



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

(11) PI 1014931-7 B1



(22) Data do Depósito: 31/03/2010

(45) Data de Concessão: 27/08/2019

(54) Título: MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE COMPONENTES HÍBRIDOS E COMPONENTE HÍBRIDO

(51) Int.Cl.: B32B 7/12; B32B 15/08; B32B 15/085; C09J 5/06; C08J 5/12; (...).

(30) Prioridade Unionista: 17/06/2009 DE 10 2009 026 988.6; 27/05/2009 DE 10 2009 026 493.0.

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH.

(72) Inventor(es): ANDREAS PAWLIK; MARTIN RISTHAUS; JOCHEN FRITZ.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010054270 de 31/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/136241 de 02/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/11/2011

(57) Resumo: MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE COMPONENTES HÍBRIDOS E COMPONENTE HÍBRIDO A presente invenção refere-se à utilização de substâncias adesivas fusíveis reativas a base de copoliamida que contém adicionalmente isocianato e epóxido assim como uma poliolefina funcionalizada em componentes híbridos. Esses componentes híbridos podem ser utilizados por exemplo na construção de automóveis e na construção de aeronaves.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE COMPONENTES HÍBRIDOS E COMPONENTE HÍBRIDO"**.

A presente invenção refere-se à utilização de substâncias adesivas fusíveis reativas em componentes estruturais. Componentes estruturais são componentes com exigências de visibilidade secundárias, que são empregadas na construção automotiva assim como na construção de aeronaves na área de peças de sustentação assim como peças absorvedoras de força e se destacam especialmente pelo fato de elas apresentarem reforços locais que conferem ao componente propriedades mecânicas especiais. Ressaltamos especialmente o aumento da resistência à torsão no caso de redução de peso adicional em comparação com componentes até então utilizados.

Os componentes híbridos descritos nesse pedido de patente de invenção destacam-se principalmente pelo fato de eles serem compostos de uma união feita de metais com polímeros. Neste caso, é inserido em um componente metálico uma estrutura polimérica pelo método de moldagem por injeção, que confere ao componente a resistência à torsão e colisão em caso de peso relativamente menor adicionalmente.

O ponto fraco desses componentes híbridos descritos até então era a união do polímero ao material metálico. Neste caso, através do encolhimento de material e de diferentes coeficientes de dilatação dos diferentes materiais ocorre uma delaminação dos componentes, o que acarreta uma deterioração das propriedades mecânicas. Atualmente são produzidos componentes híbridos estruturantes de forma que em um material metálico seja injetado um material polimérico por meio da técnica de moldagem por injeção. O problema dessa união de material reside na passagem entre o polímero e o material, já que os materiais apresentam diferentes propriedades mecânicas, que fazem com que a resistência da união por exemplo seja negativamente afetada pela contração do polímero e consequentemente a resistência à torsão do componente é também negativamente afetada.

No documento patentário EP1808468 da Evonik Degussa GmbH

é descrita uma união bem melhor de ambos os componentes, através do revestimento prévio do componente metálico com substâncias adesivas fusíveis estruturantes a base de laurilactamo e uma resistência à corrosão melhorada dos componentes híbridos. Esse efeito pode ser ainda mais melhorado se forem adicionados à substância adesiva fusível empregada isocianatos blocados adicionais, que atuam de forma estruturante no peso molecular tais como epóxidos, que atuam de forma reticulante e como melhoradores de aderência. O estabelecimento de peso molecular é exigido pela Pintura Catódica por Imersão (KTL) necessária por motivos de proteção contra corrosão do componente, uma vez que o tempo de permanência superior a 25 minutos gera após a pintura por imersão acima de 150°C a resistência à adesão e resistência à coesão aumentadas necessárias a esse componente. Substâncias adesivas fusíveis puramente termoplásticas seriam já termicamente decompostas com as cargas de temperatura citadas e consequentemente afetariam negativamente as propriedades mecânicas do componente. A substância adesiva fusível descrita em geral mostra afinidades excelentes em relação a materiais metálicos e é empregada nos componentes híbridos como promotor de adesão entre o metal e o polímero.

Segundo o documento patentário EP1808468 a resistência à corrosão também é melhorada através da substância adesiva fusível reativa utilizada, em que as diferenças de contração entre o material metálico e a massa de moldagem por injeção são compensadas e desse modo evitada uma formação de fissura propensa a corrosão.

O sistema de primer descrito no documento patentário EP1808468 atua especialmente no caso de massas polares de moldagem por injeção tais como poliamida 6 ou 66. No caso de massas de moldagem por injeção não polares cada vez mais presentes como por exemplo polipropileno reforçado com fibra de vidro longa, espera-se aderência insuficiente em função da diferença de polaridade. Além disso, no caso de componentes híbridos não se realiza um tratamento KTL com massas de moldagem por injeção não polares, razão pela qual está ausente a elevada resistência à coesão e adesão que pode ser obtida pelas condições de KTL. Por isso, a

tarefa reside no desenvolvimento de um sistema de promotor de adesão que ofereça boa aderência a massas de moldagem por injeção de poliolefina inclusive sem tratamento KTL (superior a 25 minutos após pintura por imersão acima de 150°C).

5 Verificou-se então de forma surpreendente, de acordo com as reivindicações que através da adição de poliolefinas funcionalizadas às substâncias adesivas reativas descritas no documento patentário EP1808468 a base de copoliamida, que contém adicionalmente isocianato e epoxi, esta tarefa é cumprida.

10 Para tanto mistura-se aos sistemas de mistura em pó descritos no documento patentário EP1808468 a base de uma copoliamida que contém laurilactamo com uma porcentagem de 2,5 a 15%, preferivelmente 4 a 6%, de um isocianato bloqueado assim como 2,5 a 10%, preferivelmente 4 a 7,5%, especialmente preferivelmente 4 a 6% de um epoxi, adicionalmente 10
15 a 60%, preferivelmente 20 a 50%, de um pó de poliolefina funcionalizado. A princípio, podem ser utilizadas as misturas em pó descritas inclusive em formulações de laca.

 A poliolefina funcionalizada é no caso mais simples à base de li-
propileno. Mas também são adequados copolímeros de etileno / C₃- as C₁₂-
20 α-Olefina. Como C₃- a C₁₂-α-Olefina é utilizado por exemplo propeno, 1-
buteno, 1-penteno 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno ou 1-dodeceno. Além dis-
so, os copolímeros de etileno / C₃- a C₁₂-α-Olefina também podem conter no
máximo até 10 % em peso de olefinadieno como por exemplo etilideno nor-
borneno ou 1,4-hexadieno. Como funcionalização servem preferivelmente
25 grupamentos anidrido de ácido, que são aplicados de forma conhecida atra-
vés de reações térmicas ou radicálicas do polímero de cadeia principal com
um anidrido de ácido dicarboxílico insaturado ou de um ácido dicarboxílico
insaturado. Reagentes adequados são por exemplo anidrido de ácido malei-
co ou anidrido de ácido itacônico. Desse modo são enxertados 0,1 a 4 % em
30 peso, o que pode ser feito também juntamente com um outro monômero
como por exemplo estireno.

 O uso de poliolefinas enxertadas com ácido maleico é ampla-

mente propagado para aplicações industriais, especialmente para modificações resilientes ou como promotores de compatibilidade em misturas e sistemas mecanicamente reforçados (polímero, 2001, 42, 3649-3655 e literatura citada). Fonte citada descreve por exemplo também a fabricação de poliolefinas funcionalizadas desse tipo.

Um representante típico de poliolefina funcionalizada representa a Admer QB 520 E (Mitsui Chemicals) a base de polipropileno, enxertada com anidrido de ácido. A princípio, podem ser utilizados também polipropilenos mais facilmente fluentes enxertado com ácido maléico produzidos pela Fa. Kometra (por exemplo, SCONA TPPP 8012).

Uma outra possibilidade de funcionalização reside na mistura fusível de poliolefinas não funcionalizadas com promotores de compatibilidade reativos, que contém grupamentos epoxi ou anidrido de ácido carboxílico. Exemplos típicos representam copolimerizados compostos de etileno, um ou vários monômeros acrílicos não reativos com anidrido de ácido maleico ou glicidilmetacrilato.

O componente de poliolefina modificado é preferivelmente utilizado na forma triturada na mistura em pó de adesivo fusível reativa. A princípio, também é possível, misturar o componente de copoliâmida com a poliolefina funcionalizada em seguida triturar, e amalgamar com pó de epóxido e isocianato.

O método de aplicação destaca-se pelo fato de um perfil metálico ser revestido primeiramente com uma substância adesiva fusível de copoliâmida contigualmente ou parcialmente por meio de pistola pulverizadora eletroestática ou através de um sistema de pintura adequado e em seguida ser aquecido em aproximadamente 150°C por um período de 120 a 300 segundos, preferivelmente aproximadamente 150 segundos, para fundir a substância adesiva. Como etapa subsequente é injetada uma estrutura polimérica por meio da tecnologia de moldagem por injeção.

Os componentes híbridos de acordo com a invenção são empregados na construção de automóveis, na indústria aeronáutica, na construção de vias férreas etc, com aplicação típica na área de de Front-Ends

(pára-choques) ou quadros de telhado.

Exemplo

Um exemplo típico de uma mistura em pó é composto da seguinte forma:

- 5 •45% VESTAMELT X1027
- 7,5% VESTAGON BF 1320
- 7,5% Araldit GT7004
- 40% Admer QB 520 E

10 As substâncias de aplicação foram trituradas a frio na primeira etapa respectivamente em moinho de pinos Alpine, fracionadas com auxílio de uma peneira a jato de ar Sweco (faixa de grão de até 80 μm) e amalgamado por meio de um misturador rápido Diosna.

15 Por meio de pistola pulverizadora eletroestática foram revestidas em seguida chapas finas em perfilado em U com a mistura em pó reativa e tratadas por 150 segundos a 150°C.

As peças metálicas devem ser desengorduradas antes do revestimento para apresentar superfícies uniformes e minimizar uma dispersão nos valores de adesão. Além disso é vantajoso um pré-aquecimento das peças metálicas em 60 a 80°C para a molhagem.

20 Finalmente, a fabricação de componentes híbridos foi feita em uma máquina de moldagem por injeção da KrausMaffei (modelo LM125-390-160CZ), sendo que Stamax 30YM240 (PP-LGF30 da Fa. Sabic) foi injetado como componente plástico. A título de comparação foram fabricadas também peças híbridas com chapas finas não revestidas.

25 Nos componentes híbridos obtidos foram feitos testes de torsão (meio de teste: cilindro rotativo Fa. Schenck, modelo PD1F, número de fabricação 1PKT2920 com sensor de torque modelo PM1DF, $M_{\text{max}} = 1\text{kNm}$, potenciômetro de ângulo modelo PDF, Mat.-Nr.:P202039.01, ângulo de medição nominal 100°, sistema eletrônico Fa. Schenck modelo S59). Neste caso, 30 foi feito um esforço com uma velocidade angular de 1.5°/s até um ângulo de torção máximo de aproximadamente 90°. A rigidez representada foi apurada através de uma regressão linear dos momentos/ valores característicos de

ângulo de torsão entre 5 Nm e 50 Nm. A comparação subsequente mostra a extraordinária melhora das propriedades mecânicas mostra pelo uso do sistema de primer, de acordo com a invenção (respectivamente 3 corpos de amostra foram empregados):

5

Componente híbrido não revestido:

Designação da amostra	Momento max. [Nm]	Ângulo de rotação para $M_{\max}$ [°]	Rigidez entre 5-25Nm [Nm/°]
1	70,1	21,7	6,1*
2	74,7	21,8	6,6*
3	69,0	21,2	4,5*

Componente híbrido revestido:

Designação da amostra	Momento max. [Nm]	Ângulo de rotação para $M_{\max}$ [°]	Rigidez entre 5-50Nm [Nm/°]
4	87,4	12,5	13,7
5	81,6	13,9	11,8
6	85,8	19,0	13,9

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a fabricação de componentes híbridos, compostos de metais e polímeros, caracterizado pelo fato de os metais serem unidos aos polímeros através de substâncias adesivas fusíveis a base de copoli-
5 liamida, que contém adicionalmente isocianato e epoxido assim como uma poliolefina funcionalizada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de ser utilizada uma copoli-
liamida a base de laurilactamo.

3. Método, de acordo com uma das reivindicações anteriores,
10 caracterizado pelo fato de a substância adesiva fusível conter 2,5 a 15 % de isocianato bloqueado e 2,5 a 10 % de epóxido.

4. Método, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de a substância adesiva fusível conter 10 a 60 % de uma poliolefina funcionalizada.

15 5. Método, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de ser utilizada uma poliolefina funcionalizada a base de polipropileno, etileno assim como copolímeros de C₃- a C₁₂- α -Olefina.

6. Método, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de serem utilizados para a funcionalização da poliole-
20 fina grupamentos anidrido de ácido.

7. Método, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de o metal ser contiguamente revestido com substância adesiva fusível ou parcialmente por meio de pistola pulverizadora eletroestática ou através de sistemas de pintura apropriados e aquecido a
25 150°C entre 120 a 300 segundos.

8. Componente híbrido, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser para a aplicação na construção de automóveis ou construção de aeronaves.