



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

(21) PI 0717858-1 A2



(22) Data de Depósito: 31/10/2007
(43) Data da Publicação: 29/10/2013
(RPI 2234)

(51) Int.Cl.:
C08G 18/00

(54) Título: MÉTODOS PARA FABRICAR UM ARTIGO, E PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA DA LIGAÇÃO DE POLIURETANO A UMA COMPOSIÇÃO ACRÍLICA EVITANDO UMA ETAPA DE LAMINAÇÃO, E, ARTIGO **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 01/11/2006 US 60/855747

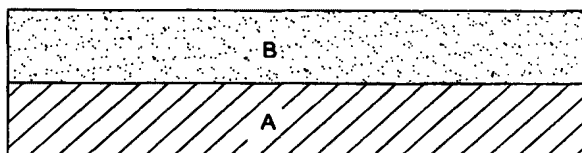
(73) Titular(es): Lucite International, Inc.

(72) Inventor(es): Andrew Janowicz, Fareeduddin Farooq

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT US2007023068 de 31/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/057381 de 15/05/2008



“MÉTODOS PARA FABRICAR UM ARTIGO, E PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA DA LIGAÇÃO DE POLIURETANO A UMA COMPOSIÇÃO ACRÍLICA EVITANDO UMA ETAPA DE LAMINAÇÃO, E, ARTIGO”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção diz respeito a métodos para fabricar um artigo compreendendo uma composição acrílica. Em particular, esta invenção diz respeito a métodos para fabricar um artigo compreendendo (1) uma composição acrílica tendo um agente de transferência de cadeia multifuncional; e (2) uma composição contendo isocianato, por exemplo,
10 poliuretano.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Um artigo que compreende uma composição acrílica e tem uma rigidez aceitável é um recurso comercial altamente desejado.

Um método conhecido na técnica para obter esta rigidez é usar
15 plástico reforçado com fibra (FRP). Artigos de FRP são bem conhecidos na técnica para fornecer rigidez aos artigos compreendendo uma composição acrílica. Entretanto, um problema é que a aplicação de FRP exige alta mão de obra, envolvendo a laminação e pressionamento dele na parte de trás de um polímero. Igualmente, a aplicação de FRP apresenta maiores interesses
20 ambientais em virtude de eles emitirem altos níveis de estireno durante a aplicação e cura de FRP.

Um outro modo conhecido na técnica para aumentar rigidez de uma composição acrílica é aplicar poliuretano. Entretanto, o poliuretano diretamente aplicado a uma composição acrílica não adere bem. Portanto, é
25 conhecido na tecnologia que acrilonitrila butadieno estireno (ABS) pode ser laminado na parte de trás de um polímero de acrilato antes de aplicar poliuretano. Esta etapa de laminação com ABS fornece adesão de maneira tal que o poliuretano pode subsequentemente ser aplicado nele, criando um sistema de três camadas com rigidez. Esta etapa extra de adicionar ABS é cara

e exige tempo e alta mão de obra.

Assim, existe uma necessidade de um método para fabricar uma composição acrílica que exibe boa adesão diretamente no poliuretano.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 Em um aspecto, a invenção fornece composições acrílicas capazes de ligar diretamente a uma composição contendo isocianato, por exemplo, poliuretano, e métodos para fabricar a mesma. Um outro aspecto da invenção fornece um método de se beneficiar de tais composições acrílicas, em que o benefício inclui receber um lucro, suprir e/ou introduzir de outra
10 forma tais composições no comércio.

 Em um outro aspecto, a invenção fornece composições acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional capazes de ligar diretamente a uma composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

15 Em um outro aspecto, a invenção fornece composições acrílicas tendo um agente de transferência de cadeia multifuncional com um grupo reativo a isocianato em uma quantidade suficiente para ligar diretamente a uma composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

20 Em um outro aspecto, a invenção fornece artigos compreendendo uma composição acrílica curada ou substancialmente curada diretamente ligada ao poliuretano, e métodos para fabricar a mesma. Um outro aspecto da invenção fornece um método de beneficiar de tais artigos, em que o benefício inclui receber um lucro, suprir e/ou introduzir de outra
25 forma tais artigos no comércio.

 Em um outro aspecto, a invenção fornece artigos compreendendo uma composição acrílica ligada a uma composição de poliuretano, a composição acrílica tendo ligada nela uma quantidade efetiva de um agente de transferência de cadeia e pelo menos um resíduo deste, em

que o resíduo de agente de transferência de cadeia compreende um grupo reativo a isocianato reagido que tem reagido com um isocianato ligado na composição de poliuretano.

5 Em um outro aspecto, a invenção fornece artigos compreendendo composição acrílica curada ou substancialmente curada tendo um agente de transferência de cadeia multifuncional ou resíduo deste diretamente ligado na composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

10 Em um outro aspecto, a invenção fornece artigos compreendendo uma ligação (por exemplo, uma ligação de carbamato, uma ligação de tiocarbamato, uma ligação de carbamida ou quaisquer outras ligações) entre uma composição acrílica e uma composição de poliuretano em que a ligação é formada entre o resíduo de um agente de transferência de cadeia multifuncional ligado na composição acrílica e um resíduo de um
15 isocianato ligado na composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para fabricar artigos compreendendo ligar uma composição acrílica a um substrato de poliuretano. Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para
20 fabricar artigos compreendendo ligar uma composição acrílica a um substrato de poliuretano onde a ligação ocorre após cobrir e/ou coextrusar uma composição acrílica em um substrato de poliuretano.

Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para fabricar artigos compreendendo ligar poliuretano a um substrato de
25 composição acrílica. Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para fabricar artigos compreendendo ligar poliuretano a um substrato de composição acrílica onde a ligação ocorre após aplicar uma mistura de uma composição contendo isocianato a um substrato de composição acrílica curada ou substancialmente curada, por exemplo, aspergindo ou colocando a

composição contendo isocianato em contato com o substrato da composição acrílica.

5 Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para fabricar artigos compreendendo formular uma composição acrílica curada ou parcialmente curada tendo ligada na matriz de polímero acrílico um agente de transferência de cadeia multifuncional com um grupo reativo a isocianato.

10 Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para fabricar artigos compreendendo formular uma composição acrílica em que um agente de transferência de cadeia multifuncional é adicionado a tal composição antes de curar totalmente a composição acrílica.

15 Em um outro aspecto, a invenção fornece métodos para fabricar artigos compreendendo formular uma composição acrílica parcialmente curada para formar um xarope e a seguir adicionar um agente de transferência de cadeia multifuncional com um grupo reativo a isocianato antes de uma cura posterior.

Em um outro aspecto, a invenção fornece composições acrílicas com um reticulador multifuncional capazes de ligar diretamente a uma composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

20 Em um outro aspecto, a invenção fornece composições acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional e/ou um reticulador multifuncional capazes de ligar diretamente a uma composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

25 Em um outro aspecto; a invenção fornece artigos compreendendo composição acrílica curada ou substancialmente curada com um reticulador multifuncional ou resíduo deste diretamente ligado na composição contendo isocianato, e métodos para fabricar a mesma.

Em um outro aspecto, a invenção fornece composições acrílicas que incluem adicionalmente um reticulador, iniciador, e/ou aditivo e qualquer combinação destes.

Em um outro aspecto, a invenção fornece um método de melhorar a eficiência de ligar poliuretano a uma composição acrílica, por exemplo, evitando uma etapa de laminação.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

5 A figura 1A mostra uma vista em elevação lateral pré-cortada de um substrato acrílico (ou ABS nas amostras controle) (A) com poliuretano (B).

A figura 1B mostra uma vista em elevação lateral pós-cortada de um substrato acrílico (ou ABS nas amostras controle) (A) com poliuretano (B) tendo uma região sobreposta (C) de poliuretano e substrato acrílico aderidos uns nos outros em uma interface de ligação (D) e tendo uma superfície (E).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Entende-se aqui que a palavra "curada" significa que menos que 5 % em peso da composição acrílica é monômero não reagido residual, por exemplo, menos que 3 % em peso, ou menos que 1 % em peso. A quantidade de monômero não reagido residual pode ser determinada extraindo componentes de uma amostra da composição acrílica com cloreto de metileno e analisando os componentes extraídos com cromatografia de gás capilar para identificar a quantidade, % em peso com relação a composição acrílica total, de monômero residual não reagido.

A presente invenção compreende composições acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional capaz de ligar diretamente a uma composição contendo isocianato, e artigos e métodos de fabricar tais artigos compreendendo as composições acrílicas destes. A presente invenção compreende artigos com uma composição acrílica capaz de ligar a uma composição contendo isocianato em virtude de um grupo reativo a isocianato estar presente em um agente de transferência de cadeia multifuncional ligado na matriz de polímero acrílico. A presente invenção

compreende artigos tendo uma composição acrílica com um agente de transferência de cadeia multifuncional e outros componentes, em que a composição acrílica está diretamente ligada a uma composição contendo isocianato. A presente invenção fornece artigos compreendendo um substrato de composição acrílica ligado a uma composição de substrato de poliuretano, em que a composição acrílica é aplicada no poliuretano por meio de revestimento e/ou coextrusão, ou a composição de poliuretano é aplicada em um substrato de composição acrílica por meio de aspersão, revestimento ou outros meios.

Composições acrílicas adequadas da presente invenção incluem aquelas compreendendo pelo menos os seguintes componentes: um monômero α , β etilenicamente insaturado e um agente de transferência de cadeia multifuncional. Opcionalmente, as composições acrílicas podem compreender adicionalmente copolímeros (incluindo acrilato e não acrilato), comonômeros, reticuladores, iniciadores, aditivos ou combinações destes.

(1) Monômero α , β etilenicamente insaturado

Monômeros α , β etilenicamente insaturados adequados incluem monômeros de metacrilato, monômeros de acrilato, monômeros de vinila e monômeros de estireno.

Exemplos não limitantes de monômeros de metacrilato adequados incluem: monômeros de metacrilato monofuncionais tais como alquila, por exemplo, alquila C_1 a C_{20} , metacrilatos, por exemplo, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de propila, metacrilato de isopropila, metacrilato de n-butila, metacrilato de iso-butila, metacrilato de t-butila, metacrilato de pentila, metacrilato de 2-etilexila, metacrilato de heptila, metacrilato de octila, metacrilato de isooctila, metacrilato de nonila, metacrilato de decila, metacrilato de isodecila, metacrilato de dodecila, metacrilato de tridecila ou metacrilato de undecila; monômeros de metacrilato de alquila cíclica tais como metacrilato de cicloexila, metacrilato de

isobornila, metacrilato de bornila, metacrilato de triciclododecanila, metacrilato de dicitlopentanila, metacrilato de dicitlopentenila, metacrilato de cicloexila, metacrilato de benzila, metacrilato de 4-butilcicloexila, e metacrilato de dicitlopentenila; e ácido metacrílico. Misturas de mais de um monômero de metacrilato podem ser usadas.

As composições acrílicas da presente invenção incluem entre 0-100 % em peso de monômero de metacrilato, com base no peso total do monômero. Preferivelmente, a composição acrílica inclui mais que cerca de 30 % em peso, tais como, por exemplo, 50 % em peso ou mais, 80 % em peso ou mais e, preferivelmente, 90 % em peso ou mais de monômero de metacrilato, com base no peso total do monômero. Monômeros de metacrilato preferidos são metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de 2-etilexila e metacrilato de n-butila.

Exemplos não limitantes de monômeros de acrilato adequados incluem acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila; acrilato de butila, acrilato de pentila, acrilato de hexila, acrilato de octila, acrilato de nonila, acrilato de isodecila, acrilato de laurila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de 2-etilexila, acrilato de cicloexila, acrilato de metilcicloexila, acrilato de trimetilcicloexila, acrilato de butilcicloexila terciário, acrilato de isobornila, e ácido acrílico. Misturas de mais de um monômero de acrilato podem ser usadas.

As composições acrílicas da presente invenção incluem entre 0-100 % em peso de monômero de acrilato, com base no peso total do monômero. Preferivelmente, a composição acrílica inclui mais que 0,01% de monômero de acrilato. Por exemplo, a composição pode ser 0-50%, 0,01-20% e, preferivelmente, 4-6% de monômero de acrilato, com base no peso total do monômero. Monômeros de acrilato preferidos são acrilato de metila, acrilato de etila, e acrilato de n-butila.

Exemplos não limitantes de monômeros de vinila adequados

incluem N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactam, vinil imidazol, divinil benzeno e derivados destes, vinilpiridina, hidroxibutil vinil éter, lauril vinil éter, cetil vinil éter, e 2-etilexil vinil éter. Misturas de mais de um monômero de vinila podem ser usadas.

5 As composições acrílicas da presente invenção incluem entre 0-50 % em peso de monômero de vinila, com base no peso total do monômero. Preferivelmente, a composição acrílica inclui mais que cerca de 0,01 % em peso de monômero de vinila. Por exemplo, a composição pode incluir entre 1-50 % em peso de um monômero de vinila, tais como 2 % em
10 peso ou mais, 20 % em peso ou mais e, preferivelmente, entre 4-6 % em peso, de monômero de vinila, com base no peso total do monômero. Monômeros de vinila preferidos são N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactam, e vinil piridina.

Exemplos não limitantes de monômeros de estireno adequados incluem: estireno e derivados de estireno, por exemplo, alquilestireno,
15 hidroxiestireno, haloestireno, alquilaloestireno, alcoxiestireno, alquileterestireno, alquilsililestireno e carboxialquil estireno. Exemplos de monômeros de estireno adequados para inclusão nas composições de acrilato da presente invenção incluem, mas sem limitações, metilestireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno,
20 etilestireno, butilestireno, p-terc-butilestireno, dimetilestireno, cloroestireno, bromoestireno, fluorestireno, clorometilestireno, metoxiestireno e carboximetilestireno. Misturas de mais de um monômero de estireno podem ser usadas.

As composições acrílicas da presente invenção incluem entre
25 0-50 % em peso de monômero de estireno, com base no peso total do monômero. Preferivelmente, a composição acrílica inclui mais que cerca de 0,01 % em peso de monômero de estireno: Por exemplo, a composição pode incluir entre 1-50 % em peso de um monômero de estireno, tais como 2 % em peso ou mais, 20 % em peso ou mais e, preferivelmente, 4-6 % em peso de

monômero de estireno, com base no peso total do monômero. Monômeros de estireno preferidos são estireno, metilestireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-hidroxiestireno, e m-hidroxiestireno.

5 As composições acrílicas da presente invenção incluem entre 0-99,9 % em peso de monômeros, com base no peso total da composição acrílica. Preferivelmente, a composição acrílica inclui mais que cerca de 5 % em peso, tais como, por exemplo, 7 % em peso ou mais, 30 % em peso ou mais e, preferivelmente, 50 % em peso ou mais de monômeros, com base no peso total da composição acrílica. Monômeros preferidos são monômeros de metacrilato.

A composição acrílica da presente invenção pode compreender uma mistura de quaisquer dos monômeros anteriormente mencionados e/ou quaisquer monômeros quimicamente modificados destes, por exemplo, metacrilato quimicamente modificado, de maneira tal que um monômero quimicamente modificado aumenta a estabilidade da composição acrílica.

(2) Agente de transferência de cadeia multifuncional

Agentes de transferência de cadeia multifuncionais adequados incluem compostos compreendendo pelo menos uma fração de transferência de cadeia e uma fração reativa a isocianato. Uma fração de transferência de cadeia é uma que reage (ou é capaz de reagir) com um radical de polímero de crescimento fazendo com que a cadeia de crescimento termine criando ao mesmo tempo um novo radical livre capaz de iniciar (ou reiniciar) a polimerização. Esta reiniciação liga efetivamente o resíduo de transferência de cadeia à porção terminal do polímero de radical livre recém-formado (ou terminal dos diversos polímeros de radical livre recém-formados, se mais de uma fração de transferência de cadeia estiverem presentes e funcionarem para transferir a cadeia de polímero de radical livre). Frequentemente, frações de transferência de cadeia também podem ser frações reativas a isocianato, agentes de transferência de cadeia multifuncionais adequados nestes exemplos

incluem aqueles em que pelo menos duas frações como estas estão presentes, de maneira tal que pelo menos uma possa servir como uma fração de transferência de cadeia ligando no polímero de radical livre e pelo menos uma permaneça adicionalmente para servir como a fração reativa a isocianato.

5 Agentes de transferência de cadeia multifuncionais preferidos incluem aqueles que compreendem pelo menos um grupo tio e pelo menos um grupo tio adicional ou outro grupo reativo a isocianato. Outros grupos reativos a isocianato incluem grupos carboxila, anidro, amido, amino, e/ou mercapto. Exemplos não limitantes de agentes de transferência de cadeia

10 multifuncionais adequados incluem aqueles que podem ser escolhidos de uma faixa de compostos tiol, incluindo, mas sem limitações, mercapto-carbonilas, mercapto-ésteres, mercapto-aminas, ácidos mercapto-carboxílicos e mercapto-alcoois, por exemplo, ácido tioglicólico, ácido mercapto-propionico, tioglicolatos de alquila tal como tioglicolato de 2-etil hexila ou

15 tioglicolato de octila, mercapto-etanol, mercapto-butanol, ácido mercapto-undecanóico, ácido tiolático, ácido tiobutírico, 2-aminotiofenol, 3-aminotiofenol, 4-aminotiofenol, e 6-mercapto-1-hexanol. Além do mais, os agentes de transferência de cadeia multifuncionais podem incluir, mas sem limitações, compostos trifuncionais tais como pentaeritritol tris(3-

20 mercaptopropionato), pentaeritritol tris(2-mercaptoacetato), trimetilolpropano tris (2-mercaptoacetato), e trimetilol propano tris(3-mercaptopropionato); compostos tetrafuncionais tais como pentaeritritol tetra(3-

25 mercaptopropionato)(PETMP), pentaeritritol tetra(2-mercaptoacetato), pentaeritritol tetratioglicolato, pentaeritritol tetratiolactato, pentaeritritol tetratiobutirato; compostos hexafuncionais tais como dipentaeritritol hexa(3-

mercaptopropionato), dipentaeritritol hexatioglicolato; tióis octafuncionais tais como tripentaeritritol octa(3-mercaptopropionato), tripentaeritritol octatioglicolato. Opcionalmente, o agente de transferência de cadeia multifuncional pode compreender uma mistura de mais de um agente de

transferência de cadeia multifuncional.

As composições acrílicas da presente invenção incluem entre cerca de 0,001 e cerca de 20,0 % em peso de agente de transferência de cadeia multifuncional, com base no peso total da composição acrílica. Por exemplo, a composição acrílica pode incluir mais que 0,26 % em peso, mais que 0,3 % em peso, mais que 0,4 % em peso, mais que 0,5 % em peso, e mais que 1,0 % em peso do agente de transferência de cadeia multifuncional, com base no peso total da composição acrílica. a composição acrílica pode incluir entre 0,5-10 % em peso e, preferivelmente, entre 0,01-1 % em peso do agente de transferência de cadeia multifuncional, com base no peso total da composição acrílica. Agentes de transferência de cadeia multifuncionais preferidos são pentaeritritol tris(3-mercaptopropionato), pentaeritritol tris(2-mercптоacetato), pentaeritritol tetra(2-mercптоacetato), pentaeritritol tetra(3-mercaptopropionato), e trimetilolpropano tris (2-mercптоacetato)

(3) Reticulador

Além do mais, a composição da presente invenção pode incluir um ou mais agentes de reticulação multifuncionais. Um agente de reticulação como este pode incluir quaisquer compostos multifuncionais polimerizáveis com um grupo metacrilol. Exemplos não limitantes de tais agentes de reticulação incluem dimetacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de 1,4-butanediol, dimetacrilato de 1,3-butileno glicol, dimetacrilato de cicloexano dimetanol, dimetacrilato de dietileno glicol, dimetacrilato de dipropileno glicol, dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentil glicol, dimetacrilato de tetraetileno glicol, dimetacrilato de trietileno glicol, dimetacrilato de tripropileno glicol, trimetacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de trimetilolpropano, pentametacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de ditrimetilolpropano, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexametacrilato de dipentaeritritol, ésteres de divinila tal como adipato de divinila, e outros

compostos divinila tal como sulfeto de divinila ou compostos de sulfona de divinila de metacrilato de alila, dialilftalato de cicloexanodimetanol divinil éter, maleato de dialila, dienos tais como butadieno e isopreno e misturas destes.

5 As composições acrílicas da presente invenção incluem entre cerca de 0,001 e cerca de 5,0 % em peso de reticulador, com base no peso total da composição acrílica. Por exemplo, a composição pode incluir 0,01 % em peso ou mais, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0 % em peso ou mais de agente(s) de reticulação(s) e, preferivelmente, 0,05, 0,1 ou 0,5 % em peso agente de
10 reticulação, com base no peso total da composição acrílica.

(4) Iniciadores

A composição da presente invenção também pode incluir um ou mais iniciadores de polimerização. Exemplos não limitantes de tais iniciadores incluem peróxidos orgânicos tais como diacilas,
15 peroxidicarbonatos, monoperoxicarbonatos, peroxicetais, peroxiesteres, peróxidos de dialquila, peróxidos de diarila, e hidroperóxidos, por exemplo, peróxido de lauroila. São também usados iniciadores azo, exemplos dos quais são: azobisisobutironitrila, azobisisobutiramida, 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrila), azo-bis(α -metil-butironitrila) e azo-bis(metilvalerato) de
20 dimetila, dietila ou dibutila, ácido 4,4-azobis(4-cianoaléico), éster dimetilico do ácido 2,2-azobis-isobutírico, 1,1-azobis(hexaidrobenzonitrila), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrila), dicloridrato de 1,1-azo-bis-(isobutiramidina), 1,1-azobis(1-cianocicloexano), 2,2'-azobis[2-(5-metil-2-imidazolina-2-il)propano]dicloridrato, dissulfato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-il)propano
25 diidrato, 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]tetraidrato, 2,2'-azobis{2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolina-2-il]propano} dicloridrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-(1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-il)propano]

dicloridrato, 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)dicloridrato, 2',2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetraidropirimidina-2-il)propano] dicloridrato, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-il)propano], 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis(4-metóxi-2,4-dimetil valeronitrila), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetila, 1,1'-azobis(cicloexano-1-carbonitrila), 1-[(ciano-1-metiletil)azo] formamida, 2,2'-azobis(N-cicloexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], e 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida) e misturas destes.

A quantidade de iniciador(s) usado(s) pode ser determinada de acordo com a quantidade necessária para atingir as propriedades desejadas, conhecidas pelos versados na técnica. Por exemplo, as composições acrílicas da presente invenção incluem entre cerca de 0,001 e cerca de 5 % em peso de iniciador, com base no peso total da composição acrílica. Preferivelmente, a composição acrílica inclui entre 0,01-5 % em peso, ou 0,01-2,5 % em peso, com base no peso total da composição acrílica. Por exemplo, a quantidade de iniciador pode ser 0,01 % em peso ou mais, 0,03 % em peso, 0,1 % em peso, 1,0 % em peso, ou ainda 2,0 % em peso ou mais e, preferivelmente, 0,01, 0,03 ou 0,1 % em peso de iniciador, com base no peso total da composição acrílica.

20 (5) Aditivos

Além dos componentes anteriores, a presente invenção pode incluir um ou mais aditivos adicionais usados para regular várias propriedades químicas e físicas da composição e/ou artigos polimerizados preparados desta. Exemplos não limitantes de tais aditivos incluem: lubrificantes, estabilizadores, agentes de acoplamento, agentes de fosqueamento, tonalizantes, agentes antiembaçamento, inibidores de desvanecimento, estabilizadores térmicos, antioxidantes, limpadores de metal, branqueadores fluorescentes, agentes tensoativos, plastificantes, retardadores de chama/fogo, precursores de corantes, fungicidas, agente antimicrobiano, incluindo

MicrobanTM (triclosan), agentes antiestáticos, substâncias magnéticas, agentes de remoção de brilho, agentes de remoção de brilho orgânicos, agentes de remoção de brilho poliméricos, auxiliar de processamento, absorventes de UV e estabilizadores de UV.

5 As composições acrílicas da presente invenção incluem entre
cerca de 0,001 % em peso e cerca de 10,0 % em peso do(s) aditivo(s)
anteriormente mencionado(s) com base no peso total da composição acrílica.
Por exemplo, a quantidade de aditivo(s) pode ser de cerca de 0,01 % em peso
a cerca de 5 % em peso, ou 0,1 % em peso a cerca de 2,5 % em peso, com
10 base no peso total da composição acrílica. Igualmente, a quantidade de aditivo
pode ser 0,01 % em peso ou mais, 0,03 % em peso, 0,1 % em peso, 1,0 % em
peso, ou ainda 2,0 % em peso ou mais e, preferivelmente, 0,01, 0,03 ou 0,1 %
em peso aditivo, com base no peso total da composição acrílica.

 Em algumas modalidades da presente invenção, a composição
15 acrílica também pode compreender um modificador de impacto. A resina
modificadora de impacto adicionada, por exemplo, por mistura, na
composição acrílica está em uma quantidade correspondente a cerca de 1 %
em peso a cerca de 70 % em peso, preferivelmente 5 % em peso to 50 % em
peso, com base no peso total da composição acrílica. Modificadores de
20 impacto incluem aqueles compreendendo um de diversos modificadores
emborrachados diferentes tais como borrachas de enxerto ou núcleo casca ou
combinações de dois ou mais destes modificadores. Exemplos não limitantes
de modificadores de impacto são ilustrados por borracha acrílica, borracha
ASA, borracha de dieno, borracha de organossiloxano, borracha de
25 monômero de etileno propileno dieno (EPDM), borracha de estireno-
butadieno-estireno (SBS), borracha de estireno-etileno-butadieno-estireno
(SEBS), borracha de acrilonitrila butadieno-estireno (ABS), borracha de
metacrilato-butadieno-estireno (MBS), copolímero de estireno acrilonitrila, e
modificador de impacto de glicidil éster. Modificadores de impacto

adequados são estruturas de enxerto ou núcleo casca com um componente emborrachado com uma Tg abaixo de 0 °C, preferivelmente entre cerca de -40 °C e 80 °C, compostos de polialquilacrilatos ou poliolefinas enxertados com polimetilmetacrilato (PMMA) ou estireno acrilonitrila (SAN). Qualquer
5 borracha pode ser usada como um modificador de impacto contanto que o modificador de impacto não afete negativamente as propriedades físicas ou estéticas da composição acrílica. Misturas de mais de um modificador de impacto podem ser usadas.

Em algumas modalidades da presente invenção, a composição
10 acrílica também pode compreender um melhorador de efeito visual, incluindo colorante, corante ou pigmento, que pode estar presente em uma forma encapsulada, uma forma não encapsulada, ou laminado a uma partícula compreendendo resina polimérica. Melhoradores de efeito visual na forma encapsulada compreendem usualmente um material de efeito visual tal como
15 um material de alta razão de aspecto do tipo flocos de alumínio encapsulados por um polímero. O melhorador de efeito visual encapsulado tem a forma de uma microesfera.

Alguns exemplos não limitantes de melhoradores de efeito visual são alumínio, ouro, prata, cobre, níquel, titânio, aço inoxidável, sulfeto
20 de níquel, sulfeto de cobalto, sulfeto de manganês, óxidos metálicos, mica branca, mica preta, mica pérola, mica sintética, mica revestida com dióxido de titânio, e flocos de vidro revestidos com metal. Corantes, incluindo corantes fluorescentes, também podem ser usados. Pigmentos tais como dióxido de titânio, sulfeto de zinco, negro-de-fumo, cromato de cobalto, titanato de
25 cobalto, sulfetos de cádmio, óxido de ferro, sulfossilicato de sódio e alumínio, sulfossilicato de sódio, rutilo de cromo antimônio titânio, rutilo de níquel antimônio titânio e óxido de zinco podem ser empregados.

Adicionalmente, melhoradores de efeito visual podem incluir partículas de material polimérico tais como polietileno ou polipropileno, um

copolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno, ou um polímero poli(tereftalato de etileno). Em uma outra modalidade da presente invenção, a partícula polimérica compreende um poli((met)acrilato) de alquila ou um copolímero de dois ou mais poli((met)acrilatos) de alquila. Também, as

5 partículas podem compreender monômeros de metacrilato multifuncionais, por exemplo, um dimetacrilato de alcanodiol(C₂-C₁₈), e, em uma outra modalidade, um metacrilato de alcanodiol(C₄-C₈). Em uma outra modalidade, a partícula pode compreender um polímero selecionado do grupo consistindo em di(met)acrilato de 1,2-etanodiol; di(met)acrilato de 1,3-propanodiol;

10 di(met)acrilato de 1,4-butanediol; di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol; di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol; di(met)acrilato de 1,8-octanodiol; e di(met)acrilato de 1,10-decanodiol e, mais preferivelmente, o polímero compreende diacrilato de 1,6-hexanodiol ("HDDA") ou diacrilato de 1,4-butanediol. Em uma modalidade da invenção, as partículas são compostas de

15 polímeros reticulados, por exemplo, um poliacrilato reticulado, que pode ser derivado de uma lâmina de polímero reticulada fundida continuamente. Em uma outra modalidade, a partícula compreende um polímero de um monômero aromático. Exemplos não limitantes de monômeros aromáticos incluem, mas sem limitações: estireno; divinilbenzeno; divinilnaptaleno;

20 ftalato de dialila; e N,N-divinil anilina.

Quando partículas poliméricas são usadas na presente invenção, tais partículas podem ser curadas após elas serem formadas por polimerização. A cura pode ser por quaisquer meios adequados, tais como cura química ou térmica. Misturas de mais de um melhorador de efeito visual

25 podem ser usadas.

As composições acrílicas da presente invenção podem incluir entre cerca de 0,01 e cerca de 40 % em peso de melhorador(s) de efeito visual, com base no peso total da composição acrílica. Uma composição acrílica preferida pode incluir entre 0,1-30 % em peso e, mais

preferivelmente, entre 1-20 % em peso, com base no peso total da composição acrílica. Uma mistura de diferentes partículas melhoradoras de efeito visual pode ser usada para fornecer aparências diferentes, por exemplo, simular a aparência de materiais naturais tal como pedra ou granito.

5 Em algumas modalidades, a presente invenção pode compreender uma carga tal como carga mineral. A carga mineral é um composto mineral particulado. A composição acrílica pode conter 5-90 % em peso da carga, preferivelmente 10-80 % em peso, por exemplo, cerca de 67 % em peso, com base no peso total da composição acrílica. Uma mistura de mais
10 de um composto mineral pode ser usada como a carga.

O tipo e quantidade de aditivos usados por toda a invenção podem ser determinados de acordo com a quantidade necessária para atingir as propriedades desejadas conhecidas pelos versados na técnica.

Polimerização de Acrilato

15 As composições acrílicas podem ser preparadas por técnica de radical livre convencional ou outras técnicas de polimerização, por exemplo, técnicas de volume, solução, emulsão, dispersão ou suspensão, em combinação com outras técnicas tal como fundição celular. Com a iniciação da realização de polimerização, o(s) monômero(s) começou(m) polimerizar,
20 normalmente por meio de ativação do iniciador adicionado e manutenção de condições adequadas, por exemplo, uma elevada temperatura, pressão, etc., até que o grau de polimerização fosse atingido. Tais métodos já são bem conhecidos pelos versados na técnica e diversos de tais métodos existem na tecnologia.

25 A composição acrílica resultante da polimerização pode estar em uma pluralidade de formas incluindo pós, pelotas, xarope (parcialmente curado), suspensão, solução, emulsão, filme, resina e lâmina. Cada uma destas formas anteriormente mencionadas pode ser parcialmente ou completamente curada.

Composição contendo isocianato

A composição acrílica, descrita anteriormente, pode ser curada ou parcialmente curada antes de aplicar uma composição contendo isocianato na composição acrílica. Alternativamente, a composição contendo isocianato pode ser formada primeiro, por exemplo, como um substrato. Composições contendo isocianato podem incluir composições contendo uretano, tais como uma mistura de poliuretano, poliol e grupos de isocianato não reagido. Uma composição contendo isocianato preferida é poliuretano. Estes são formulados principalmente de poliisocianatos e polióis. Embora outras composições contendo isocianato adequadas possam funcionar, a composição contendo isocianato preferida é preparada misturando componentes de poliol e poliisocianato e deixando os reagentes reagirem e formar um poliuretano. Em alguns exemplos, poliisocianatos são misturados com uma pequena quantidade de polióis e reagem naturalmente para formar um pré-polímero de poliuretano. Este pré-polímero é frequentemente formado para permitir maior estabilidade do componente de isocianato durante transporte e manuseio.

(1) Poliisocianato

Tipicamente, poliisocianatos incluem poliisocianatos aromáticos, cicloalifáticos e/ou alifáticos.

Exemplos não limitantes de poliisocianatos aromáticos adequados incluem: quaisquer isômeros de diisocianato de tolueno (TDI) tanto na forma de isômeros puros quanto na forma de uma mistura de diversos isômeros, naptaleno-1,5-diisocianato (NDI), naptaleno-1,4-diisocianato (NDI), 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI), 2,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI), xililenodiisocianato (XDI), 2,2-difenilpropano-4,4'-diisocianato, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de m-fenileno, difenil-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 1-clorobenzeno-2,4-diisocianato, 4,4' 4"-triisocianato-trifenil-metano, 1,3,5-triisocianato-benzeno, 2,4,6-triisocianato-tolueno, diisocianato de furfurilideno e misturas destes.

Exemplos não limitantes de poliisocianatos cicloalifáticos adequados incluem diisocianato de 4,4'-dicicloexilmetano (H_{12} MDI), 3,5,5-trimetil-3-isocianatometil-1-isocianato-cicloexano (isoforono-diisocianato, IPDI), cicloexano-1,4-diisocianato, cicloexano-1,2-diisocianato, diisocianato de xilileno hidrogenado (Ho XDI), diisocianato de m- ou p-tetrametilxilileno (m-TMXDI, p-TMXDI), diisocianato de ácido dimérico e misturas destes.

Exemplos não limitantes de isocianatos alifáticos adequados incluem hexano-1,6-diisocianato (HDI), 2,2,4-trimetilexano-1,6-diisocianato, 2,4,4-trimetilexano-1,6-diisocianato, butano-1,4-diisocianato e diisocianato de 1,12-dodecano (C_{12} DI). Particularmente preferida para estabilidade de formulação máxima é a mistura líquida de 4,4'-difenilmetano-diisocianato; 2,4'-difenilmetano-diisocianato e misturas destes.

(2) Poliol

Tipicamente, polióis para preparar a composição de poliuretano podem ser selecionados de polieterpolióis, poliéster polióis e/ou polióis aromáticos.

Entende-se que um poliéter poliol é um poliéter linear contendo predominantemente dois grupos OH. Os poliéter polióis preferidos são dióis correspondendo à fórmula geral $HO(--R--O)_m$, onde R é um radical hidrocarboneto contendo 2 a 4 átomos de carbono e m está na faixa de 4 a 225 em média. Exemplos não limitantes de tais poliéter polióis adequados incluem polietileno glicol, polibutileno glicol, politetrametileno glicol (poliTHF) e, acima de tudo, polipropileno glicol ($R=--CH_2CH_2CH_2--$). Tais poliéter polióis podem ser preparados por métodos conhecidos tal como, por exemplo, polimerização de um ou mais monômeros de éter cíclico tais como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de n-butenos e tetraidrofurano. Os poliéter polióis podem ser usados tanto como homopolímeros quanto como copolímeros, tanto como copolímeros bloco quanto como copolímeros estatísticos (aleatórios). Apenas um tipo de poliéter poliol é preferivelmente

usado, embora misturas de 2 a 3 poliéter polióis diferindo em seu peso molecular médio e/ou na natureza de seus elementos estruturais também possam ser usadas. Quantidades pequenas de um poliéter poliál trifuncional (isto é, um poliéter triol) também podem estar presentes na mistura. O peso molecular médio (número de peso molecular médio) dos poliéter polióis está na faixa de 200 a 10.000 e, preferivelmente, na faixa de 400 a 6.000.

Entende-se que um poliéster poliál é um poliéster tendo mais que um grupo OH, preferivelmente dois grupos OH terminais. A preparação é por vias conhecidas, tanto de a) ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos quanto de b) ácidos dicarboxílicos alifáticos e/ou aromáticos tendo de 6 a 12 átomos de carbono e, dióis particularmente de números pares tendo de 4 a 8 átomos de carbono.

Entende-se que um poliál aromático é um produto de alcoxilação de um composto poliídrol aromático. Estes são, em particular, os produtos de reação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com compostos diídrol aromáticos tais como, por exemplo, hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, bis-(hidroxidifenil), bisfenol A, bisfenol F, isômeros de diidroxinaphtaleno (isômeros puros ou uma mistura de diversos isômeros), isômeros de diidroxiantraceno (isômero puro ou mistura de isômero) ou isômeros de diidroxiantraquinona.

As composições contendo isocianato da presente invenção podem incluir uma quantidade em excesso de isocianato para poliál. Por exemplo, o isocianato pode variar de cerca de 1,01 a cerca de 10,0 mols, cerca de 1,1 a cerca de 6,0 mols, e cerca de 1,2 a cerca de 2,0 mols, para cada 1 mol de poliál.

Preferivelmente, a quantidade de isocianato é cerca de 1,4 a cerca de 1,6 mol com relação aos mols de poliál..

Teste de adesão

A adesão, isto é, intensidade de ligação, exigida entre um

substrato de composição de poliuretano e um substrato de composição acrílica em um artigo é a quantidade que é necessária para manter a adesão durante o curso normal de transporte, manuseio, instalação e/ou uso do artigo pela duração de tempo, por exemplo, por muitos anos. Tal adesão
5 representa adesão "comercialmente aceitável". Atualmente, no mercado, sistemas compreendendo uma composição acrílica ligada ao poliuretano por um material laminado ABS têm adesão superior. Artigos da presente invenção têm adesão pelo menos "comercialmente aceitável" e preferivelmente têm adesão pelo menos superior ou mais que
10 adesão superior.

Usos

Em algumas modalidades, a composição acrílica da presente invenção pode ser preparada em uma variedade de formas para facilitar seu uso em métodos da presente invenção. Por exemplo, as composições acrílicas
15 podem ser formadas em lâmina acrílica ou compostos de moldagem em lâmina (SMC), por exemplo, por técnicas conhecidas na tecnologia tais como fundição celular, fundição contínua, e/ou extrusão, para uso em processos de termoconformação. Alternativamente, as composições acrílicas podem ser formadas em pelotas que são usadas para aplicações que envolvem extrusão,
20 coextrusão e/ou pultrusão. Adicionalmente, as composições acrílicas podem estar na forma de um pó para várias aplicações de revestimento e para uso em pinturas ou outras aplicações de revestimento, com ou sem solventes ou agentes de suspensão tais como cargas.

Em algumas modalidades, métodos da presente invenção
25 incluem métodos de aplicar uma composição de poliuretano a um substrato acrílico formado de uma composição acrílica discutida anteriormente. Em algumas modalidades, o substrato pode estar na forma de uma lâmina acrílica ou composto de moldagem de lâmina ou pode ser um artigo formado ou termoconformado de lâmina acrílica ou composto de moldagem de lâmina.

Exemplos não limitantes de termoconformação incluem moldagem por injeção, sucção a vácuo, moldagem por sopro e assistida por tampão. O poliuretano pode ser aplicado diretamente no substrato acrílico como um revestimento, filme ou aspersão e pode ligar e/ou exibir boa adesão ao substrato acrílico. Por exemplo, o poliuretano pode ser aplicado em uma superfície de um artigo acrílico formado tais como uma banheira, toucador, pia, fonte de água mineral, chuveiro, bandeja do chuveiro, recipiente, sinal, iluminação, dispositivo de fixação, componente arquitetônico tal como um perfil de janela, ou material de construção para fornecer várias propriedades desejáveis aqui discutidas.

Em outras modalidades, a composição acrílica pode ser aplicada em um substrato de poliuretano. Em algumas modalidades, a composição acrílica pode estar na forma de pelotas que podem ser extrusadas ou coextrusadas com um poliuretano para formar um artigo de poliuretano revestido com acrílico ou um artigo de poliuretano capeado com acrílico tais como, mas sem limitações, materiais de construção (por exemplo, partes laterais, lintéis de janela, paredes, superfície de trabalho) e partes mecânicas (por exemplo, partes de carro). Por exemplo, poliuretano pode ser formado por pultrusão em vários artigos e capeado com acrílico com uma maior ou menor extrusão simultânea de uma composição acrílica da presente invenção. Em algumas modalidades, a composição acrílica é aplicada, por exemplo, extrusada em um substrato de poliuretano virgem ou recém-formado tal como em 30 minutos, por exemplo, menos que 10 minutos, após o poliol e poliisocianato serem misturados.

Em outras modalidades, a composição acrílica pode estar na forma de um pó, uma suspensão, uma emulsão, um pó em um solvente ou uma solução tais como uma pintura, revestimento e/ou tinta, e pode ser aplicada em um substrato de poliuretano revestindo,

recobrando, pintando, aspergindo ou outras técnicas de revestimento convencionais. Por exemplo, a composição acrílica pode ser aplicada em partes laterais, lintéis de janela, paredes, artigos de chapa aglomerada contendo poliuretano tais como móveis e prateleiras, componentes
5 arquitetônicos tais como moldagens, superfícies de trabalho e aplicações para formar um artigo compreendendo uma ou mais camadas acrílicas ligadas a um substrato de poliuretano.

Em algumas modalidades, a composição acrílica pode ser colorida e/ou adaptada sob medida para ser tolerante ao calor.

10 **Exemplo**

Os seguintes exemplos são dados como modalidades particulares da invenção para demonstrar a prática e vantagens desta. Deve-se entender que os exemplos são dados a título de ilustração e não pretende-se que limitem de nenhuma maneira a especificação ou as reivindicações que
15 seguem.

Exemplo 1

Amostras comparativas A-B e amostras inventivas 1-3

Teste de cinzel

Uma série de amostras de substrato acrílico curado foi
20 preparada e a superfície das amostras foi limpa com acetona e seca. As amostras acrílicas foram a seguir aspergidas com uma mistura de poliuretano de dois componentes (Isotec TP1155-4 pela Isotec International que compreende um MDI polimérico (CAS 9016-87-9) e uma mistura patenteada de polióis e um catalisador de amina). O artigo de
25 acrílico/poliuretano foi a seguir cortado em tiras de meia polegada (12,7 mm). A resistência adesiva entre as camadas acrílica e de poliuretano foi testada usando um martelo de cinzel (1,5 libra (680,39 g) com um cabo de 12 polegadas (304,8 mm)) direcionado para a interface das duas camadas. Ver tabela 1

Tabela 1. Resistência adesiva entre uma camada de poliuretano e uma camada acrílica em virtude de usar formulações acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional versus formulações acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional.

Amostra acrílica	Descrição	Agente de transferência de cadeia		Clivado
		<u>Monofuncional</u> Lauril Mercaptano (% em peso)	<u>Polifuncional</u> PETMP (% em peso)	
A (controle)	Lucite XL™ BN6528	0	0	Falha do adesivo
B (controle)	Lucite™ Celestial Granite™	0,20	0	Falha do adesivo
1	Lucite™ Celestial Granite™	0	0,25	Clivagem parcial (Adesivo/Coesivo)
2	Lâmina extrusada clara	0	0,45	sem clivagem
3	Lâmina extrusada branca	0	0,45	sem clivagem

5 Tanto nas amostras controle A quanto B, as duas camadas separaram completa e facilmente por meio de um modo de falha no adesivo entre as duas camadas. A amostra 1 foi parcialmente incapaz de ser clivada (boa intensidade de ligação). As amostras 2 e 3 foram incapazes de ser clivadas (alta intensidade de ligação).

10 Exemplo 2

Amostras C-D comparativas e Amostras 4-5 inventivas

Teste de descolagem

Uma série de corpos de prova acrílico-poliuretano foi preparada.

15 Ver tabela 2. A resistência adesiva foi determinada usando um teste de descolagem de braço fixo. A composição contendo isocianato do substrato de poliuretano teve uma razão molar 1,5:1,0 de isocianato para poliols, respectivamente.

20 Corpos de prova para conduzir o teste de descolagem de braço fixo tiveram formas retangulares com dimensões de 40 mm X 110 mm. As espessuras do poliuretano, que foi usado como o braço de descolamento e do

substrato acrílico foram aproximadamente 4 mm e 3.2 mm, respectivamente. Uma lâmina de barbear foi usada inicialmente para dividir a interface (D) dos corpos de prova para estabelecer uma fratura de descolamento. O lado do substrato acrílico dos corpos de prova foi aderido a uma mesa de descolamento.

Um suporte de teste de descolamento foi usado para separar as duas camadas. O suporte de teste de descolamento foi fixo por cima do material não aderido do braço de descolamento de poliuretano. O ângulo entre o substrato e o braço de descolamento foi fixado em 60°. O suporte de teste foi anexado a uma máquina de teste Instron 5565, de maneira tal que, a medida que o descolamento ocorre, o ângulo de descolamento é mantido constante pela movimentação do suporte de teste ao longo de um sistema de mancal linear de baixo atrito. Uma célula de carga de 100 N foi usada. A velocidade do teste de descolagem foi 10 mm/minuto. A força versus deslocamento (J/m^2) foi registrada para cada amostra.

Tabela 2. Resistência adesiva entre um substrato de poliuretano em um substrato acrílico em decorrência de usar formulações acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional ou reticulador multifuncional.

Amostra acrílica	Descrição	Agente de transferência de cadeia 3-aminotiofenol (% em peso)	Reticulador Pentaeritritol-triacrilato (% em peso)	Resistência adesiva (J/m^2)
C (controle)	GR7121 Starry night	0	0	53
D (controle)	WT6064	0	0	62
4	GR7121 + agente de transferência de cadeia	0,15	0	121
5	WT6064 + reticulador	0	0,1465	95

Notas de teste: GR7121 Starry night é uma lâmina acrílica de granito celestial, disponível pela Lucite. WT6064 é uma lâmina de banho acrílico Lucite XLTM, disponível pela Lucite.

Exemplo 3

Amostras E-I comparativas e Amostras 6-15 inventivas

Teste de desvio do curso

5 Uma série de corpos de prova acrílico-poliuretano foi preparada. Ver tabela 3. A intensidade de ligação foi determinada usando um teste de desvio do curso. A quantidade de isocianato foi em excesso com relação à quantidade de poliol.

10 As amostras foram condicionadas por aproximadamente quarenta horas a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e testadas a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. As superfícies perpendiculares expostas (E) do substrato de poliuretano (B) e substrato acrílico (ou ABS nas amostras controle) (A) da região sobreposta (C) nos corpos de prova pós-corte foram carregadas por meio de uma estrutura de fixação de cisalhamento por compressão tendo faces de carregamento auto-alinhadas. Ver figuras 1A e 1 B. A velocidade da cruzeta de 0,020 polegada
15 (0,51 mm) por minuto foi usada. A intensidade de ligação foi medida em função da clivagem na interface de ligação (D) entre o substrato de poliuretano (B) e substrato acrílico (ou ABS nas amostras controle) (A) na região sobreposta (C). A resistência compressiva máxima representou força máxima na falha do corpo de prova.

Tabela 3. Intensidade de ligação entre um substrato de poliuretano em um substrato acrílico em virtude de usar formulações acrílicas com um agente de transferência de cadeia multifuncional versus ABS

Descrição	Amostra	Agente de transferência de cadeia PETMP	A Espessura acrílica (polegada/mm)	B Espessura de poliuretano (polegada/mm)	C		Resistência compressiva máxima (lb/Kgf)	Resistência compressiva máxima (psi/MPa)	D Intensidade de ligação
					Largura (polegada/mm)	Comprimento (polegada/mm)			
GR-7121 + ABS poliuretano (Controle)	E	0	0,146 / 3,7084	0,236 / 5,9944	0,999 / 25,3746	0,506 / 12,8524	1.670 / 757,5	3.300 / 2,27×10 ¹	Sem falha
	F	0	0,140 / 3,556	0,236 / 5,9944	0,999 / 25,3746	0,509 / 12,9286	1.490 / 675,85	2.920 / 2,01×10 ¹	Sem falha
	G	0	0,135 / 3,429	0,235 / 5,969	1,004 / 25,5016	0,504 / 12,8016	1.390 / 630,5	2.740 / 1,9×10 ¹	Falha na ligação
	H	0	0,150 / 3,81	0,234 / 5,9436	1,005 / 25,527	0,508 / 12,9032	1.530 / 694	2.990 / 2,06×10 ¹	Sem falha
	I	0	0,148 / 3,7592	0,236 / 5,9944	0,996 / 25,2984	0,500 / 12,7	1.510 / 684,9	3.030 / 2,09×10 ¹	Sem falha
	6	2538	0,144 / 3,6576	0,155 / 3,937	1,005 / 25,527	0,507 / 12,8778	1.680 / 762	3.310 / 2,28×10 ¹	Falha parcial na ligação
GR-7121 + PETM poliuretano	7	2538	0,145 / 3,683	0,155 / 3,937	0,995 / 25,273	0,500 / 12,7	1.560 / 707,6	3.140 / 2,16×10 ¹	Falha parcial na ligação
	8	2538	0,143 / 3,6322	0,154 / 3,9116	1,007 / 25,5778	0,508 / 12,9032	1.730 / 784,7	3.380 / 2,33×10 ¹	Falha parcial na ligação
	9	2538	0,143 / 3,6322	0,153 / 3,8862	1,006 / 25,5524	0,512 / 13,0048	1.640 / 743,9	3.180 / 2,19×10 ¹	Falha na ligação
	10	2538	0,139 / 3,5306	0,156 / 3,9624	1,007 / 25,5778	0,509 / 12,9286	1.900 / 861,8	3.720 / 2,56×10 ¹	Falha parcial na ligação
	11	4500	0,142 / 3,6068	0,176 / 4,4704	1,004 / 25,5016	0,512 / 13,0048	1.780 / 807,4	3.460 / 2,38×10 ¹	Sem falha
	12	4500	0,140 / 3,556	0,181 / 4,5974	1,004 / 25,5016	0,510 / 12,954	1.860 / 843,7	3.640 / 2,38×10 ¹	Sem falha
	13	4500	0,142 / 3,6068	0,180 / 4,572	1,004 / 25,5016	0,512 / 13,0048	1.710 / 775,6	3.320 / 2,29×10 ¹	Sem falha
	14	4500	0,146 / 3,7084	0,175 / 4,445	1,004 / 25,5016	0,507 / 12,8778	1.750 / 793,8	3.440 / 2,37×10 ¹	Sem falha
	15	4500	0,139 / 3,5306	0,181 / 4,5974	1,004 / 25,5016	0,510 / 12,954	1.810 / 821	3.540 / 2,44×10 ¹	Sem falha

Todas as publicações e pedidos de patente mencionados nesta especificação estão aqui incorporados pela referência nas suas íntegras da mesma forma que se cada publicação ou pedido de patente individual fosse específica e individualmente indicado para ser incorporado aqui pela
5 referência na sua íntegra.

Embora modalidades preferidas da presente invenção tenha sido aqui mostradas e descritas, será óbvio aos versados na técnica que tais modalidades são fornecidas apenas a título exemplo. Inúmeras variações, mudanças e substituições ocorrerão agora aos versados na técnica sem fugir
10 da invenção. Deve-se entender que várias alternativas para as modalidades da invenção aqui descritas podem ser empregadas na prática da invenção. Pretende-se que as seguintes reivindicações definam o escopo da invenção e que métodos e estruturas no escopo destas reivindicações e suas equivalências sejam cobertos por meio disto.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) formular uma composição acrílica tendo um agente de transferência de cadeia multifuncional, em que o dito agente de transferência de cadeia multifuncional compreende um grupo reativo a isocianato; e

(b) ligar a dita composição acrílica a uma composição contendo isocianato.

10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição contendo isocianato é poliuretano.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita ligação ocorre depois de aplicar uma mistura da dita composição contendo isocianato na dita composição acrílica.

15 4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita ligação ocorre depois de revestir a dita composição acrílica na dita composição contendo isocianato.

20 5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito grupo reativo a isocianato e a dita composição contendo isocianato reagem para produzir uma ligação de carbamato, uma ligação de tiocarbamato ou uma ligação de carbamida.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição acrílica foi curada ou substancialmente curada antes da dita ligação.

25 7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição acrílica adicionalmente compreende um iniciador.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição acrílica adicionalmente compreende um aditivo.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição acrílica compreende metacrilato de metila.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agente de transferência de cadeia multifuncional
5 compreende pelo menos uma fração de transferência de cadeia e uma fração reativa a isocianato.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agente de transferência de cadeia multifuncional é selecionado do grupo que consiste de tris(3-mercaptopropionato) de
10 pentaeritritol, tris(2-mercptoacetato) de pentaeritritol, tetra(2-mercptoacetato) de pentaeritritol, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol ou tris(2-mercptoacetato) de trimetilpropano.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o dito agente de transferência de cadeia multifuncional é
15 tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito agente de transferência de cadeia multifuncional está presente em uma quantidade suficiente para causar adesão da composição acrílica na dita composição contendo isocianato.

20 14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma quantidade do dito agente de transferência de cadeia multifuncional é entre 0,001 a cerca de 20 % em peso.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita composição acrílica é na forma de lâmina, pelota, pó,
25 suspensão, emulsão, pó em um solvente, resina de filme, xarope ou solução.

16. Artigo, caracterizado pelo fato de ser fabricado, como definido na reivindicação 1.

17. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) uma composição acrílica tendo ligado nela pelo menos um

resíduo de um agente de transferência de cadeia multifuncional,

em que o dito resíduo do agente de transferência de cadeia multifuncional compreende um grupo reativo a isocianato reagido que reagiu com um isocianato em uma composição contendo isocianato.

5 18. Artigo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o dito grupo reativo a isocianato reagido e o dito isocianato formou uma ligação de carbamato, uma ligação de tiocarbamato ou uma ligação de carbamida.

10 19. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende uma composição de acrilato ligada a uma composição de poliuretano, em que a dita ligação é formada entre um resíduo de um grupo reativo a isocianato ligado na dita composição acrílica e um resíduo de uma ligação de isocianato ligado na dita composição de poliuretano.

15 20. Método para melhorar a eficiência da ligação de poliuretano a uma composição acrílica evitando uma etapa de laminação, caracterizado pelo fato de que compreende

(a) formular uma composição acrílica; e

(b) ligar a dita composição acrílica no dito poliuretano.

20 21. Método para fabricar um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) formular uma composição acrílica tendo um reticulador multifuncional, em que o dito reticulador multifuncional compreende um grupo reativo a isocianato; e

25 (b) ligar a dita composição acrílica a uma composição contendo isocianato.

22. Artigo, caracterizado pelo fato de ser fabricado como definido na reivindicação 21.

23. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) uma composição acrílica tendo ligado nela pelo menos um

resíduo de um reticulador multifuncional,

em que o dito resíduo de reticulador multifuncional compreende um grupo reativo a isocianato reativo que reagiu com um isocianato em uma composição contendo isocianato.

5 24. Método para fabricar um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) formular uma composição acrílica tendo um reticulador multifuncional e/ou um agente de transferência de cadeia multifuncional, em que o dito reticulador multifuncional e/ou agente de transferência de cadeia multifuncional compreende um grupo reativo a isocianato; e

(b) ligar a dita composição acrílica a uma composição contendo isocianato.

25. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) uma composição acrílica tendo ligado nela pelo menos um resíduo de um reticulador multifuncional e/ou agente de transferência de cadeia multifuncional,

em que o dito resíduo de reticulador multifuncional e/ou resíduo de agente de transferência de cadeia multifuncional compreende um grupo reativo a isocianato reagido que reagiu com um isocianato em uma composição contendo isocianato.

FIG. 1A

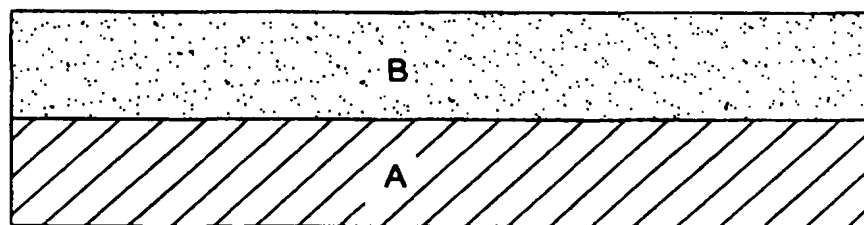
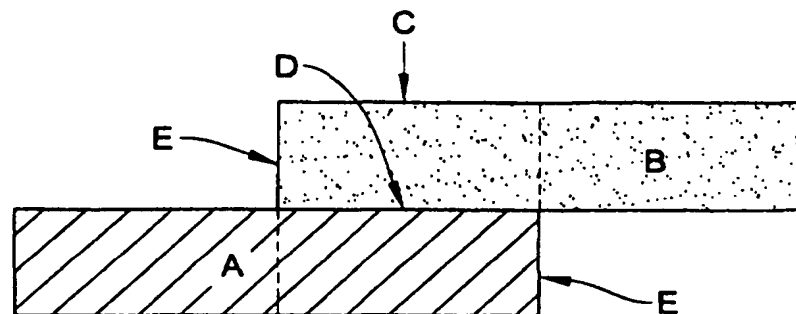


FIG. 1B



RESUMO

“MÉTODOS PARA FABRICAR UM ARTIGO, E PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA DA LIGAÇÃO DE POLIURETANO A UMA COMPOSIÇÃO ACRÍLICA EVITANDO UMA ETAPA DE LAMINAÇÃO, E, ARTIGO”

5 A presente invenção diz respeito a composições acrílicas capazes de se ligar diretamente com uma composição contendo isocianato, por exemplo, poliuretano e métodos para fabricar as mesmas. As composições acrílicas da invenção têm agentes de transferência de cadeia multifuncionais e/ou reticuladores multifuncionais com grupos reativos a isocianato.