



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

(21) PI 0808602-8 A2



(22) Data de Depósito: 04/04/2008
(43) Data da Publicação: 12/08/2014
(RPI 2275)

(51) Int.Cl.:

C09J 4/00
C09J 153/02
C09J 109/00
C09J 111/00
C09J 123/20
C09J 125/08
C09J 133/12
C09J 5/00
C08F 290/04

(54) Título: "COMPOSIÇÃO PARA ADESIVO
ESTRUTURAL, USO COMBINADO DE UM
COPOLÍMERO EM BLOCO ELASTOMÉRICO E USO
DE UMA COMPOSIÇÃO"

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 05/04/2007 FR 07/02485,
26/07/2007 FR 07/05492

(73) Titular(es): JACRET

(72) Inventor(es): ARNAUD CURET, RÉGIS DAVID

(74) Procurador(es): Carolina Nakata

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008054097 de
04/04/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/125521 de
23/10/2008

**“COMPOSIÇÃO PARA ADESIVO ESTRUTURAL, USO COMBINADO DE UM
COPOLÍMERO EM BLOCO ELASTOMÉRICO E USO DE UMA
COMPOSIÇÃO”**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se ao campo dos adesivos estruturais
acrílicos (à base de acrilato ou de metacrilato) e de suas aplicações.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os adesivos estruturais são uma boa alternativa em relação às
outras técnicas mecânicas para ligar entre si dois materiais, tais como os
10 metais ou os plásticos. De fato, a distribuição de força é melhor por colagem do
que com o uso de técnicas alternativas tais como a rebitagem ou a soldagem.
Além disso, o uso da colagem permite muitas vezes trabalhar mais
rapidamente, e apresenta também a vantagem de proporcionar melhor isolamento
contras elementos externos (poeira, umidade) do que as tecnologias
15 mecânicas.

Os adesivos estruturais são assim usados em diversos campos
industriais, mesmo que apresentem algumas desvantagens. De fato, a ligação
criada durante a polimerização do adesivo (pega) é muitas vezes rígida quando
uma boa resistência mecânica é necessária. Assim, se a elasticidade do
20 adesivo for insuficiente, uma ruptura pode ser constatada quando as duas
peças ligadas entre si são submetidas a forças que as afastam uma da outra.
Existem também adesivos que apresentam boa elasticidade, mas que têm
frequentemente baixa resistência mecânica.

~~É, portanto, preciso identificar adesivos estruturais que~~
25 apresentam ao mesmo tempo boa resistência mecânica (em particular
resistência ao cisalhamento) e elasticidade satisfatória. Por outro lado, é
importante que essas qualidades sejam observadas em diferentes tipos de
materiais, e em particular no metal e nos materiais compósitos. Finalmente, é

importante que esses adesivos apresentem uma viscosidade elevada, a fim de poderem ser aplicados sobre grandes comprimentos sobre superfícies verticais ou salientes sem deslizar nem escorrer antes da aplicação da segunda superfície que deve aderir sobre a primeira. Esse fenômeno é particularmente indesejável quando um longo tempo de trabalho é necessário.

Esse fenômeno de deslizamento reduz, por exemplo, o uso de adesivos com base acrílica para as aplicações de adesão de objetos longos sobre painéis. O fato de procurar usar esses adesivos pode aumentar o tempo de construção ou complicar o processo de fabricação.

O desenvolvimento de adesivos que permitem esse uso permitiria simplificar os processos que podem requerer uma adesão de suas superfícies grandes, variar os materiais de construção e acelerar esses processos.

A presente invenção propõe-se a resolver os problemas enunciados acima fornecendo uma composição adesiva utilizável em um adesivo estrutural que apresenta um alongamento à ruptura superior ou igual a 80% bem como uma resistência ao cisalhamento por tração superior ou igual a 10 MPa no alumínio. Além disso, os adesivos da presente invenção possuem uma reologia tal que, é possível aplicar uma espessura de pelo menos 3 a 5 mm, de preferência de pelo menos 6 a 8 mm, dos adesivos de acordo com a presente invenção sobre uma superfície vertical metálica lisa sem que ela escorra sob o efeito da gravidade, antes do fim da polimerização.

Os adesivos de acordo com a presente invenção são constituídos por uma composição de acordo com a presente invenção e de um segundo ~~componente que contém um iniciador de polimerização (catalisador).~~ A composição de acordo com a presente invenção é mistura com o segundo componente sobre a superfície vertical e observa-se a espessura máxima para a qual a gravidade não faz com que o adesivo escorra antes da polimerização.

De modo geral, a presente invenção permite ajustar a reologia de

adesivos estruturais, mantendo um alongamento mínimo de 80%.

Os adesivos estruturais são compostos de dois elementos, ou seja, um elemento catalisador que serve para realizar a catalisação do outro elemento que contém monômeros.

5

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata assim de uma composição utilizável em um adesivo estrutural que compreende:

(a) pelo menos um monômero éster metacrilato;

10 (b) pelo menos um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e pelo menos um segundo monômero;

(c) pelo menos um elastômero escolhido de tal modo que seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand seja compatível com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos copolímeros em bloco utilizados;

15 (d) partículas formadas de uma superfície termoplástica e de um núcleo elastomérico.

A composição de acordo com a presente invenção é assim utilizada com um catalisador de polimerização.

20 De preferência, o copolímero em bloco (b) é escolhido entre um copolímero em bloco do estireno, e do isopreno, um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e butadieno ou etileno, e suas misturas.

Em um modo de realização preferido, o monômero éster (a) é um monômero metacrilato. Escolhe-se de preferência um monômero metacrilato no qual a parte álcool apresenta uma cadeia linear curta (ou seja, que possui um ~~ou dois átomos de carbonos~~). Assim, ~~os monômeros preferidos de acordo com~~
25 a presente invenção são o metacrilato de metila e o metacrilato de etila.

Em outro modo de realização, a parte álcool apresenta pelo menos um ciclo, que pode ser substituído ou não. Assim, nesse modo de realização, os monômeros podem ser escolhidos em particular entre o

metacrilato de tetra-hidrofurfurila, o metacrilato de fenoxietila, o metacrilato de isobornila, o metacrilato de glicidiléter, o metacrilato de benzila, o metacrilato de ciclo-hexila, o metacrilato de trimetilciclo-hexila.

Misturas desses ésteres podem também ser usadas. A
5 porcentagem em peso de metacrilato na composição está preferencialmente compreendida entre 20 e 80%, de modo preferido de 30 a 65% em peso, de modo ainda mais preferido de 42 a 58%, ou seja, aproximadamente em torno de 50%.

Em um modo de realização particular, a composição contém
10 igualmente pelo menos um monômero éter acrílico (c) no qual a parte álcool apresenta uma cadeia linear de pelo menos 6 átomos de carbono (de cadeia longa). Assim, são utilizados preferencialmente metacrilato de laurila, metacrilato de 2 etil-hexila, acrilato de 2-etil-hexila, ésteres à base de polietileno-glicol, ou misturas desses ésteres. É preferível que a composição
15 contenha no máximo 10%, mais preferencialmente no máximo 8%, e mesmo no máximo 5% em peso no total desses monômeros acrílicos de cadeia longa. Em um modo de realização particular, a composição compreende uma mistura de dois monômeros ésteres acrílicos de cadeia longa. Preferencialmente, quando a composição contiver apenas um único monômero éster acrílico (c),
20 prefere-se que ele esteja presente em uma quantidade inferior ou igual a 8% em peso, ao passo que é aceitável que ele esteja presente em uma quantidade compreendida entre 8 e 10% quando a composição contiver uma mistura desses ésteres (c). Nesse caso, prefere-se que cada um esteja no máximo presente a 5%.

25 A composição pode igualmente conter outros monômeros tais como a acrilonitrila, a metacrilonitrila, ou o estireno.

A composição de acordo com a presente invenção compreende igualmente um ou mais copolímeros em bloco diferentes. Assim, ela pode

conter um copolímero em bloco estireno – isopreno – estireno (SIS), um copolímero em bloco que contém estireno e butadieno ou etileno, ou suas misturas.

Quando a composição contiver um copolímero em bloco que contém estireno e butadieno, ele pode ser um copolímero estireno – butadieno – estireno (SBS) ou um copolímero estireno – isopreno – butadieno – estireno (SIBS) tal como o Kraton MD6455 (empresa Kraton Polymers) descrito por Dr. Donn DuBois et al., no congresso Adhesives & Sealants Council Meeting, Louisville, KY, 9-12 de outubro de 2005.

Quando a composição contiver um copolímero em bloco que contém estireno e etileno, ele pode ser um SEBS (copolímero estireno-etileno/butileno-estireno) ou um SEPS (copolímero estireno-etileno/propileno-estireno). Esses compostos estão disponíveis na linha Kraton G (Kraton Polymers).

De modo preferido, o estireno está presente em uma proporção compreendida entre 15 e 50 %, mais preferencialmente entre 22 e 40 %, mais preferencialmente ainda aproximadamente 28-33 % em peso do copolímero SBS. Ele está presente em uma proporção compreendida entre 12 e 24 %, mais preferencialmente em uma proporção de aproximadamente 18-19 % em peso nos copolímeros SIS ou SIBS.

Quando a composição contiver uma mistura de dois copolímeros em bloco (por exemplo, um SIS e um SIBS), a proporção relativa de SIS / SIBS varia de preferência em uma relação de 4:1 (em peso na composição) a 1,5:1. ~~A proporção preferida de SIS em relação ao segundo copolímero em bloco é~~ de aproximadamente 3: 1 ou 3,3: 1). Pode-se, todavia, também usar uma mistura de SIS e de SBS nas mesmas proporções relativas que a mistura SIS / SBS. Pode-se igualmente utilizar uma mistura de SIS, SIBS e SBS. Pode-se ainda adicionar outro polímero em bloco a uma dessas misturas.

Os copolímeros em bloco SIS, SBS ou SIBS utilizáveis de acordo com a presente invenção são bem conhecidos do técnico no assunto. Eles são em particular produzidos pela empresa Kraton Polymers (Houston, Texas, USA). Assim, podem ser utilizados o SIS Kraton D1160 descrito em US 20050238603 ou o Kraton D1161, o SBS Kraton D1102 descrito em US 5106917 e o SIBS Kraton MD6455 ou Kraton MD 6460.

O técnico no assunto sabe selecionar outros copolímeros em bloco SIS, SIBS, SBS utilizáveis na composição de acordo com a presente invenção, entre os existentes, em função em particular de sua facilidade de dissolução nos monômeros utilizados, ou se sua resistência mecânica em tração.

De preferência, a composição de acordo com a presente invenção compreende entre 5 e 30 % em peso, de preferência entre 12 e 25 %, mais preferencialmente ainda entre 15 e 25 % do ou dos copolímeros em bloco elastomérico(s).

Em um modo de realização particular, a composição de acordo com a presente invenção contém um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e isopreno e pelo menos um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e butadieno, ou seja, uma mistura SIS / SIBS, uma mistura SIS / SBS, ou uma mistura SIS / SIBS / SBS.

Em um modo de realização, a composição de acordo com a presente invenção contém um só copolímero em bloco elastomérico, que contém estireno e isopreno, ou seja, um SIS.

~~Em outro modo de realização, a composição de acordo com a~~ presente invenção contém um único copolímero em bloco elastomérico, que contém estireno e butadieno, escolhido entre um SIBS ou um SBS.

A composição de acordo com a presente invenção contém igualmente pelo menos um elastômero escolhido de maneira a ser compatível

com os copolímeros em bloco utilizados. Se for preciso, ele é funcional (apresentando uma ligação dupla em suas extremidades, em particular funções metacrilato para melhorar as ligações com os monômeros). De preferência, escolhe-se um elastômero líquido. De preferência, é utilizado pelo menos um elastômero funcional, sozinho ou em mistura com pelo menos um elastômero não-funcional.

Em particular, ele é escolhido de modo que seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand seja compatível com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos copolímeros em bloco utilizados. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é bem conhecido e é calculado pela raiz quadrada da densidade de energia coesiva do composto. Em particular, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand do elastômero está compreendido entre 8 e 9. São assim utilizados, de preferência, elastômeros de tipo polibutadieno (que é então escolhido preferencialmente líquido e funcional, por exemplo, com terminação vinílica, que contém um grupo éster, tal como o polibutadieno Hycar VTB 2000x168 da Emerald Performance Materials (EPM) (Cuyahoga Falls, Ohio, USA), ou o Ricacryl 3801 da Sartomer), ou poli-isopreno. Pode-se também utilizar policloropreno (Neoprene, AD10, DuPont, USA). Esses elastômeros podem ser utilizados sozinhos, ou como misturas (pode-se assim utilizar em particular uma mistura de polibutadieno funcional e de policloropreno, ou uma mistura de polibutadieno funcional e de polibutadieno não funcional tal como o Hycar CTB 2000x162 (EPM)).

Esse elemento (c) está favoravelmente presente em uma quantidade compreendida entre 4 e 20%, de preferência entre 6 e 15% em peso na composição de acordo com a presente invenção, e mais preferencialmente ainda entre aproximadamente 8 e 12%.

As proporções relativas da mistura copolímeros em bloco e do elastômero estão compreendidas entre 4: 1 e 0,5: 1 em peso na composição,

de preferência de aproximadamente 2:1. Todavia, é possível igualmente ter proporções relativas da ordem de aproximadamente 0,5:1.

A composição de acordo com a presente invenção contém igualmente partículas poliméricas elastoméricas. Essas partículas, chamadas
5 “core-shell” em inglês, são bem conhecidas do técnico no assunto, e são formadas por uma superfície termoplástica “dura”, preferencialmente à base de polimetacrilato de metila (PMMA) e de um núcleo elastomérico geralmente à base de butadieno, frequentemente copolimerizado com estireno, ou de base acrílica. Podem ser citados em particular, na realização da presente invenção,
10 os polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), metacrilato-butadieno-estireno (MBS), metacrilato-acrilonitrila-butadieno-estireno (MABS) e suas misturas.

Essas partículas contêm um núcleo elastomérico reticulado, envolvido por uma superfície termoplástica, frequentemente um polímero de
15 metacrilato de metila (PMMA). As patentes US 3985703, US 4304709, US 6433091, EP 1256615 ou US 6869497 descrevem em particular essas partículas, que são assim bem conhecidas do técnico no assunto.

São preferidas em particular partículas modificadoras de impacto, e especialmente os MBS modificadores de impacto (MBS impact modifiers).
20 Em um modo de realização preferido, esses MBS apresentam baixa reticulação do polímero que forma o núcleo. Ademais, esses MBS, além de sua resistência ao impacto, apresentam igualmente de preferência resistência à crepitação induzida pelos impactos.

~~Os polímeros core-shell estão disponíveis junto a diversas~~
25 empresas. Pode assim ser citados GE Plastics ou Arkema (Paris, França). As partículas preferidas são em particular de tipo Clearstrenght C301, C303H, C223, C350, C351, E920 ou C859 da Arkema, e os MBS C301 e C303H são preferidos. Podem também ser utilizados o Durastrenght D300 ou D340 da

Arkema, que apresentam um núcleo acrílico envolvido por um invólucro PMMA. Da mesma forma, podem também ser utilizados os MBS desenvolvidos pela Rohm & Haas (Philadelphia, PA, Estados Unidos), em particular o Paraloid™BTA 753.

5 Essas partículas podem ser usadas sozinhas ou em mistura. Assim, em um modo de realização particular da presente invenção, utiliza-se uma mistura de partículas MBS (em particular as C303H, C301) e de partículas que apresentam um invólucro PMMA e um núcleo acrilonitrila (em particular as partículas D340).

10 De preferência, essas partículas estão presentes na composição em uma quantidade compreendida entre 2 e 20% em peso da composição, de preferência entre 5 e 15% em peso,

 A composição de acordo com a presente invenção pode igualmente conter um monômero ácido tal como um monômero ácido
15 polimerizável por radicais livres conhecido da arte do tipo ácido carboxílico insaturado, ácido maleico, ácido crotônico, ácido isoftálico, ácido fumárico. Podem também ser adicionados acrilato de isobornila (IBXA), 2-hidróxi-etil-metacrilato (HEMA), 2-hidroxipropil-metacrilato (HIPMA), 2-(perfluoro-octil)etil acrilato (POA), acrilato de tetra-hidrofurfurila (THFA), isobutoximetilacrilamida
20 (IMBA). Podem ser adicionadas misturas desses compostos, em particular uma mistura de HEMA e HPMA. O ácido metacrílico ou o ácido acrílico é preferido. Adicionam-se entre 2% e 10% desse composto, de preferência entre 3 e 5%.

 Tal como visto acima, a composição de acordo com a presente invenção pode também conter outros elastômeros tais como um policloropreno,
25 tal como o Neoprene AD10 (Dupont, Estados Unidos).

 A composição de acordo com a presente invenção pode também conter, em seus modos de realização preferidos, pelo menos um composto adicional escolhido entre um acelerador de polimerização, um agente de

reologia, um promotor de adesão.

O acelerador de polimerização serve para favorecer a polimerização e o endurecimento do adesivo quando o catalisador é adicionado. Trata-se de uma amina terciária, preferencialmente aromática, tal
5 como a dimetil para-toluidina, e/ou o 2,2'-(p-tolilimino)dietanol.

O agente de reologia serve para melhorar uma boa viscosidade da composição de acordo com a presente invenção, a fim de que ela possa ser facilmente aplicada sobre as superfícies que vão ser coladas. Podem ser usadas poliamidas tais como o Disparlon 6200 ou o Disparlon 6500 (Kusumoto
10 Chemicals Ltd, Japon). Esse agente de reologia é tipicamente usado em uma quantidade que não ultrapassa 2 ou 3% em peso da composição.

De acordo com a presente invenção, prefere-se que o promotor de adesão à base de éster de fosfato seja metacrilado. Em particular, utiliza-se um promotor de adesão à base de éster de fosfato que é o éster fosfato 2-
15 hidroxietil de metacrilato. Ele pode ser obtido em particular com o nome de Genorad 40 (Rahn AG, Zurich, Suíça). Esses promotores de adesão são bem conhecidos no estado da arte, e estão descritos em particular em US 4,223,115. Podem ser citados assim o 2-metacrilóiloxietil fosfato, o bis-(2-metacrilóiloxietil fosfato), o 2-acrilóiloxietil fosfato, o bis-(2-acrilóiloxietil fosfato),
20 o metil-(2-metacrilóil fosfato), o etil-(2-metacrilóiloxietil fosfato), uma mistura de ésteres mono e di-fosfato de 2-hidroxietil de metacrilato (em particular conhecido com o nome de T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, US)), e os compostos aparentados ou derivados.

~~Outros elementos tais como cargas minerais (TiO_2 , CaCC_3 , Al_2O_3 ,~~
25 fosfato de zinco), agentes resistentes aos ultravioletas (tais como a 2-hidroxifeniltriazina, Tinuvin 400 da Ciba-Geigy), parafina, microesferas de vidros podem também ser adicionados à composição de acordo com a presente invenção. Inibidores de polimerização de radicais livres tais como o

BHT, ou benzoquinonas como a naftoquinona, a hidroquinona ou a etil-hidroquinona podem também ser adicionados para aumentar o tempo de vida da composição.

É conhecido que os adesivos estruturais são formados de dois elementos que são uma composição de acordo com a presente invenção e um agente catalisador que permite a polimerização e a pega do adesivo. Esses dois elementos são armazenados em dois compartimentos diferentes e são misturados na aplicação do adesivo. Esses adesivos são também objetos da presente invenção.

Esse agente catalisador é um iniciador de polimerização de radicais livres, em particular à base de peróxido, e é bem conhecido na arte. Podem igualmente ser escolhidos o peróxido de benzoíla, o tercbutilperoxidobenzoato, o hidroperóxido de cumeno. Prefere-se quando o agente catalisador contém entre 5 e 40% em peso de peróxido, em particular aproximadamente 20 % em peso de peróxido. Utiliza-se sobretudo, uma pasta que contém aproximadamente 20 % de peróxido de benzoíla.

Utiliza-se o agente catalisador em uma razão de 1:1 a 1:30, de preferência de 1:5 a 1:30 e mais preferencialmente ainda aproximadamente 1:10 em relação ao segundo elemento que é a composição de acordo com a presente invenção.

A presente invenção está, portanto, baseada no fato de que o uso combinado de um copolímero em bloco elastomérico escolhido entre um copolímero em bloco que contém estireno e isopreno, um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e butadieno ou etileno, e suas misturas, de um elastômero líquido funcional escolhido de tal maneira que seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand seja compatível com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos referidos copolímeros em bloco elastoméricos e partículas poliméricas elastoméricas à base de butadieno e de estireno permite obter uma

composição para um adesivo estrutural que apresenta um alongamento à ruptura superior ou igual a 80%, mais preferencialmente a 100% e uma resistência ao cisalhamento por tração superior ou igual a 10, 15, e mesmo a 17 MPa (no alumínio), bem como uma viscosidade elevada. Essa resistência
5 ao cisalhamento pode ser ajustada pela quantidade adicionada de promotores de adesão ou de monômeros ácidos, tais como mencionados acima.

Esse resultado é totalmente inesperado, pois esse adesivo apresenta assim propriedades bem superiores às descritas na arte. Assim, a patente US 6,433,091 sugere utilizar polímeros “core shell” em adesivos
10 estruturais e cita os MABS, MBS e ABS. Todavia, nenhuma das composições descritas nessa patente compreende todos os elementos da composição de acordo com a presente invenção.

Da mesma forma, EP 1256612 se cala sobre a resistência ao cisalhamento dos adesivos descritos, e a única dada é bem inferior às
15 propriedades da composição de acordo com a presente invenção.

Por outro lado, esse adesivo apresenta igualmente excelente resistência mecânica quando é usado em um material compósito. De fato, é comum que as resistências mecânicas observadas no metal não se repitam sempre em um material compósito.

20 O uso de uma composição de acordo com a presente invenção permite, portanto, efetuar colagens de metais, plásticos, materiais compósitos sobre compósito e tem assim aplicação em particular no campo da construção de silos, de barcos ou de reboques de caminhões. Ela pode também ser usada no campo da construção automobilística, ou no campo ferroviário.

25 Assim, a composição permite a adesão de um material sobre um outro material, e um ou outro material é em particular um metal, um plástico, madeira ou um material compósito. Pode-se, portanto, usar a composição em uma das seguintes aplicações: adesão metal / metal, metal / compósito, metal /

plástico, metal / madeira, madeira / plástico, madeira / compósito, madeira / madeira, plástico / compósito, plástico / plástico ou compósito / compósito.

A composição de acordo com a presente invenção é assim particularmente interessante quando é preciso colar um material sobre um
5 material compósito.

Os adesivos estruturais metacrilatos flexíveis com desempenhos mecânicos elevados obtidos com a composição de acordo com a presente invenção são resilientes, resistem aos choques e às vibrações. Eles permitem realizar montagens por colagem entre materiais de uma mesma natureza
10 química ou diferentes, por exemplo: concretos, madeira, cerâmicas, vidros, ferrites, alumínio, alumínio anodizado, aço, aço galvanizado, aço inoxidável, metais pintados, aço, cobre, zinco, abs, pvc, poliéster, acrílicos, poliestireno, Gel Coat poliéster ou epóxidos, materiais compósitos, compósitos reforçados por fibras de vidro, estratificados, estrutura em favo de abelhas, e de qualquer
15 material pintado ou laqueado.

Eles podem também preencher folgas importantes entre os substratos, com espessuras, rugosidades, planeidades diferentes e variáveis com melhor distribuição das tensões. Essa propriedade é aumentada devido à reologia da composição de acordo com a presente invenção.

Utilizando um princípio derivado do princípio dos cones de Abraham, com cones de 4,5 cm de diâmetro, mede-se a firmeza de composições de acordo com a presente invenção. O método dos cones de Abraham é usado em particular no campo dos cimentos e das argamassas, e
20 ~~permite medir o abaixamento de um cone de concreto sob o efeito de seu~~
próprio peso. Quanto maior for esse abaixamento, mais o concreto é considerado fluido.

Observou-se que o abaixamento das formulações de acordo com a presente invenção é baixo, ou seja, ela se mantém sob o efeito de seu

próprio peso. Assim, pode-se considerar que os adesivos obtidos a partir das composições de acordo com a presente invenção se comportam como argamassas, pois se mostram consistentes e pastosos. Devido à sua natureza pastosa, esses adesivos podem ser usados como cimentos ou argamassas a fim de preencher a folga entre duas peças, e permitir a adesão entre duas peças que não estão em contato direto, mantendo ao mesmo tempo as propriedades dos adesivos termoplásticos, ou seja, em particular a elasticidade que uma argamassa não tem.

Isso permite, portanto, realizar montagens de superfícies grandes com folgas particularmente importantes que se mantêm sem se abaixar após a montagem com tempos de cura mais ou menos longo que variam de alguns minutos a mais de uma hora. Isso é em particular muito interessante na construção náutica, com a realização da montagem de convés sobre casco ou de juntas no canto de dois painéis para a colagem de divisórias.

As composições de acordo com a presente invenção podem igualmente ter uma pequena retração, em particular após a montagem de um plástico termoplástico sobre um composto poliéster. A retração observada com as composições de acordo com a presente invenção é assim inferior a 2%, ao passo que as composições da arte anterior apresentam geralmente uma retração compreendida entre 5 e 7%.

A consistência das composições de acordo com a presente invenção conjugada à sua baixa retração permite, portanto, utilizá-las para obter juntas de cola particularmente importantes.

~~Por outro lado, a flexibilidade dessa composição permite assim~~ retomar os esforços de dilatação diferenciais entre os substratos em comprimentos elevados de vários metros, diminuindo e anulando os defeitos de geometria (ângulo, rugosidade, planeidade).

Além disso, as composições de acordo com a presente invenção

apresentam baixa exotermia durante a polimerização. Isso é também favorável pois uma exotermia muito forte, especialmente na colagem de um termoplástico ABS (utilizável como reforço) em uma carroceria compósita à base de poliéster pode “estressar” o ABS e criar tensões de colagem sobre o compósito que são visíveis após o ciclo de pintura.

As aplicações e setores de atividades aos quais a presente invenção diz respeito compreendem:

Colagem de reforços, trilhos, estruturas, vigas, esticadores, painéis, divisórias, fixações, suportes, elementos de carroceria, esquadros de reforço, insertos, elementos cilíndricos e cônicos, dobradiças, molduras, etc. Colagem com recuperação de estratificação sobre divisória, colagem com preenchimento que requer uma resistência mecânica elevada.

Em particular a colagem de qualquer elemento de estrutura ou mecânico colados na construção naval, automotiva, ferroviária (e infraestruturas), aeronáutica, aeroespacial, de equipamentos eletrônicos, eletromecânicos, de eletrodomésticos, de estruturas militares, de letreiros, de painéis de sinalização (e publicitários), de mobiliários urbanos, de obras de marcenaria externas (janelas, bay-windows, portas-janelas, portas de entrada e de garagens), de turbinas eólicas, de contêineres, de obras de arte e de infraestrutura (em particular, pontes suspensas, plataformas de petróleo *offshore*, terminais), construção e fixação e da fachada de imóvel e de painéis solares.

Os ensinamentos conferidos pela presente invenção permitem que um técnico no assunto atue sobre a viscosidade da composição de acordo com a presente invenção, mantendo os desempenhos mecânicos tais como o alongamento à ruptura (superior a 80%) ou a resistência ao cisalhamento.

A título de exemplo, os dois tipos de composições indicados a seguir entram no campo da presente invenção, e as proporções relativas dos

diferentes compostos podem ser ajustadas pelo técnico no assunto.

Assim, pode-se utilizar a formulação com a seguinte composição:

(a) um monômero éster metacrilato (MAM): superior ou igual a 40%

(b) copolímero em bloco elastomérico (sozinho ou em mistura):

5 entre 15 e 21%

(c) um elastômero (poli)butadieno funcional (VTB): entre 8 e 10%

(d) partículas “core shell”: entre 2 e 15%

São também adicionados monômeros (e) em uma quantidade compreendida entre 5 e 10%, Disparlon entre 0 e 3%, monômeros ácidos entre

10 1 e 4%, e Genorad entre 0 e 3%.

Pode-se também utilizar uma formulação de composição:

(a) um monômero éster metacrilato (MAM): superior ou igual a 40%

(b) copolímero em bloco elastomérico (sozinho ou em mistura):

entre 2 e 15%

15 (c) (poli)butadieno funcional (VTB): entre 8 e 10% eventualmente misturado com policloropreno entre 3 e 10%, ou copolímero butadieno-acrilonitrila

(d) partículas “core shell”: entre 10 e 25%

São também adicionados monômeros (c) em uma quantidade
20 compreendida entre 5 e 10% do Disparlon entre 0 e 3%, monômeros ácidos entre 1 e 4%, e Genorad entre 0 e 3%.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção sem restringir
seu alcance.

25

EXEMPLO 1

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS E METODOLOGIA

São utilizados os seguintes elementos:

monômero éster metacrilato (a): metacrilato de metila (MAM)

monômero éster acrilato (c): metacrilato de laurila (LauMA) e/ou acrilato de 2- etil-hexila (AE2H)

copolímero SIS (b): Kraton D1160 (Kraton Polymers)

copolímero SBS (b): Kraton D1102 (Kraton Polymers) ou

5 copolímero SIBS (b): Kraton MD6455 (Kraton Polymers)

elastômero líquido funcional (c): Hycar[®] VTB 2000x168 (Noveon, USA) (polibutadieno funcional)

partículas poliméricas elastoméricas (d): Clearstrenght C 301 (Arkema), Clearstrenght C303H, Durastrenght D340 (Arkema), Paraloid BTA 10 753 (Rohm & Haas)

monômero ácido: ácido metacrílico (AMA)

promotor de adesão: metacrilato fosfato Genorad 40 (Rahn AG)

aceleradores de polimerização: dimetil-para-toluidina (DMPT) e/ou di-hidroxietil-para-toluidina (PTE)

15 agente de reologia: Disparlon 6200, Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)

catalisador: peróxido de benzoíla a 20 % Aderis 1003 (Jacret, França)

elastômeros nitrila/butadieno: Chemigum P83 (Eliokem, França).

20 Foram efetuados testes de acordo com os seguintes protocolos:

A norma ISO 527 foi utilizada para efetuar os testes que permitem medir a resistência em tração R_T , o alongamento à ruptura AR , o módulo de elasticidade (Módulo de Young, MY).

25 ~~O alongamento é observado por um método bem conhecido do~~
técnico no assunto descrito em particular pela norma ISO 527, sendo que a velocidade de estiramento do adesivo é constante e de 50 mm / mn.

A resistência ao cisalhamento por tração é medida de acordo com a norma ISO 4587. Resumindo: são utilizados corpos de prova de alumínio

2024T3 de dimensões 100 x 25 x 1,6 mm (L x l x e). Dois corpos de prova são colados um sobre o outro, e a área de cobertura é de 25 x 12 mm (300 mm²), com uma espessura da junta de cola de aproximadamente 200 a 400 µm. A seguir, mede-se a força necessária para romper a adesão puxando os dois

5 corpos de prova.

A resistência à escamação T (Rp) é avaliada de acordo com a norma ISO 14173. São utilizados corpos de prova de alumínio 100 x 25 x 1,5 mm ou de aço galvanizado 100 x 25 x 0,8 mm que são colados com uma cobertura de 75 x 25 mm e uma junta de cola espessa de aproximadamente

10 500 µm.

A viscosidade dos adesivos é avaliada pela espessura do adesivo que pode ser aplicada sobre uma superfície vertical sem que se possa observar deslizamento para baixo.

Adesão sobre material compósito: O teste de colagem foi efetuado por adesão de aço galvanizado sobre um gelcoat poliéster. A

15 qualidade de adesão é avaliada de acordo com a seguinte convenção:

++ = muito boa + = boa - = ruim.

RESULTADOS

Os testes das amostras que contêm uma mistura de dois copolímeros em bloco elastoméricos (b), um elastômero (c) com presença ou

20 ausência de partículas (d).

Amostra	1	2	3	6	5	4
MAM	50,2	46,2	51	46	54	50
Kraton D1160	16	16	16	15	16	16
Kraton MD6455	5	5	5	5	5	5
VTB 2000 x 168	10	10	10	10	10	10
C301	-	5	-	5	-	4

Amostra	1	2	3	6	5	4
AE2H	8,5	8,8	8	9	5	5
AMA	5	4	4	4	4	4
Genorad 40	3	3	3	3	3	3
Disparlon 6500	1	1	2	2	2	2
Total (peso)	100	100	100	100	100	100

Os resultados obtidos são os seguintes:

Amostra	1	2	3	6	5	4
R _c (MPa) Alumínio	20,5	18,7	19,2	18,3	n.e.	20,5
R _p (N/mm) Alumínio	17,3	15,4	14,3	13	n.e.	15,5
R _p (N/mm) aço galvanizado	17,5	16,7	19,6	15	n.e.	15,3
R _T (MPa)	9,6	10,1	9,8	9,6	11,1	10,5
AR (%)	251	189,8	156,3	202	84,6	151,1
MY (MPa)	95,7	118,5	150	104,6	201,8	164,4
Espessura (mm)	1-2	3-5	2-4	6-9	2-4	8-11
Adesão gelcoat	+	++	n.e.	++	++	+

n.e.: não efetuado

Esses resultados demonstram que a presença de partículas elastoméricas (d) permite aumentar a viscosidade de adesivos (medida pela
5 espessura da camada que pode ser aplicada sem escorrimento sem diminuição notável da resistência ao cisalhamento ou do alongamento à ruptura.

Resultados similares são observados quando outros copolímeros em bloco são misturados (SIS + SBS).

São também testados compostos que contêm um único
10 copolímero em bloco (b):

Amostra	8	9	10	11	12	13	14
MAM	54	50	50	54	50	54	50
Kraton D1102	-	-	-	21	21	-	-
Kraton D1160	-	-	-	-	-	21	21
Kraton MD6455	21	21	21	-	-	-	-
VTB 2000 x 168	10	10	10	10	10	10	10
C301	-	5	4	-	4	-	4
AE2H	5	5	5	5	5	5	5
AMA	4	4	4	5	4	5	4
Genorad 40	3	3	3	3	3	3	3
DMPT	1	1	1	1	1	1	1
Disparlon 6500	2	1	2	1	2	1	2
Total (peso)	100	100	100	100	100	100	100

Os resultados obtidos são os seguintes:

Amostra	8	9	10	11	12	13	14
R _c (MPa) Alumínio	22	20	22,2	22	21,4	21,1	n.e.
R _p (N/mm) Alumínio	16,7	13	16,6	12,4	14,9	20,5	n.e.
R _p (N/mm) aço galvanizado	13,1	13,5	16,8	8,9	18,7	17,2	n.e.
R _T (MPa)	10,5	10,9	11	12,4	12,4	9,4	11,5
AR (%)	86,5	128,8	140,4	43,2	146,3	50,2	87,3
MY (MPa)	178,6	175,6	177,8	268	228,3	173,8	6,9
Espessura (mm)	2-4	3-5	6-9	1-2	6-9	1-2	6-9
Adesão gelcoat	++	++	++	+	++	+	n.e.

Fica claramente demonstrado que a presença conjunta dos elementos (b), (c), (d) permite manter excelente resistência ao cisalhamento por tração, melhorar o alongamento à ruptura (elasticidade) e aumentar a viscosidade. Nota-se igualmente que foram mantidos os resultados observados

para a resistência à escamação ou à tração.

Foram também testadas diferentes partículas elastoméricas “core shell”:

Amostra	15	16	17
MAM	46	46	45,1
Kraton MD6455	21	21	18,9
Kraton D1160	-	-	-
VTB 2000 x 168	10	10	9
Neoprene AD10	-	-	-
C303H	-	10	-
D340	10	-	14
BTA 753	-	-	-
AE2H	5	5	5
LauMA	-	-	-
AMA	4	4	4
Genorad 40	3	3	3
DMPT	1	1	1
Disparlon 6500	0	0	0
Total (peso)	100	100	100

Os resultados são os seguintes:

Amostra	15	16	17
R _c (MPa) alumínio	22,1	23,5	20,1
R _T (MPa)	9,7	10	9,9
AR (%)	127,9	97,0	97,2
MY (MPa)	200,1	165,6	170,2
Espessura (mm)	8-11	14-18	18-20
Adesão	++	++	++

Outras formulações que contêm uma mistura de copolímeros em bloco (b) foram também testadas.

Amostra	19	20	21	22	23	24	25
MAM	53,72	55	43,3	40,3	40,3	44,3	44,3
Kraton D1160	-	5	15	15	15	16	16
Kraton MD6455	7,14	15	5	5	5	5	5
VTB 2000 x 168	8,2	10	10	10	10	10	10
AE2H	4,1	-	5	5	5	5	5
LauMA	5,1	1	5	5	5	5	5
C303H	15,3	10	-	15	-	-	-
D340	-	-	15	-	-	10	-
BTA 753	-	-	-	-	15	-	-
AMA	2	1	1	1	1	1	1
PTE	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DMPT	0,3	1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Neoprene AD10	4,14	-	-	-	-	-	-
Chemigum P83	-	-	-	-	-	-	10
Disparlon 6500	-	2	-	3	3	3	3
Total (peso)	100	100	100	100	100	100	100

Foram obtidos os seguintes resultados:

Amostra	19	20	21	22	23	24	25
R _c (MPa) alumínio	7,2	5,5	6,4	7	6,1	6,2	3,2
AR (%)	132,8	103,5	180,2	291	210,3	199,8	130,3
MY (MPa)	108,1	54,3	111,6	102,3	78,9	116,9	35,5
Espessura (mm)	15-20	12-16	20-25	20-25	20-25	20-25	10-15

Esses resultados mostram que o uso de um NBR não é tão eficaz

5 quanto às partículas (d) usadas de acordo com a presente invenção.

O conjunto desses resultados mostra que a mistura dos elementos (a), (b), (c), (d) permite obter um adesivo que apresenta uma reologia importante mantendo um bom alongamento à ruptura.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO PARA ADESIVO ESTRUTURAL, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) pelo menos um monômero éster metacrilato;

5 (b) pelo menos um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e pelo menos um segundo monômero;

(c) pelo menos um elastômero escolhido de tal modo que seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand seja compatível com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos copolímeros em bloco utilizados;

10 (d) partículas formadas de uma superfície termoplástica e de um núcleo elastomérico.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido segundo monômero do copolímero em bloco elastomérico (b) é escolhido entre isopreno, butadieno e etileno.

15 3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o referido copolímero em bloco elastomérico é escolhido entre os copolímeros estireno - isopreno - estireno (SIS), estireno – butadieno – estireno (SBS), estireno – isopreno – butadieno – estireno (SIBS), e suas misturas.

20 4. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que compreende entre 5 e 30% em peso do referido copolímero em bloco elastomérico (b), ou da mistura de copolímeros em bloco elastoméricos (b).

25 ~~5. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a~~
4, caracterizada pelo fato de que o referido elastômero (c) é escolhido entre o polibutadieno funcional ou não, o poli-isopreno, e as misturas desses elementos.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a

5, caracterizada pelo fato de que compreende entre 4 e 20% em peso do referido elastômero (c).

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que as referidas partículas (d) são escolhidas entre as partículas acrilonitrila-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrila-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrila e as misturas dessas partículas.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende entre 2 e 20% em peso das referidas partículas (d).

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um monômero éster acrilato no qual a parte álcool apresenta pelo menos uma cadeia linear de pelo menos 6 átomos de carbono (e).

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o referido monômero éster acrilato (e) é um monômero metacrilato ou acrilato.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizada pelo fato de que contém uma mistura de dois monômeros acrilato (e).

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 9 a 11, caracterizada pelo fato de que compreende menos de 10% em peso de monômero acrilato (e).

~~13. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que contém adicionalmente policloropreno.~~

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que contém adicionalmente pelo menos um composto adicional escolhido entre um acelerador de polimerização, um agente

de reologia, um promotor de adesão, um monômero ácido.

15. USO COMBINADO DE UM COPOLÍMERO EM BLOCO ELASTOMÉRICO, caracterizado pelo fato de ser escolhido entre um copolímero em bloco que contém estireno e isopreno, um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e um segundo monômero, de um elastômero líquido funcional escolhido de tal forma que seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand seja compatível com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand do referido copolímero em bloco elastomérico e de partículas poliméricas elastoméricas, para a preparação de uma composição utilizável como adesivo estrutural que apresenta um alongamento à ruptura superior ou igual a 80% e uma reologia que permite aplicar uma espessura de pelo menos 3 a 5 mm da referida composição sobre uma superfície vertical sem que ela escorra sob o efeito da gravidade.

16. USO DE UMA COMPOSIÇÃO, conforme descrita em uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de ser para permitir a adesão de um material sobre outro material.

RESUMO**“COMPOSIÇÃO PARA ADESIVO ESTRUTURAL, USO COMBINADO DE UM
COPOLÍMERO EM BLOCO ELASTOMÉRICO E USO DE UMA
COMPOSIÇÃO”**

5 A presente invenção refere-se a uma composição para adesivo estrutural acrílico que contém uma mistura de copolímeros em bloco, de elastômero, e de partículas poliméricas elastoméricas.