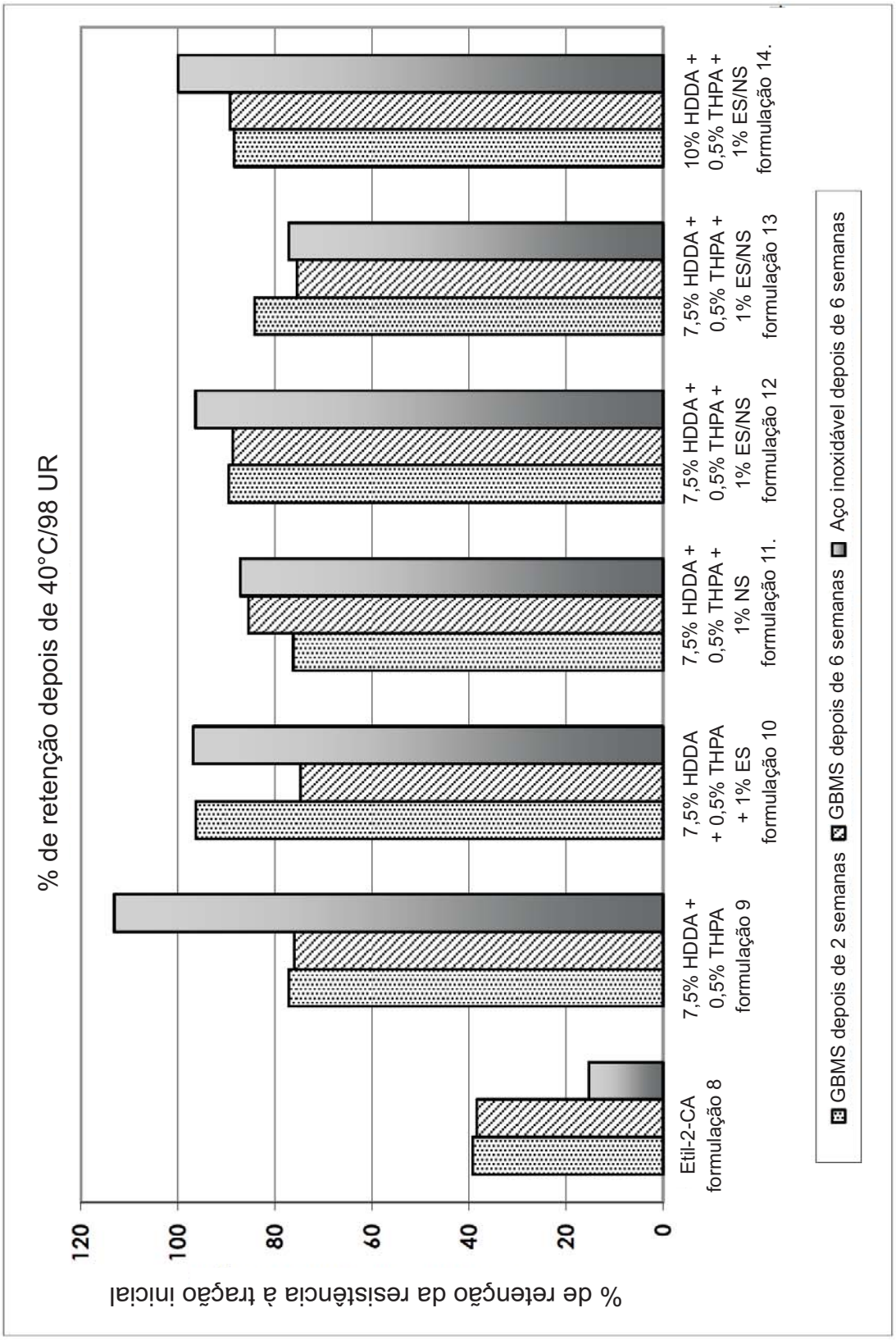

% de retenção depois de 40°C/98 UR
% de retenção da resistência à tração inicial
120
100
80
60
40
20
0
Etil-2-CA formulação 8
7,5% HDDA + 0,5% THPA formulação 9
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES formulação 10
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% NS formulação 11.
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 12
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 13
10% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 14.
GBMS depois de 2 semanas
GBMS depois de 6 semanas
Aço inoxidável depois de 6 semanas

FIG. 9

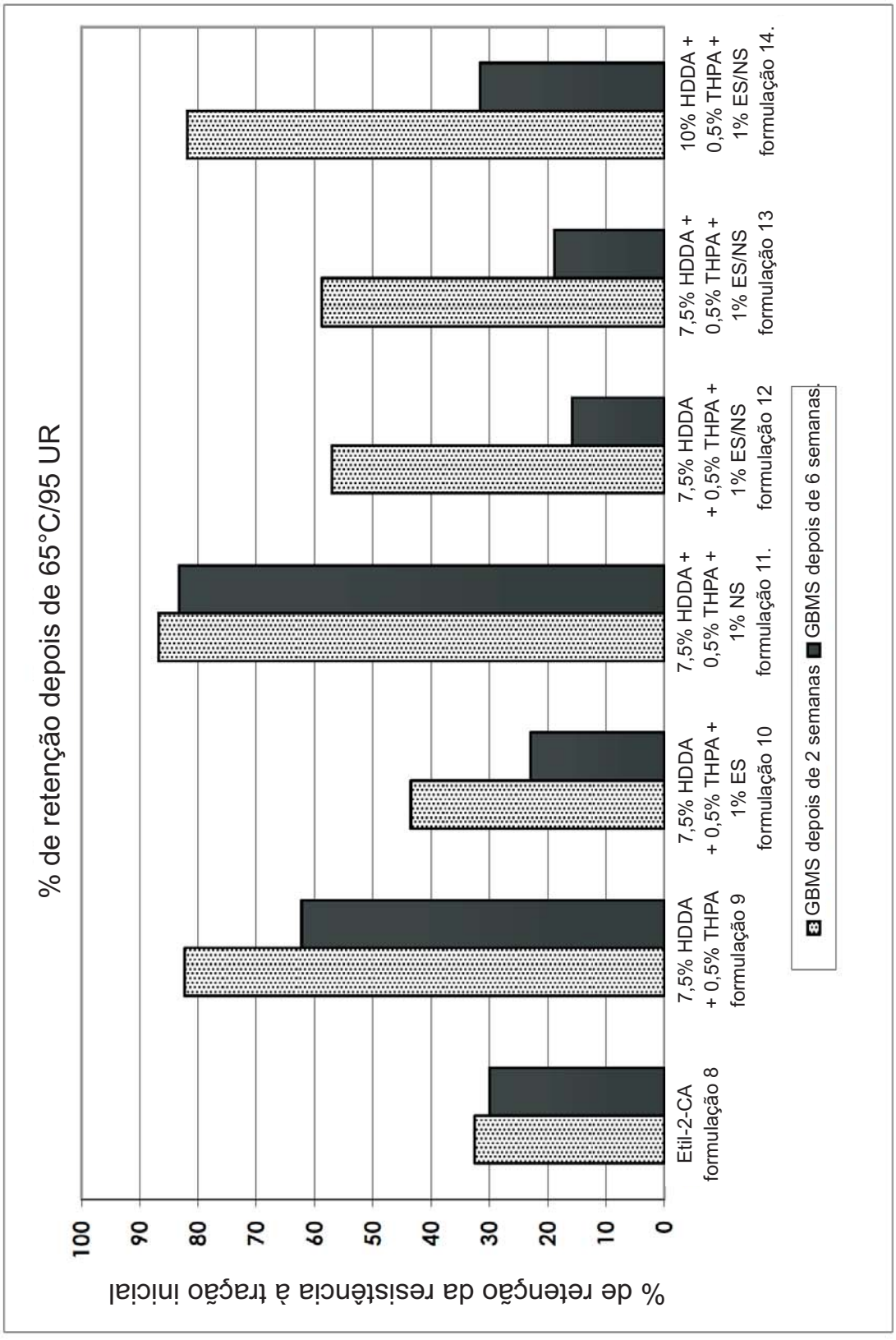

% de retenção depois de 65°C/95 UR
% de retenção da resistência à tração inicial
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Etil-2-CA formulação 8
7,5% HDDA + 0,5% THPA formulação 9
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES formulação 10
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% NS formulação 11.
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 12
7,5% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 13
10% HDDA + 0,5% THPA + 1% ES/NS formulação 14.
GBMS depois de 2 semanas
GBMS depois de 6 semanas.

FIG. 10

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE CIANOACRILATO, MÉTODO PARA SUA PREPARAÇÃO E MÉTODO PARA LIGAÇÃO EM CONJUNTO DE DOIS SUBSTRATOS**".

São providas composições de cianoacrilato que incluem um componente de cianoacrilato, um componente de endurecimento de borracha, um componente contendo pelo menos dois grupos funcionais de (met) acrilato e um componente de anidrido.