



**INPI**  
Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
**MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS**  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## **CARTA PATENTE Nº PI 0720842-1**

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 0720842-1

**(22) Data do Depósito:** 21/12/2007

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 03/07/2008

**(51) Classificação Internacional:** B62D 29/00.

**(30) Prioridade Unionista:** EP 06 127083.1 de 22/12/2006.

**(54) Título:** SISTEMA DE REFORÇO E MÉTODO PARA O REFORÇO DE UMA CAVIDADE DE UM ELEMENTO ESTRUTURAL

**(73) Titular:** SIKA TECHNOLOGY AG. Endereço: Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar, SUIÇA(CH)

**(72) Inventor:** NORMAN BLANK; JÜRGEN FINTER; VINCENT BELPAIRE.

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 04/12/2018, observadas as condições legais

**Expedida em:** 04/12/2018

Assinado digitalmente por:  
**Liane Elizabeth Caldeira Lage**  
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMA DE REFORÇO E MÉTODO PARA O REFORÇO DE UMA CAVIDADE DE UM ELEMENTO ESTRUTURAL**".

A presente invenção refere-se a um sistema de reforço para re-  
5 forçar uma cavidade de um elemento estrutural, de acordo com o conceito geral da primeira reivindicação.

A invenção também refere-se a um método para reforçar uma cavidade de um elemento estrutural, de acordo com o conceito geral da reivindicação independente do método.

10 ESTADO DA TÉCNICA

Muitas vezes elementos estruturais apresentam cavidades, especialmente para possibilitar construções de peso leve. Essas cavidades porém provocam diversos problemas. Dependendo do tipo da cavidade esta precisa ser vedada a fim de impedir a entrada de umidade e sujeira que po-  
15 dem acarretar a corrosão dos elementos estruturais. Muitas vezes também é desejável reforçar substancialmente as cavidades e, portanto, o elemento estrutural, porém manter o peso leve. Também é necessário frequentemente estabilizar as cavidades e, conseqüentemente, os elementos estruturais a fim de reduzir ruídos, que poderiam ser transmitidos à cavidade ao longo ou  
20 através desta. Muitas dessas cavidades apresentam um formato irregular ou uma dimensão estreita, o que dificulta vedá-la corretamente, reforçá-la e amortecê-la.

Principalmente para melhorar o comportamento mecânico de estruturas do veículo, doravante também chamada de carroceria, como por  
25 exemplo o desempenho em caso de batida, a rigidez, um amortecimento de vibração melhorado, etc, é conhecido montar estruturas de reforço na estrutura do veículo. Essas estruturas de reforço locais são feitas, por exemplo, de metal, tais como alumínio ou aço, plástico, espumas estruturais ou combinações desses materiais. Essas estruturas de reforço são posicionadas na  
30 estrutura do veículo e conectadas a ela. Estruturas de reforço metálicas podem, por exemplo, ser conectadas a estrutura do veículo por meio de soldadura, porém isso nem sempre é possível e nem sempre possibilita um refor-

ço de boa qualidade. A conexão também por meio de uma espuma estrutural nem sempre dá os resultados desejados. Por um lado, isso ocorre porque a camada de espuma estrutural é relativamente espessa, e por outro, em virtude das propriedades mecânicas medianas dessas espumas estruturais, especialmente devido à resistência ao cisalhamento, à aderência e ao comportamento insatisfatório sob elevadas temperaturas.

#### ILUSTRAÇÃO DA INVENÇÃO

A invenção tem como tarefa, evitar em um sistema de reforço do tipo inicialmente mencionado, as desvantagens do estado da técnica é criar um sistema de reforço melhorado.

De acordo com a invenção, isso é possível através das características da primeira reivindicação.

O cerne da invenção é portanto, que o elemento de suporte apresenta canais, que na cavidade entre o elemento de suporte e o elemento estrutural esta disposta uma substância adesiva e que a substância adesiva possa ser aplicada por meio dos canais na cavidade entre o elemento de suporte e o elemento estrutural.

As vantagens da invenção são, entre outras, que a substância adesiva posteriormente injetada possa ser adaptada às condições desejadas durante o processo de fabricação do elemento estrutural. Um sistema de reforço desse tipo apresenta, por essa razão, propriedade smuito melhores do que sistemas em vigência com materiais espumáveis. Assim sendo, as propriedades mecânicas desejadas podem, por exemplo, ser selecionadas seletivamente o que é possível sob certas condições apenas no caso de materiais espumáveis. As propriedades também sob elevadas temperaturas podem ser muito melhores com uma substância adesiva injetada posteriormente. Além disso, não existem problemas de envelhecimento, perda das propriedades durante o transporte, armazenagem ou montagem. Além disso, o sistema aqui mostrado é muito apropriado para soluções de reparo, que apresentam adicionalmente as mesmas propriedades, como as das peças originalmente instaladas. No caso de uma peça de suporte existente é possível também aplicar posteriormente substância adesiva, de forma que pe-

ças, que eventualmente não estão corretamente pressas, possam ser refixadas.

Outros arranjos vantajosos da invenção constam das reivindicações dependentes.

## 5 BREVE RELATÓRIO DA INVENÇÃO

A seguir serão mais detalhadamente esclarecidos por meio dos desenhos exemplos de concretização da invenção. Elementos idênticos ou de mesma ação serão assinalados nas diferentes figuras com o mesmo sinal de referência. O sentido de fluxo dos meios aparece indicado por meio de setas, onde:

A figura 1 mostra um corte transversal através de um elemento de reforço de acordo com o estado da técnica,

A figura 2 A mostra um corte transversal através de um elemento de reforço, de acordo com a invenção,

15 A figura 2 B mostra um corte transversal através de um outro elemento de reforço, de acordo com a invenção,

A figura 2 C mostra um corte transversal através de um outro elemento de reforço, de acordo com a invenção,

20 A figura 3 A mostra uma vista de cima sobre um elemento de reforço, de acordo com a invenção,

A figura 3 B mostra uma vista de cima sobre o elemento de reforço, de acordo com a invenção, a partir da figura 3ª com ilustração dos canais internos;

25 A figura 4 mostra uma vista de cima sobre um outro elemento de reforço, de acordo com a invenção;

A figura 5 mostra uma ilustração esquemática do processo de preenchimento com substância adesiva.

Agora serão mostrados os elementos essenciais para uma compreensão direta da invenção.

## 30 VIA PARA CONCRETIZAÇÃO DA INVENÇÃO

Na figura 1 aparece ilustrado um elemento de reforço conhecido 20. Este fica alojado em uma cavidade de uma carroceria 21 de um veículo

automotor, neste caso, trata-se de uma coluna da carroceria. Naturalmente, que um elemento de reforço desse tipo poder estar alojado em qualquer cavidade da carroceria. O elemento de reforço 20 compreende uma peça de suporte 22 e uma peça 23 feita de um material espumável. Materiais espumáveis desse tipo espumam preferivelmente sob interferência de calor. Um material preferivelmente espumável termicamente é, por exemplo, comercializado sob as marcas SikaBaffle® 240, ou 250 ou 255, e está descrito nas patentes americanas 5,666,133 e 5,373,027, cuja descrição está aqui incluída. Alternativamente, o material termicamente expansível também pode possuir propriedades de reforço, tal material é comercializado, por exemplo, sob a marca SikaReinforcer® 941, e está descrito no documento de patente americana 6,387, 470, cuja descrição está aqui incluída. Naturalmente que também podem ser empregados outros materiais espumáveis, estes podem ser ativados através de fontes externas de calor ou fontes internas de calor, por exemplo, através de uma reação exotérmica. O elemento de reforço 20 é fixado dentro da cavidade da carroceria, convencionalmente por meio de um elemento de fixação, ele porém pode ser fixado também de outra forma. A peça de suporte 22 é normalmente feita de poliamida, mas também pode ser feita de outros materiais ou componentes de material, especialmente de metal.

O material espumável apresenta, no estado não espumado, uma densidade 24 e uma distância 25 em relação à carroceria. Esta distância 25 é necessária para poder revestir a carroceria no banho de imersão e para ter uma tolerância para a instalação da peça de reforço 20. Após a espumagem, o material espumado preenche toda a cavidade e então passa a apresentar uma densidade 26, que corresponde à densidade 24 do material não espumado mais a distância 25 em relação à carroceria, a densidade 26 é normalmente de 6 a 10 mm aproximadamente. Esta densidade 26 relativamente grande e a espuma estrutural resultam nas desvantagens dos sistemas até então empregados.

Nas figuras 2 A, 2 B e 2C, aparecem ilustrados elementos de reforço 1, de acordo com a invenção. Cada elemento de reforço 1 compre-

ende uma peça de suporte 2. A distância 3 entre a peça de suporte 2 e a carroceria 21 é neste caso bem menor em comparação com a distância 26 da figura 1. A distância 3 pode ser reduzida à distância que é necessária para poder revestir a carroceria no banho de imersão e para ter a tolerância para a instalação da peça de reforço 1, são normalmente de 3 a 5 mm aproximadamente. Como podem ser dispostos canais através da peça de suporte para o revestimento no banho de imersão, a distância 3 pode ser reduzida ainda mais para a tolerância necessária para montagem, aumentada em 1 a 2 mm a mais, necessária para o material ligante, de forma que a distância total possa ser reduzida para aproximadamente 2 a 4 mm.

A peça de suporte 2 é unida então à carroceria através de uma substância adesiva 4. Esta substância adesiva 4 é injetada após a instalação da peça de suporte 2, sendo que a peça de suporte pode apresentar canais internos especiais 5, por exemplo, de formato tubular, ou canais externos 6, ou uma combinação, não ilustrada, de canais internos e externos. A substância adesiva posteriormente injetada pode ser adaptada às condições desejadas e apresenta, por essa razão, propriedades muito melhores, do que os materiais espumáveis até então utilizados. Assim sendo, as propriedades mecânicas desejadas, por exemplo, podem ser seletivamente selecionadas o que só é possível no caso dos materiais espumáveis sob certas condições. Também as propriedades sob elevadas temperaturas podem ser muito melhor ajustadas com uma substância adesiva posteriormente injetada. Além disso, não existem problemas de envelhecimento, perda das propriedades durante o transporte, armazenagem ou durante a instalação. Além disso, o sistema aqui mostrado, é muito apropriado para soluções de reparo, que apresentam adicionalmente as mesmas propriedades como as das peças originalmente instaladas. No caso de uma peça de suporte existente, é possível ainda aplicar posteriormente também uma substância adesiva, de forma que peças que não estavam corretamente presas, possam ser novamente fixadas.

A peça de suporte pode ser feita de qualquer material, por exemplo de um material plástico tais como espuma de poliuretano, que pode

ser reforçada com fibras ou esferas, poliamida, etc, ou metal tais como alumínio, alumínio espumado, aço, etc, ou de uma combinação desses materiais.

Para a substância adesiva de reação podem ser empregados os mais diferentes sistemas. Um ponto essencial, neste caso, da invenção é porém o fato de a substância adesiva reativa poder ser selecionada de acordo com as temperaturas que continuam ocorrendo durante o processo, de forma que seja feito um endurecimento suficientemente rápido em relação às propriedades mecânicas selecionadas. Se a peça, por exemplo, passar por um forno normal para secagem de pintura a temperaturas de 165 – 180° C por aproximadamente 30 minutos, então poderão ser utilizados adesivos estruturais 1K convencionais à base de epóxi. No caso de temperaturas de endurecimento mais baixas, são utilizados preferivelmente sistemas bicomponentes. Neste caso, podem ser selecionadas as substâncias adesivas de acordo com a invenção, que correspondem exatamente as condições desejadas pelo fabricante. Se o fabricante instalar, por exemplo, as peças de reforço sob temperatura ambiente, não haverá nenhum problema. O tipo da substância adesiva também pode ser adaptado as condições de fabricação alteradas no local sem alteração da peça de suporte. Se, por exemplo, então a peça de reforço for instalada sob temperaturas mais elevadas a fim de simplificar por exemplo o processo de fabricação, será simplesmente utilizada uma substância adesiva que endureça sob a temperatura correspondente.

Na tabela 1 são confrontados dados típicos de uma espuma empregada de forma convencional com uma substância adesiva empregada de acordo com a invenção. Esses dados representam apenas faixas preferidas e podem naturalmente ser empregadas substâncias adesivas com outras propriedades. As substâncias adesivas a serem empregadas de acordo com a invenção podem naturalmente também ser preenchidas, por exemplo, com materiais de reforço tais como fibras. Para evitar encolhimentos e tensões durante o endurecimento a substância adesiva, de acordo com a invenção, apresenta preferivelmente um volume-expansão de 0 a 10%, especialmente de 0 a 5%.

Tabela 1

|                              | Espuma convencional | Substância adesiva de acordo com a invenção |
|------------------------------|---------------------|---------------------------------------------|
| Expansão                     | 40% - 200 %         | 0 - 5%                                      |
| Módulo de compressão         | 200 - 750 MPa       | 1000-4000 MPa                               |
| Tensão max. de compressão    | 5-20MPa             | -                                           |
| Módulo de tração             | 400-1500 MPa        | 1000-4000 MPa                               |
| Esforço max. de tração       | 2-10Mpa             | 20 - 50 MPa                                 |
| Esforço max. de cisalhamento | 2-8 Mpa             | 15-30 MPa                                   |

A seguir serão mostradas substâncias ativas que podem ser empregadas para a invenção. Naturalmente, também podem ser empregadas outras substâncias ativas, caso elas apresentem as propriedades exigidas.

#### Exemplos de substâncias reativas: sistemas monocomponente

No caso de uma substância adesiva de reação monocomponente que pode ser empregada de acordo com a invenção, trata-se de uma composição polimérica estável a armazenagem, que é caracterizada pelo fato de ela conter pelo menos uma resina A que envolve polirreações, pelo menos um endurecedor B bloqueado, pelo menos um aditivo D, assim como opcionalmente outros componentes, sendo que está presente preferivelmente pelo menos um dos componentes A ou B na forma bloqueada.

Em uma primeira forma de concretização, a substância adesiva de reação monocomponente é uma composição à base de poliuretano. Esta é caracterizada pelo fato de ela conter como resina A que envolve polirreações um polímero de poliuretano contendo grupos isocianato livres ou bloqueados. Através do termo "polímero" é assinalado, no presente documento, por um lado, um coletivo de macromoléculas quimicamente uniformes, mas que se diferenciam com relação ao grau de polimerização, massa molar e comprimento de cadeia, que foi fabricado através de uma polirreação (polimerização, poliadição, policondensação. Por outro lado, o termo "polímero" neste documento também abrange derivados de um tal coletivo de macro-

moléculas a partir de polirreações, compostos, portanto, que foram obtidos através de reações tais como por exemplo adições ou substituições, de grupos funcionais de macromoléculas predeterminadas e que podem ser quimicamente uniformes ou quimicamente não uniformes.

5                   Através do termo "composição polimérica" é designado no presente documento uma mistura homogênea ou heterogênea de substâncias que é composta de um ou vários polímeros ou contém polímeros em grande parte.

10                   O termo "poliuretano" compreende, no presente documento, todos os polímeros que são feitos de acordo com o método di-isocianato-poliadição. Isso inclui também aqueles polímeros que são praticamente ou totalmente livres de grupos uretano, tais como polieter-poliuretano, poliéster-poliuretano, polieter-poliureia, poliureia, poliéster-poliureia, poli-isocianatos, policarbodima, etc.

15                   O prefixo "poli" em nomes de substância tais como "poliol", "poli-isocianato", ou "poliamida" apresenta, refere-se no presente documento ao fato de a respectiva substância conter mais do que um dos grupos por molécula, funcionais presentes em sua designação.

20                   O polímero de poliuretano contendo grupos isocianato é feito através da reação de pelo menos um poliol, pelo menos de um poli-isocianato. Essa reação pode ser feita pelo fato do poliol e o poli-isocianato serem colocados em reação através de métodos convencionais, como por exemplo sob temperaturas de 50°C a 100°C, opcionalmente sob uso de catalisadores adequados, sendo que o poli-isocianato é dosado, de forma que  
25                   seus grupos isocianato estejam presentes no excesso estequiométrico com relação aos grupos hidroxila do poliol. O excesso de poli-isocianato é selecionado de forma que no polímero de poliuretano resultante após a reação de todos os grupos hidroxila do poliol, por exemplo, permaneça um teor de grupos isocianato livres de 0,1 a 15% em peso, preferivelmente 0,5 a 5% em  
30                   peso, com relação ao polímero de poliuretano total. Opcionalmente, o polímero de poliuretano pode ser feito sob uso de plastificantes, sendo que os plastificantes utilizados não contém grupos reativo em relação a isocianatos.

Como polióis para a fabricação de um polímero de poliuretano contendo grupos isocianato, podem ser empregados os seguintes polióis disponíveis comercialmente ou misturas deles:

- Polioxialquilenopolióis, também chamados de Polieterpolióis, que são produtos de polimerização de etilenóxido, 1,2-propilenóxido, 1,2- ou 2,3-butilenóxido, tetra-hidrofurano ou misturas deles, eventualmente polimerizados com auxílio de uma molécula de partida com dois ou vários átomos de hidrogênio, como por exemplo água, amoníaco ou compostos com vários grupos OH ou NH, tais como por exemplo 1,2-etandiol, 1,2- e 1,3-propandiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, os dipropilenoglicóis e tripropilenoglicóis isômeros, os butandióis, pentandióis, hexanodíole, heptanodióis, octanodióis, nonandióis, decandióis, undecandióis, 1,3- e 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidratado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, anilina, assim como misturas dos compostos acima referidos. Podem ser utilizados tanto polioxialquilenopolióis, que apresentam um baixo grau de insaturação (medido de acordo com ASTM D-2849-69 e indicado em insaturação miliequivalente por grama polioli (mEq/g)), fabricados, por exemplo, com auxílio dos assim chamados catalisadores complexos de cianeto bimetálico (catalisadores DMC), como também polioxialquilenopolióis com um grau de insaturação elevado, fabricados por exemplo com auxílio de catalisadores aniônicos, tais como NaOH, KOH ou alcalialco-olatos. São especialmente apropriados polioxialquilenodióis ou polioxialquilenotrióis, especialmente polioxipropilenodióis ou polioxipropilenotrióis. São especialmente apropriados polioxialquilenodióis ou polioxialquilenotrióis com um grau de insaturação inferior a 0.02 mEq/g e com um peso molecular na faixa de 1'000 a 30'000 g/mol, assim como polioxipropilenodióis e -trióis com um peso molecular de 400 a 8'000 g/mol. Entende-se por "peso molecular" ou "peso molar" no presente documento, stets das sempre o peso molecular numérico médio  $M_n$ .

Também são especialmente adequados os assim chamados "EO-endcapped" (óxido de etileno-endcapped) polioxipropilenodióis ou -trióis. Por último, são polioxipropilenopolioxietilenopolióis especiais, que são

obtidos por exemplo pelo fato de serem alcoxilados polioxipropilenopolióis puros após término da poli-propoxilação com óxido de etileno e desse modo apresentarem grupos hidroxila.

- polieterpolióis estireno-acrilnitrila-enxertados, tais como por exemplo os fornecidos pela Bayersob o nome Lupranol.

- poliesterpolióis, fabricados por exemplo a partir de alcoóis bi- a trivalentes, como por exemplo 1,2-etandiol, dietilenoglicol, 1,2-propandiol, dipropilenoglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano ou misturas dos alcoóis acima referidos com ácidos dicarboxílicos orgânicos ou seus anidridos ou éster como por exemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e ácido hexahidroftálico ou misturas dos ácidos acima referidos, assim como poliesterpolióis de lactonas, como por exemplo,  $\epsilon$ -Caprolactona.

- policarbonatopolióis, tal como são acessíveis através de reação, como por exemplo dos alcoóis – utilizados para a preparação dos poliesterpolióis - com dialquilcarbonatos, diarilcarbonatos ou fosgênio.

- poliacrilato- e polimetacrilatopolióis.

- Polibutadienopolióis poli-hidróxi-terminados, como aqueles por exemplo, que são feitos por polimerização de 1,3-butadieno e alil álcool.

- Copolímero de acrilonitrila/polibutadieno poli-hidróxi-terminado, conforme são feitos por exemplo de epóxidos ou aminoalcoóis copolímeros de acrilonitrila/polibutadieno carboxil-terminados (comercialmente disponível sob o nome de Hycar® CTBN da Hanse Chemie). Esses polióis referidos apresentam um peso molecular médio de 250 a 30,000 g/mol, especialmente de 1,000 a 30,000 g/mol, e uma funcionalidade média OH na faixa de 1,6 a 3.

Adicionalmente a esses polióis referidos podem ser empregados alcoóis bi ou polivalentes como por exemplo 1,2-etandiol, 1,2- e 1,3-propandiol, neopentilglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, os dipropilenoglicóis isômeros e tripropilenoglicóis. os butandióis isômeros. pentandióis. he-

xandióis, heptandióis, octandióis, nonandióis, decandióis, undecandióis, 1,3- e 1,4-ciclo-hexanodimetanol, bisfenol A hidratado, alcoóis graxos dímeros, 1,1,1-trimetiloleto, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, álcool de açúcar e outros alcoóis superiores, produtos de alcoxilação de baixo peso molecular dos alcoóis acima referidos bi ou polivalentes, assim como misturas dos acima referidos alcoóis para a fabricação do polímero de poliuretano. Como poli-isocianato para a fabricação de um polímero de poliuretano contendo grupos isocianatos desse tipo são empregados poli-isocianatos comercialmente disponíveis. Podemos mencionar como exemplos os poli-isocianatos mais conhecidos na química de poliuretano:

2,4- e 2,6-toluilenodi-isocianato (TDI) e quaisquer misturas desses isômeros, 4,4'-difenilmetanodi-isocianato (MDI), os difenilmetanodi-isocianato isoméricos de posição, 1,3- e 1,4-fenilenodi-isocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-di-isocianatobenzol, 1,6-hexametilenodi-isocianato (HDI), 2-metilpentametileno-1,5-di-isocianato, 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilenodi-isocianato (TMDI), 1,12-dodecametilenodi-isocianato, ciclohexano-1,3- e -1,4-di-isocianato e quaisquer misturas desses isômeros, 1-Isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclo-hexano (=Isoforondiolisocianato ou IPDI), perhidro-2,4'- e -4,4'-difenilmetanodi-isocianato (HMDI), 1,4-di-isocianato-2,2,6-trimetilciclo-hexano (TMCDI), m- e p-xililenodi-isocianato (XDI), 1,3-e 1,4-tetrametilxililenodi-isocianato (TMXDI), 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclo-hexano, assim como oligômeros e polímeros dos isocianatos referidos, assim como quaisquer misturas dos isocianatos referidos. São especialmente preferidos MDI, TDI, HDI e IPDI assim como suas misturas. Na maioria das vezes são preferidos MDI e TDI assim como suas misturas.

Em uma forma preferida de concretização o polímero de poliuretano, contendo grupos isocianato, é bloqueado. A bloqueio é feita, neste caso, através da reação do polímero de poliuretano contendo grupos isocianato com um agente de bloqueio. Essa reação é feita, preferivelmente, pelo fato de o polímero de poliuretano contendo grupos isocianato ser misturado na relação estequiométrica com relação ao teor de grupos isocianato com o

agente de blocagem e colocado em reação sob uma temperatura de 20 a 120 °C, até não serem mais verificados praticamente nenhum grupo isocianato livre. Se for o caso, poderá ser empregado um catalisador, por exemplo um composto de bismuto ou de zinco. Exemplos de agentes de blocagem

5 adequados são fenóis tais como fenol, cresol, xilenol, p-etilfenol, o-Isopropilfenol, p-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, timol, p-naftol, p-nitrofenol, p-clorofenol, 2-piridinol; resina à base de hidrocarboneto contendo grupos fenol tais como resina à base de cumaron-indeno, resina de petróleo, resina terpeno; alcoóis tais como metanol, etanol, propanol,

10 isopropanol, butanol, 2-butanol, isobutanol, etilenoglicol, etilenoglicol-metileter (Methyl-Cellosolve®), etilenoglicol-butileter (Butyl-Cellosolve®), etilenoglicol-feniléter (Phenyl-Cellosolve®), dietilenoglicol-monometileter (Methyl-Carbitol®), dietilenoglicol-monobutileter (Butyl-Carbitol®), benzilalcool, furfurilalcool, ciclo-hexanol; compostos de 1,3-dicarbonila, tais como dimetil-

15 malonato, dietilmalonato, dietilmetilmalonato, etilacetoacetato, 2,4-pentandiona; mercaptano, tais como butilmercaptano, hexilmercaptano, dodecilmercaptano, tiofenol, 2-mercaptopiridina; amida de ácido carboxílico tais como acetamida, acetanilida, acetanisida, benzamida; imida de ácido carboxílico tais como succinimida, maleimida; aminas tais como di-isopropilamina,

20 diciclo-hexilamina, N-terc-butil-N-benzilamina, 2,6-dimetilpiperidina, difenilamina, fenilnaftilamina, anilina, 9H-Carbazol; heterociclos de nitrogênio tais como imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, benzimidazol, pirazol, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, benzotriazol; ureias tais como ureia, tioureia, imidazolidin-2-ona; aldoximas tais como formaldoxima, acetaldoxima; cetoxima

25 como metiletilcetoxima, metiliso-propilcetoxima, metilisobutylcetoxima, metilamilcetoxima, di-isopropilcetoxima, ciclo-hexanonoxima; lactama como  $\epsilon$ -caprolactama,  $\delta$ -valerolactama, i-butirolactama,  $\beta$ -propiolactama; imina tais como etilenoimina; N-hidroxisuccinimida; 2-benzoxazolona; 1,3-benzoxazin-2,4-diona; bissulfetos tais como bissulfeto de sódio, bissulfeto de potássio;

30 assim como outros agentes de blocagem, conforme mencionados nos artigos de revisão de D.A. Wieks e Z.W. Wieks, Jr., "Blocked Isocyanates", publicados em in Progress in Organic Coatings 36 (1999), 148-172 e Progress

in Organic Coatings 41 (2001), 1-83. Als São preferidos como agentes de  
 blocagem fenóis, resina à base de hidrocarboneto, alcoóis, oximas, heteroci-  
 clos de nitrogênio, compostos de 1,3-dicarbonila, aminas e lactamas. São  
 especialmente preferidos metiletilcetoxima, metilisobutylcetoxima, pirazol,  
 5 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, benzotriazol, dimetilmalonato, dietilmalonato,  
 di-isopropilamina, diciclo-hexilamina, N-terc-butil-N-benzilamina assim como  
 ε-caprolactama.

A composição de poliuretano contém como endurecedor B um  
 endurecedor, que contém grupos reativos em relação a isocianatos e está  
 10 presente na forma blocada, sendo que a blocagem pode ser de natureza  
 química ou física. Exemplos de endurecedores quimicamente bloqueados são  
 poliaminas ligadas a metais através de uma ligação complexa, nos compos-  
 tos complexos especiais de metilenodianilina (MDA) e cloreto de sódio. Tais  
 compostos complexos são normalmente descritos com a fórmula bruta  
 15  $(MDA)_3NaCl$ . Um tipo adequado pode ser obtido como dispersão em dieti-  
 lhexilftalato sob o nome comercial Caytur®21 da Crompton Chemical. O  
 complexo é decompõe-se durante aquecimento em 80-160 °C com veloci-  
 dade crescente a uma temperatura elevada, sendo liberada metilenodianilina  
 com endurecedor ativo. Exemplos de endurecedores fisicamente bloqueados  
 20 são endurecedores microencapsulados. Para o uso como endurecedor na  
 forma microencapsulada são especialmente indicados alcoóis bi- ou poliva-  
 lentes tais como 1,2-etandiol, 1,2- e 1,3-propandiol, neopentilglicol, dietileno-  
 glicol, trietilenoglicol, os dipropilenoglicóis e tripropilenoglicóis isoméricos, os  
 butandióis, pentandióis, hexandióis, heptandióis, octandióis, nonandióis, de-  
 25 candióis, undecandióis isoméricos, 1,3- e 1,4-ciclo-hexanodimetanol, bisfenol  
 A hidratado, alcoóis graxos diméricos, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-  
 trimetilolpropaa, glicerina, pentaeritrita, alcoóis de açúcar, produtos de alco-  
 xilação de baixo peso molecular dos alcoóis bi- ou polivalentes acima referi-  
 dos; poliéster polióis de cadeia curta tais como bisglicoléster de ácido teref-  
 30 tálico; aminoalcoóis alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos tais como etano-  
 lamina, propanolamina, butanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina,  
 trietanolamina; hidrazidas de ácidos dicarboxílicos; poliaminas alifáticas tais

como etilenodiamina, 1,2- e 1,3-propandiamina, 2-metil-1,2-propandiamina, 2,2-dimetil-1,3-propandiamina, 1,3- e 1,4-butandiamina, 1,3- e 1,5-pentandiamina, 1,6-hexametilenodiamina, 2,2,4- e 2,4,4-tri-metil-hexametilenodiamina e misturas destes, 1,7-heptandiamina, 1,8-octandiamina, 4-aminometil-1,8-octandiamina, 1,9-nonandiamina, 1,10-decandiamina, 1,11-undecandiamina, 1,12-dodecandiamina, metil-bis-(3-amino-propil)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano(DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilenodiamina, diamina de ácido graxo dimérico; poliaminas cicloalifáticas tais como 1,2-, 1,3- e 1,4-diaminociclo-hexana, Bis-(4-aminociclo-hexil)-metano, Bis-(4-amino-3-metilciclo-hexil)-metano, Bis-(4-amino-3-etilciclo-hexil)-metano, Bis-(4-amino-3,5-dimetilciclo-hexil)-metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclo-hexano (= Isoforondiamina ou IPDA), 2- e 4-metil-1,3-diaminociclo-hexano e misturas destes, 1,3- e 1,4-bis-(aminometil)ciclo-hexano, 1-ciclo-hexilamino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis-(aminometil)-biciclo[2.2.1]heptano (NBDA, fabricados pela Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis-(aminometil)-triciclo[5.2.1.0<sup>26</sup>]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclo-hexano (TMCD), 3,9-bis-(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3- e 1,4-xililendiamina; poliamidas alifáticas contendo grupos eter tais como bis-(2-aminoetil)eter, 4,7-dioxadecan-1,10-diamina, 4,9-dioxadodecan-1,12-diamina e oligômeros superiores destes, polioxialquileno-poliaminas com teoricamente dois ou três grupos amino, disponíveis comercialmente por exemplo sob o nome Jeffamine® (fabricado pela Huntsman Chemicals); poliaminas aromáticas tais como metilenodianilina, diamino-difenileter, diaminodifenilsulfona, as fenilenodiaminas isoméricas, amino-difenilamina. São preferidas as poliaminas alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas referidas. O microencapsulamento desses endurecedores também pode ser feito de acordo com um método convencional, como por exemplo por meio de secagem por pulverização, polimerização de superfície-limite, conservação, método de imersão ou centrifugação, método de leito fluidizado, encapsulamento a vácuo, microencapsulamento eletroestático. As microcápsulas assim obtidas apresentam um tamanho de partícula de 0.1 a 100 micrômetros, preferivelmente 0,3 a 50

micrômetros. O tamanho das microcápsulas é medido de forma que elas possam ser por um lado eficazes durante o aquecimento, e por outro obtenha-se após o endurecimento uma homogeneidade ideal e, consequentemente, resistência à coesão do plástico. Além disso, elas não podem exercer uma interferência negativa sobre o material plástico. Como material para o invólucro da cápsula podem ser empregados polímeros, que são insolúveis no endurecedor encapsulado e apresentam um ponto de fusão de 40 a 200°C. Exemplos de polímeros adequados são cera à base de hidrocarboneto, cera à base de polietileno, éster de cera, poliéster, poliamida, poliacrilato, polimetacrilato ou misturas de tais polímeros.

Em uma outra forma de concretização preferida estão presentes na composição à base de poliuretano tanto o polímero de poliuretano contendo grupos isocianato como também o endurecedor na forma bloqueada.

Em uma segunda forma de concretização preferida a substâncias adesiva de reação monocomponente é uma composição de poliuretano feita de poliol e um endurecedor isocianato bloqueado disperso. Esta é caracterizada pelo fato de ela conter como resina **A** em polirreações um poliol ou uma mistura de polióis e como endurecedor contendo grupos isocianato **B** um isocianato encapsulado.

Em uma terceira forma de concretização a substância adesiva de reação monocomponente é uma composição de acrilato. Esta é caracterizada pelo fato de ela como endurecedor **A** em polirreações conter monômero bi- ou polivalente contendo grupos acrílico ou metacrílico, assim como, pelo menos um monômero contendo grupos monofuncionais acrílico ou metacrílico. Exemplos de monômeros contendo grupos acrílico ou metacrílico bi- ou polivalentes são acrilatos e metacrilatos de polieterpoliuretanos alifáticos e polieterpoliuretanos, polieteres, poliésteres, novolacenos, glicóis, fenóis e alcoóis aromáticos e cicloalifáticos, alifáticos bi- ou polivalentes. Exemplos de monômeros contendo grupos acrílico e metacrílico monofuncionais são metilacrilato e metilacrilatometacrilato, etilacrilato e etilacrilatometacrilato, hexilacrilato e hexilacrilatometacrilato, dodecilacrilato e dodecilacrilatometacrilato, tetra-hidrofurfurilacrilato e tetra-hidrofurfurilacrilato metacrilato, assim como

acrilatos contendo grupos hidroxila e metacrilatos, tais como 2-hidroxietilacrilato e 2-hidroxietilacrilatometacrilato e 2-hidroxipropilacrilato e 2-hidroxipropilacrilato metacrilato.

A composição de acrilato contém como endurecedor **B** um iniciador térmico que ativa a polimerização de monômeros de acrilato ou metacrilato, que está presente na forma bloqueada. Exemplos de iniciadores térmicos adequados são diacilperóxidos tais como benzoilperóxido, lauroilperóxido, e decanoilperóxido; peroxidicarbonato tais como dipropilperoxidicarbonato; peroxioxalato tais como di-terc-butilperoxioxalato; hiponitrito tais como di-terc-butilhiponitrito. É preferível benzoilperóxido. O iniciador térmico bloqueado, especialmente benzoilperóxido, está presente na forma microencapsulada. A preparação de peróxidos orgânicos microencapsulados é descrita por exemplo no documento EP 0 730 493 B1.

Em uma quarta forma de concretização a substância adesiva de reação monocomponente é uma composição à base de epóxido. Esta é caracterizada pelo fato de ela conter como resina A em polirreações pelo menos um poliepóxido. Exemplos de poliepóxidos são diglicidil- ou poliglicidiléter de alcoóis aromáticos ou cicloalifáticos, alifáticos polivalentes, polialquilenoglicóis, fenóis tais como bisfenol-A ou de produtos de condensação de fenóis com formaldeído, que são obtidos sob condições ácidas, tais como fenolnovolac e cresolnovolac; poliglicidiléster de ácidos carboxílicos polivalentes; assim como N-glicidil-derivados de amina, amidas e bases de nitrogênio heterocíclicas. Novolacs glicidilizados, hidantoina, aminofenóis, bisfenóis ou diaminas aromáticas são preferidas. Além disso, estão presentes adutos de resinas de epóxido líquidos com cautchus líquidos reativos.

A composição de epóxido contém como endurecedor **B** um endurecedor, que contém grupos reativos em relação a epóxidos e está presente na forma bloqueada ou cristalina em composto dificilmente solúvel em epóxidos. Exemplos de endurecedores adequados são aminas tais como aminas poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas ou aralifáticas, preferivelmente primárias ou secundárias; adutos e produtos de polialcoxilação de poliaminas; polialquilenoglicóis terminados com amino; adutos de monofe-

nóis e polifenóis com poliamida; poliamidas, especialmente aquelas que derivam de poliaminas alifáticas e ácidos graxos dimerizados ou trimerizados; polisulfetos; anilinformaldeídos; fenóis polivalentes; ácidos carboxílicos polivalentes e seus anidridos. Endurecedores preferidos são os assim chamados endurecedores latente tais como diciandiamida, urano, fabricados mediante 5 blocagem de isocianatos com aminas, diurona, imidazóis e combinações desses compostos com diciandiamidas.

A substância adesiva monocomponente contém além disso, pelo menos um aditivo **D**. Como aditivos adequados podem ser empregados por 10 exemplo os seguintes agentes auxiliares e aditivos:

plastificantes, por exemplo éster de ácidos carboxílicos orgânicos ou seus anidridos, ftalatos, como por exemplo dioctilftalato ou diisodecilftalato, adipatos, como por exemplo dioctiladipato, sebacato, ésteres de ácido sulfônico e fosfórico, polibutenos e outros, com compostos que não 15 reagem isocianatos; diluentes reativos e agentes reticulantes, como por exemplo alcoóis monovalentes, poliaminas, polialdiminas, policetiminas ou isocianatos alifáticos, como por exemplo 1,6-hexametilendi-isocianato, 2,2,4-e 2,4,4-trimetil-1,6hexametilendi-isocianato, 1,12-dodecametilendi-isocianato, ciclo-hexan-1,3-e 1,4-di-isocianato e quaisquer misturas desses 20 isômeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclo-hexano (=isoforondi-isocianato ou IPDI), per-hidro-2,4'- e -4,4'-difenilmetandi-isocianato, 1,3- e 1,4-5 tetrametilxililendi-isocianato, isocianuratos desses isocianatos, oligômeros e polímeros desses isocianatos tais como seus adutos com polióis; cargas inorgânicas ou orgânicas, como por exemplo carbonatos de cálcio moídos ou precipitados, que opcionalmente são revestidos 25 com estearatos, especialmente carbonato de cálcio revestido de partículas finas, negros de fumo, caulinos, óxidos de alumínio, ácidos silícicos e pó de PVC ou esferas ocas; fibras, como por exemplo feitas de polietileno; pigmentos; catalisadores para a reação dos grupos isocianato, como por exemplo compostos de organoestanho tais como diacetato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, carboxilato de dioctilestanho, dicloreto de dibutilestanho, 30 diacetil acetonato de dibutilestanho, alquilestanho tioéster, compostos orgâ-

nicos de bismuto ou complexos de bismuto, amins terciárias tais como por exemplo 2,2'-dimorfolinodietileter; polialdimina, policetimina ou polioxazolidina; catalisadores da hidrólise de grupos aldimina, cetimina e oxazolidina, por exemplo ácidos carboxílicos orgânicos tais como ácido benzóico ou ácido salicílico, anidridos orgânicos de ácido carboxílico tais como anidrido de ácido ftálico ou anidrido de ácido hexa-hidroftálico, sililéster de ácidos carboxílicos orgânicos, ácidos sulfônicos orgânicos tais como ácido p-toluenosulfônico ou ácido 4-dodecilbenzolsulfônico, ou outros ácidos orgânicos ou inorgânicos, ou misturas dos ácidos acima referidos; catalisadores para as reações dos grupos epóxido, como por exemplo ácido salicílico, diaciandiamida, amins terciárias ou compostos de amônio quaternário, bases de Mannich, imidazóis assim como trifluoreto de boro ou seus complexos com compostos orgânicos tais como éteres e amins, opcionalmente na forma bloqueada; catalisadores para a aceleração das polimerização de acrilato, por exemplo amins terciárias tais como N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dimetilbenzilamina e N-alquilmorforlina, tioureias tais como 1,3-dietiltioureia, ou complexos ou sais de níquel, cobalto e cobre, assim como combinações desses catalisadores; modificadores de reologia tais como por exemplo agentes de condensação ou tixotrópicos, como por exemplo compostos de ureia, cera de poliamida, bentonita ou ácidos silícicos pirogênicos; promotores de adesão, especialmente silanos tais como alquilsilanos, epoxialquilsilanos, vinilsilanos, aldiminoalquilsilanos, metacriloxialquilsilanos e isocianatoalquilsilano, assim como formas oligoméricas desses silanos; ceras; agentes secantes, como por exemplo p-tosilisocianato e outros isocianatos reativos, éster de ortofórmico, óxido de cálcio ou peneira molecular; estabilisadores contra calor, radiação de luz e UV; substâncias antichamas; substâncias superfície-ativas, como por exemplo agentes molhantes, agentes fluidificantes, agentes antibolha ou anti-espumante; fungicidas substâncias inibidoras do crescimento de fungos; assim com outras substâncias utilizadas em substâncias adesivas de reação. Fica claro ao versado na técnica quais substâncias auxiliares e aditivos são adequados para a respectiva forma de concretização da substância adesiva de reação.

Tais substâncias adesivas monocomponentes podem ser facilmente empregadas. Devido à bloqueio de resina e/ou endurecedor elas são extremamente estáveis ao armazenamento. Nas formas de concretização preferidas elas não são vulneráveis a umidade devido à bloqueio de resina e/ou endurecedor **B**. Elas apresentam boa resistência mecânica, sendo que essas propriedades podem ser ajustadas a uma ampla faixa.

#### Exemplos de substâncias adesivas reativas: sistemas bicomponentes

No caso de sistemas bicomponentes é preciso manter preservado um componente em relação ao outro e no caso da aplicação serem seletivamente liberados. A substância adesiva de reação é composta, neste caso, de uma resina e de um endurecedor.

Através de uma boa mistura dos componentes é necessária uma viscosidade de  $< 7000$  mPas. A viscosidade pode ser ajustada através de um aumento da temperatura. Esse aumento de temperatura pode ser feito, por exemplo, mediante aplicação de microondas ou indução, a absorção de energia pode ser melhorada através de partículas absorventes na formulação de substância adesiva, tais como partículas eletricamente condutoras ou ferrite em nano- ou microescala, conforme também descrito nos exemplos dos sistemas monocomponentes.

As substâncias adesivas de reação estáveis ao armazenamento presentes como componentes separados podem ser baseados por exemplo em:

#### 1) resinas de epóxido e endurecedores

Como resina de epóxido podem ser empregadas neste caso quaisquer resinas de epóxido; a resina de epóxido contém preferivelmente pelo menos 2 grupos epóxido na molécula. Resinas de epóxido adequadas são especialmente aquelas com mais de um grupo epóxido, grupo  $\beta$ -metilglicidila ou grupo 2,3-epoxiciclopentila, que são ligados a um heteroátomo, como por exemplo enxofre, preferivelmente a um oxigênio ou nitrogênio, especialmente bis(2,3 epoxiciclopentil)eter, diglicidil- ou poliglicidileter de alcoóis polivalentes alifáticos ou aromáticos, tais como butan-1,4-diol, ou polialquilenglicóis tais como polipropilenglicol; diglicidil-ou poliglicidileter de

polióis cicloalifáticos tais como 2,2-bis(4-hidróxi-ciclo-hexil)propano; diglicidil- ou poliglicidileter de fenóis polivalentes tais como resorcinol, bis(p-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(p-hidróxi-fenil)propano (bisfenol-A), 2,2-bis(4'-hidróxi-3',5'-dibromofenil)propano e 1,1,2,2-tetracis(p-hidroxifenil)etano, ou  
 5 de produtos de condensação de fenóis com formaldeído, que são obtidos sob condições ácidas, tais como fenolnovolacs e cresolnovolacs, assim como os di( $\beta$ -metilglicidil)- ou poli( $\beta$ -metilglicidil)eteres dos alcoóis polivalentes mencionados ou fenóis. Além disso, são adequados poliglicidilesteres de ácidos carboxílicos polivalentes, tais como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido  
 10 tetra-hidroftálico e ácido hexahidroftálico, os N-glicidil-derivados de aminas, amidas e bases de nitrogênio heterocíclicas tais como N,N-diglicidilanilina, N,N-diglicidiltoluidina, N,N,O-triglicidil-p-aminofenol, N,N,N',N'-tetraglicidil-bis(p-aminofenil)metano e triglicidilisocianurato.

Novolacs glicidilizados, hidantoina, aminofenóis, bisfenóis ou  
 15 diaminas aromáticas são um grupo preferido de resinas de epóxido. Composições preferidas contêm como resina também um cresol novolac glicidilizado, bisfenol-A-diglicidileter ou um bisfenol-A-diglicidileter, que é previamente prolongado por exemplo com bisfenol-A, ácidos graxos diméricos ou uma mistura deles, assim como suas misturas com diglicidileteres alifáticos.

20 Possíveis endurecedores de epóxido são compostos ácidos ou básicos. Exemplos de endurecedores adequados são aminas tais como aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas ou aralifáticas, preferivelmente primárias ou secundárias, como por exemplo, etilendiamina, hexametilendiamina, trimetil-hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetrae-  
 25 tilenpentamina, N,N-dimetil-propilen-1,3-diamina, N,N-dietilpropilen-1,3-diamina, 2,2-bis(4'-aminociclo-hexil)propano, 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)ciclo-hexilamina (isoforon-diamina), m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(4-aminofenil)sulfona e m-xililendiamina; adutos de polialquilen-poliaminas, por exemplo dietilentriami-  
 30 na ou trietilentetramina com acrilnitrila ou monoepóxidos como por exemplo etilenóxido ou propilenóxido; polialquilenglicóis terminados em amino, por exemplo disponíveis no mercado sob o nome de JEFFAMINE® (Huntsman);

adutos de poliaminas, tais como dietilentriamina ou trietilentetramina, com poliepóxidos, tais como bisfenol-A diglicidileter, fabricados com um excesso dessas poliaminas; adutos de monofenóis ou polifenóis com poliamidas; poliamidas, especialmente aquelas, que derivam de poliaminas alifáticas como por exemplo dietilentriamina ou trietilentetramina, e ácidos graxos dimerizados ou trimerizados (por exemplo Versamide® feito de ácido linoleico dimerizado); polisulfetos, por exemplo obtidos no mercado sob o nome THIO-KOL®; anilinformaldeídos; fenóis polivalentes, por exemplo resorcinol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano ou resina de fenolformaldeído (Novolacs); ácidos carboxílicos polivalentes e seus anidridos, por exemplo anidrido de ácido ftálico, anidrido de ácido tetra-hidroftálico, anidrido de ácido hexahidroftálico, 4-metilhexahidroftálico, anidrido de ácido 3,6-endometilen-tetra-hidroftálico, anidrido de ácido 4-metil-3,6-endometilen-4-tetra-hidroftálico (anidrido metilnádico), anidrido de ácido succínico, anidrido de ácido adipínico, anidrido de ácido trimetiladipínico, anidrido de ácido sebácico, anidrido de ácido maleico, anidrido de ácido dodecilsuccínico, dianidrido de ácido piromelítico, anidrido de ácido trimellítico, anidrido de ácido benzofenontetracarboxílico ou misturas de anidridos. Aminas e poliaminoamidas são preferidos como endurecedores.

A composição também pode conter aceleradores ou catalisadores de endurecimento. Exemplos são: aminas terciárias ou compostos de amônio quaternário, base de Mannich tais como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, benzildimetilamina, 2-etil-4-metilimidazol, monofenóis ou polifenóis tais como fenol e bisfenol-A, ácido salicílico, diciandiamida, trifluoreto de boro e seus complexos com compostos orgânicos tais como éteres e aminas, por exemplo BF<sub>3</sub>-monoetilamina e BF<sub>3</sub>-acetoacetanilida, ácido fosfórico assim como trifenilfosfina. Aminas terciárias, bases de Mannich e imidazóis são preferidos.

Além disso a resina pode ser conter melhoradores de viscosidade, tais como polibutadineos terminados em carboxila, como copolimeros de polibutadien-acrilnitrila terminados em carboxila, cautchus líquidos reativos, fabricados mediante reação de polieterdiolisocianatos com difenóis ou com-

postos de hidroxiepoxido ou partículas Core Shell, assim como agentes tixotrópicos, por exemplo a base de um derivado de ureia em um material de suporte não difundente. Esse agente tixotrópico contém vantajosamente um pré-polímero de poliuretano bloqueado como material de suporte. A fabricação de tais derivados de ureia e materiais de suporte estão detalhadamente descritos no documento EP 1 152 019 A1.

## 2) Poli-isocianatos e endurecedores poliol- ou poliamina

Sistemas adequados são por exemplo: polioxialquilenpolióis, também chamados polieterpolióis, que são o produto de polimerização de etilenoxido, 1,2-propilenoxido, 1,2- ou 2,3-butilenoxido, tetra-hidrofurano ou misturas destes, opcionalmente polimerizados com auxílio de uma moléculas de partida com dois ou três átomos ativos H, como por exemplo água ou compostos com dois ou três grupos OH. Podem ser utilizados tanto polioxialquilenpolióis, que apresentam um baixo grau de insaturação (medido de acordo com ASTM D-2849-69 e indicado em miliequivalente de insaturação por grama poliol (mEq/g)), fabricados por exemplo com auxílio dos assim chamados catalisadores complexos de cianeto bimetálicos (catalisadores DMC), como também polioxialquilenpolióis com um grau de insaturação maior, fabricados por exemplo com auxílio de catalisadores aniônicos tais como NaOH, KOH ou alkalialco-olatos. São especialmente adequados polioxipropilendióis e -trióis com um grau de insaturação inferior a 0,02 mEq/g e com um peso molecular na faixa de de 1000 - 30'000 g/mol, polioxibutilendióis e -trióis, polioxipropilendióis e -trióis com um peso molecular de 400 - 8'000 g/mol, assim como os assim chamados "EO-endcapped" (óxido de etileno-endcapped) polioxipropilendióis ou -trióis. Estes últimos são polioxipropilenpolioxietilen-polióis especiais, que são obtidos por exemplo pelo fato de polioxipropilenpolióis puros serem alcoxilados após a conclusão da polipropoxilação com óxido de etileno e desse modo apresentarem grupos hidroxila primários.

- Polibutadienpolióis poli-hidróxi-temrinados, como por exemplo aqueles, que são fabricados por polimerização de 1,3-butadieno e alilalcool;
- Polieterpolióis estireno-acrilnitrila-enxertados, tal como eles

são fornecidos por exemplo pela Bayer sob o nome Lupranol;

- Copolímeros acrilonitrila/polibutadieno poli-hidróxi-terminados, tal como eles podem ser fabricados a partir, por exemplo, de copolímero acrilonitrila/polibutadieno terminados em carboxila (comercialmente disponíveis sob o nome de Hycar® CTBN da Hanse Chemie) e epóxidos ou de aminoalcoóis;

- poliesterpolióis, fabricados por exemplo a partir de alcoóis bi- a trivalentes , como por exemplo 1,2-etandiol, dietilenglicol, 1,2-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano ou misturas dos alcoóis acima referidos com ácidos dicarboxílicos orgânicos ou seus anidridos ou éster como por exemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e ácido hexahidroftálico ou misturas dos ácidos acima referidos, tais como poliesterpolióis de lactonas, como por exemplo e-caprolactona;

- policarbonatopolióis, tal como são obtidos mediante reação por exemplo dos alcoóis acima referidos – utilizados para o estabelecimento dos poliesterpolióis – com dialquilcarbonatos, diarilcarbonatos ou fosgênio.

São vantajosos os polímeros isocianato-reativos de polióis difuncionais ou de funcionalidade superior com pesos de equivalência OH de 600 a 6000 g/OH-equivalente, especialmente de 600 a 4000 g/OH-equivalente, preferivelmente 700 a 2200 g/OH-equivalente. Além disso, são vantajosos os polióis selecionados do grupo consistindo em polietilenglicóis, polipropilenglicóis, copolímeros em bloco à base de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicóis, polibutadienos terminados em hidroxila, polibutadieno-coacrilnitrilas terminados em hidroxila, cautchus sintéticos terminados em hidroxila e misturas desses polióis referidos.

Além disso, podem ser empregados como polímeros isocianato-reativos também polietilenoeter difuncionais ou de funcionalidade superior terminados em amino, polipropileneter, polibutileneter, polibutadieno, polibutadieno/acrilnitrila (por exemplo Hycar® CTBN da Hanse Chemie), assim

como outros cautchus sintéticos terminados em amino ou misturas dos referidos componentes.

Além disso, é possível que polímeros isocianato-reativos também possam ser de cadeia prolongada, tal como podem ser fabricados de acordo com o versado na técnica, de modo convencional, a partir da reação de poliaminas, polióis e poli-isocianatos, especialmente a partir de diaminas, dióis e di-isocianatos.

Como polímeros isocianato-reativos são preferidos polióis com pesos moleculares entre 600 e 6000 g/mol, selecionados a partir do grupo consistindo em polietilenglicóis, polipropilenglicóis, copolímeros em bloco à base de polietilenglicol-polipropilenglicol, polibutilenglicóis, polibutadienos terminados em hidroxila, copolímeros à base de polibutadieno-acrilonitrila terminados em hidroxila bem como suas misturas.

Como polímeros isocianato-reativos são preferidos especialmente  $\alpha,\omega$ -poli-alquilenglicóis com grupos alquila  $C_2-C_6$  ou com grupos alquilenos  $C_2-C_6$  mistos, que são terminados com grupos amino, tiol, ou preferivelmente, hidroxila. São especialmente preferidos polipropilenglicol e polibutilenglicol.

Como poli-isocianatos são adequados, tri-isocianato ou tetra-isocianato, especialmente di- ou tri-isocianato. São preferidos di-isocianato. Como di-isocianato são adequados di-isocianato alifático, cicloalifático, aromático ou aralifático, especialmente produtos disponíveis no mercado tais como metilendifenildi-isocianato (MDI), hexametilendi-isocianato (HDI), toluenodi-isocianato (TDI), tolidindi-isocianato (TODI), isoforondi-isocianato (IPDI), trimetilhexametilendi-isocianato (TMDI), 2,5- ou 2,6-bis-(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano, 1,5-naftalindi-isocianato (NDI), dicitlohexilmetildi-isocianato (H12MDI), p-fenilendi-isocianato (PPDI), metetrametilxililendi-isocianato (TMXDI), assim como seus dímeros. São preferidos HDI, IPDI, TMDI, MDI e TDI.

Tri-isocianatos adequados são especialmente trímeros ou biuretos de di-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou aralifáticos, especialmente os isocianuratos e biuretos dos di-isocianatos descritos no pa-

rágrafo anterior.

Além disso, são adequadas partículas desativadas na superfície de poli-isocianatos sólidos, conforme são descritos em R. Blum e H. Schupp, Progress in Organic Coatings (1990) páginas 275-288.

### 5     3) Acrilatos e metacrilatos e iniciadores radicálicos microencapsulados.

Sistemas adequados são descritos, por exemplo, no pedido de patente WO 02/070620 A1 assim como na literatura ali mencionada. Eles são compostos de ésteres de ácido metacrílico tais como metilmetacrilato e tetra-hidrofurfurilmetacrilato assim como poliuretanacrilatos alifáticos, elastômeros reagidos com ácido acrílico tais como copolímeros à base de polibutadieno-acrilnitrila (nome comercial HYCAR® VTBNX) ou polímeros Core-shell. Outros sistemas adequados, que são compostos basicamente de misturas de metacrilatos com elastômeros, são por exemplo descritos nos documentos US 3,890,407, US 4,106,971 e US 4,263,419. São especialmente empregados como iniciadores peróxidos orgânicos, especialmente benzoilperóxido em combinação com catalisadores tais como aminas terciárias e/ou complexos ou sais de metais de transição. Exemplos de aminas terciárias são N,N-dimetilbenzilamina e N-alquilmorfolina. Exemplos de complexos ou sais de metais de transição são complexos ou sais de níquel, cobalto e cobre.

A preparação de iniciadores radicálicos microencapsulados tais como peróxidos é descrita no documento EP 0 730 493 B1.

Nas figuras 3A e 3B uma peça de suporte de acordo com a invenção, está disposta em uma coluna 21 de uma carroceria. A peça de suporte apresenta canais 5, que podem ser preenchidos com substância adesiva através de uma abertura de preenchimento 7. Os canais 5 estão abertos para fora contra a carroceria através de orifícios 8 na superfície da peça de suporte, de forma que nessas áreas a substância adesiva 4 saia de dentro da peça de suporte 2. A substância adesiva preenche nessas áreas a cavidade 16, entre a peça de suporte e a carroceria e une desse modo a peça de suporte com a carroceria. Nas figuras a substância adesiva aparece ilustrada apenas na fase inicial ao sair de dentro dos orifícios 8, é aplicada mais

substância adesiva, a substância adesiva se une formando uma superfície homogênea. Na área final da peça de suporte 2 pode ser alojada uma junta 10. Essa junta pode ser a própria peça de suporte, em que ela é especificamente formada nessa área, de forma que praticamente não exista distância em relação à carroceria, podendo ser utilizada uma junta feita de material plástico tal como ela é empregada normalmente para vedação, por exemplo um material elásticos, uma tira de material espumável etc. Desse modo, também podem ser empregadas substâncias adesivas com uma viscosidade baixa para a colagem da peça de suporte na carroceria. Como materiais espumáveis podem ser empregados aqueles que são descritos na figura 1.

Na figura 4 aparece ilustrada uma outra peça de suporte 2, de acordo com a invenção. Nessa forma de concretização a peça de suporte apresenta canais 6, que ficam dispostos sobre ou na área da superfície da peça de suporte. Estes podem apresentar diferentes distâncias em relação à carroceria. Através de uma abertura de preenchimento 9, que fica disposta neste caso na carroceria na área dos canais da peça de suporte 2, a substância adesiva 4 pode ser envasada para dentro do compartimento 16 entre a carroceria e a peça de suporte. Este se divide na área dos canais 6 e nas áreas, que ficam distantes da carroceria. Na área final da peça de suporte

2 também pode ser disposta uma junta 11. Essa junta pode ser a própria peça de suporte, em que ela é formada especificamente nessa área, de forma que praticamente não exista distância em relação à carroceria, pode ser empregada junta feita de plástico tal como ela é normalmente empregada para a vedação, por exemplo um material elástico, uma tira de um material espumável, um material tipo mastique, etc.

Como materiais tipo mastique podem ser empregados materiais como anteriormente descritos, mas também aqueles que não endurecem. O material tipo mastique é preferivelmente feito à base de poliuretano, epóxido, epóxido-poliuretano-híbrido, cautchu sintético, PVC, etc. e formulado de tal forma que ele apresenta uma boa aderência em superfícies de plástico assim como em superfícies metálicas, especialmente em superfícies de aço,

de alumínio, que podem ser além disso tratadas. Preferivelmente o material tipo mastique apresenta uma boa aderência em aço oleado para evitar corrosão na área entre aço e junta. Preferivelmente é empregado porém como anteriormente descrito sobre substância adesiva de reação. O material pode  
5 apresentar uma capacidade de expansão de por exemplo 10 - 100%, preferivelmente 10 - 50%, a fim de garantir uma extrusão contínua e vedação corretas. Também podem ser empregadas combinações de materiais espumáveis anteriormente descritos e materiais tipo mastique.

O material pode ser manualmente aplicado ou de forma automatizada por meio de um robô como extrudado contínuo. Preferivelmente o filamento contínuo é aplicado sobre a peça de suporte durante a montagem da carroceria sobre a peça de suporte, pouco antes da cavidade oca ser fechada e as peças serem soldadas. O material tipo mastique também pode ser aplicado sobre a carroceria, ou seja, por exemplo sobre a chapa de aço  
15 e só então ser inserida a peça de suporte. Durante a montagem das peças da carroceria a extrusão contínua é feita entre a peça de suporte e a carroceria e assim fabricada a junta. O material tipo mastique pode então endurecer nas etapas de processo subsequentes, conforme descrito a seguir. A junta, porém, é obtida também sem endurecimento do material tipo mastique, de forma que a substância adesiva pode ser aplicada antes do revestimento da carroceria na cavidade oca entre carroceria e peça de suporte, e a substância adesiva é endurecida no processo de cozimento para o revestimento. O material tipo mastique apresenta preferivelmente uma viscosidade baixa a média de 100 - 1 '500 Pas sob uma temperatura de 40 - 60°C para  
20 facilitar o processamento e assegurar a extrusão correta durante a montagem da carroceria e da peça de suporte. Sob temperatura ambiente na faixa de 10 - 30°C a viscosidade pode ser preferivelmente de média a alta e situar-se na faixa de 500 - 5'000 Pas. Para obter e assegurar uma vedação correta a substância adesiva injetada não sai pela junta ou a substância adesiva  
25 não é removida por lavagem durante o revestimento da carroceria. No processo de cozimento para o revestimento da carroceria o material tipo mastique deve manter suas propriedades.

Como materiais espumáveis podem ser empregados aqueles, descritos na figura 1. Na figura aparece ilustrado um material espumável como junta 11. Esta espuma no processo de cozimento após revestimento da carroceria e veda o compartimento interno definido pelos canais 6 entre a  
5 peça de suporte e a carroceria. Desse modo, também podem ser empregadas substâncias adesivas com uma baixa viscosidade para a colagem da peça de suporte na carroceria. Na carroceria pode ser executado um orifício de saída 12. Este auxilia de maneira simples verificar se foi aplicada substância adesiva o suficiente no compartimento intermediário, observando-se  
10 para tanto se a substância adesiva sai para fora do orifício 12. Esse orifício 12 é disposto, por essa razão, na área mais distante, que é preenchida por último com a substância adesiva.

Na peça de suporte 2 também podem ser dispostos compartimentos ocos 13 ou passagens, etc. Essas áreas são vedadas por meio da  
15 junta 11, de forma que não possa sair substância adesiva nessas áreas. Certas áreas da peça de suporte também podem ser providas de uma junta, de tal forma que nessas áreas não esteja presente substância adesiva.

Desse modo, podem ser geradas áreas nas quais não exista união entre a peça de suporte e a carroceria, de forma que ali não seja feito  
20 reforço.

Na figura 5 o processo de preenchimento com substância adesiva aparece esquematicamente ilustrado. A substância adesiva é aplicada, ao ser retirada de dentro de um reservatório de substância adesiva 14 por meio de uma bomba 15 e através dos orifícios de preenchimento 9 no comparti-  
25 mento intermediário 16 entre a peça de suporte e a carroceria.

O processo de instalação do elemento de reforço é feito tipicamente conforme a seguir. A peça de suporte é fornecida até o local de fabricação da carroceria. A peça de suporte é colocada ou inserida, seja manualmente ou por meio de um robô. A peça de suporte é fixada no comparti-  
30 mento oco, podendo ser feito a livre critério, por exemplo por meio de elementos de retenção colocados na peça de suporte, elementos de retenção na carroceria, substância adesiva, etc. O compartimento oco é fechado e a

carroceria soldada ou colada ou as duas formas. A carroceria é imersa em banho de imersão e é revestida. Em seguida é feito um processo de cozimento para esses revestimentos, sendo que juntas espumáveis dispostas na peça de suporte espumam durante essa etapa de processo. Em seguida, conforme anteriormente descrito, a substância adesiva é aplicada no compartimento oco entre a carroceria e a peça de suporte. Isso é feito, por exemplo, através de um orifício 9 na carroceria, diretamente através de um orifício 7, através de um tubo flexível colocado na carroceria, que é conectado ao orifício 7. O preenchimento correto com substância adesiva é controlado através de um orifício de saída 12, e/ou através da pressão de preenchimentos, e/ou através da quantidade de envase. Depois de uma certa quantidade de envase de substância adesiva ter sido colocada, pode ser aplicado um outro material, por exemplo, ar ou um outro material mais barato do que a substância adesiva, no sistema de preenchimento, a fim de comprimir a substância adesiva remanescente nos canais, para dentro do compartimento intermediário 16 entre a peça de suporte e a carroceria. Desse modo, os canais podem ficar livres de substância adesiva, para de um lado economizar substância adesiva, e por outro possibilitar um preenchimento posterior. Dependendo do dimensionamento da peça de suporte, respectivamente dos canais, o fluxo de substância adesiva pode ser ajustado de forma que exista localmente mais substância adesiva e seja feito um reforço melhor, dependendo onde isso for necessário.

A substância adesiva, porém pode ser aplicada antes do revestimento da carroceria. Desse modo, a aderência pode ser melhorada entre a peça de suporte e a carroceria, uma vez que não é feita colagem sobre o revestimento, mas sim diretamente sobre a carroceria. A peça de suporte deve apresentar porém adicionalmente canais de fluxo de saída para que no processo de revestimento ela possa passar ao longo da peça de suporte. Esses canais de fluxo de saída podem ser independentes dos canais destinados à aplicação da substância adesiva.

Naturalmente, a invenção não se restringe ao exemplo de concretização mostrado e descrito. Todas as estruturas de compartimento o-

co,isto é todos os elementos estruturais com compartimentos ociosos podem ser reforçados com os sistemas acima descritos. Os canais no elemento de suporte podem ser livremente trocados, isto é, também podem ser misturados canais dentro do elemento de suporte com canais sobre o elemento de suporte.

5

#### LISTAGEM DE REFERÊNCIA

- 1 - elemento de reforço
- 2 - peça de suporte
- 3 - distância
- 10 4 - substância adesiva
- 5 - canal
- 6 - canal
- 7 - orifício de preenchimento
- 8 - orifício de saída
- 15 9 - orifício de preenchimento
- 10 - junta
- 11 - junta
- 12 - orifício de saída
- 13 - compartimento oco/entrada
- 20 14 - reservatório de substância adesiva
- 15 - bomba
- 16 - compartimento oco / carroceria
- 20 - peça de suporte
- 21 - estrutura do veículo/ carroceria
- 25 22 - peça de suporte
- 23 - material espumável
- 24 - densidade não espumada
- 25 - distância em relação à carroceria
- 26 - densidade espumada.

## REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de reforço (1, 21) para o reforço de uma cavidade (16) de um elemento estrutural (21), um elemento de suporte (2) sendo conectado ao elemento estrutural para fins de reforço no elemento estrutural, o elemento de suporte (1) apresentando canais (5, 6) e um adesivo sendo disposto na cavidade (16) entre o elemento de suporte (2) e o elemento estrutural (21), **caracterizado** pelo fato de que o adesivo é introduzido na cavidade (16) entre o elemento de suporte e o elemento estrutural por meio de canais (5, 6) depois que o elemento de suporte (1) é disposto no elemento estrutural.
2. Sistema de reforço, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que os canais (5, 6) são dispostos no e/ou junto ao elemento de suporte.
3. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma junta (10, 11) é disposta no elemento de suporte.
4. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizado** pelo fato de que no elemento estrutural, uma abertura (9) é disposta, por meio da qual o adesivo pode ser introduzido.
5. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que no elemento estrutural, uma abertura (12) é disposta, por meio da qual o nível de carga do adesivo pode ser lido.
6. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo apresenta, durante o endurecimento, uma expansão de 0 a 5%.
7. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo é um adesivo de reação monocomponente, mais particularmente uma composição de poliuretano, uma composição de poliuretano compreendendo polioli e

um endurecedor de isocianato bloqueado dispersado nela, uma composição de acrilato, ou uma composição de epóxi.

8. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo é um adesivo de reação bicomponente, mais particularmente uma resina epóxi e endurecedor, um poli-isocianato e endurecedor de poliol ou poliamina, ou acrilato e meta-acrilato e iniciadores radiculares microencapsulados.
9. Sistema de reforço, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o elemento estrutural é uma estrutura de veículo automotor.
10. Método para o reforço de uma cavidade (21) de um elemento estrutural, um elemento de suporte (2) sendo conectado ao elemento estrutural para fins de reforço no elemento estrutural, **caracterizado** pelo fato de que o elemento de suporte (1) é disposto no elemento estrutural, em que o elemento de suporte (1) possui canais (5, 6) e em que o adesivo é introduzido na cavidade (16) entre o elemento de suporte e o elemento estrutural por meio desses canais (5, 6) após o elemento de suporte (1) ter sido disposto no elemento estrutural.
11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo é introduzido antes ou após um revestimento do elemento estrutural.
12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, **caracterizado** pelo fato de que o nível de carga da cavidade entre o elemento de suporte e o elemento estrutural com adesivo é monitorado por meio de uma abertura especial e/ou por meio da pressão de carga do adesivo e/ou por meio do volume de carga do adesivo.
13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10, 11 ou 12, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo disposto pelo menos parcialmente nos canais é comprimido por meio de ar ou por meio de outro material.

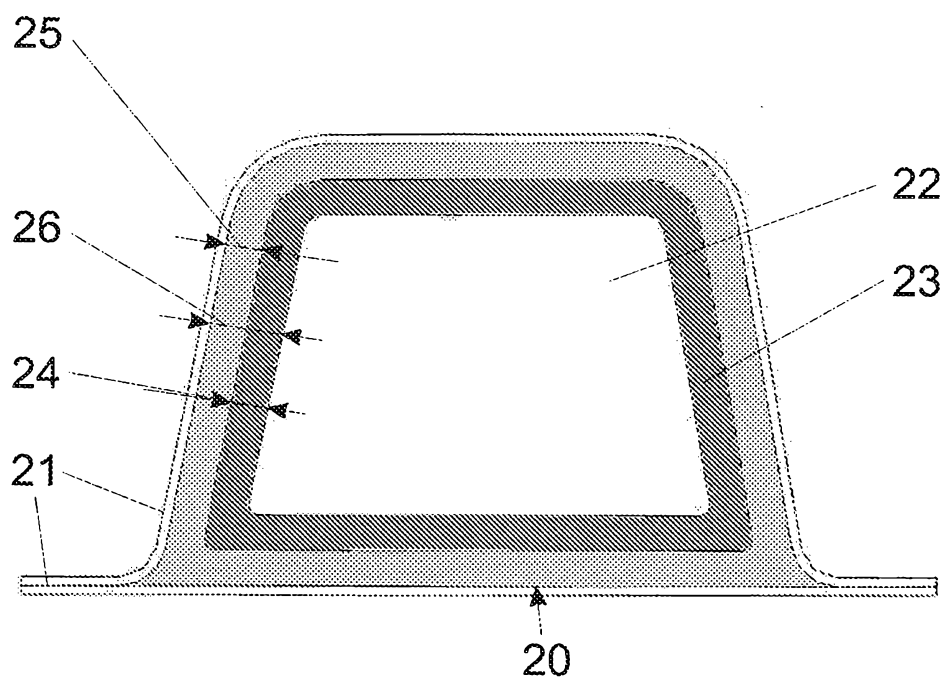


FIG. 1

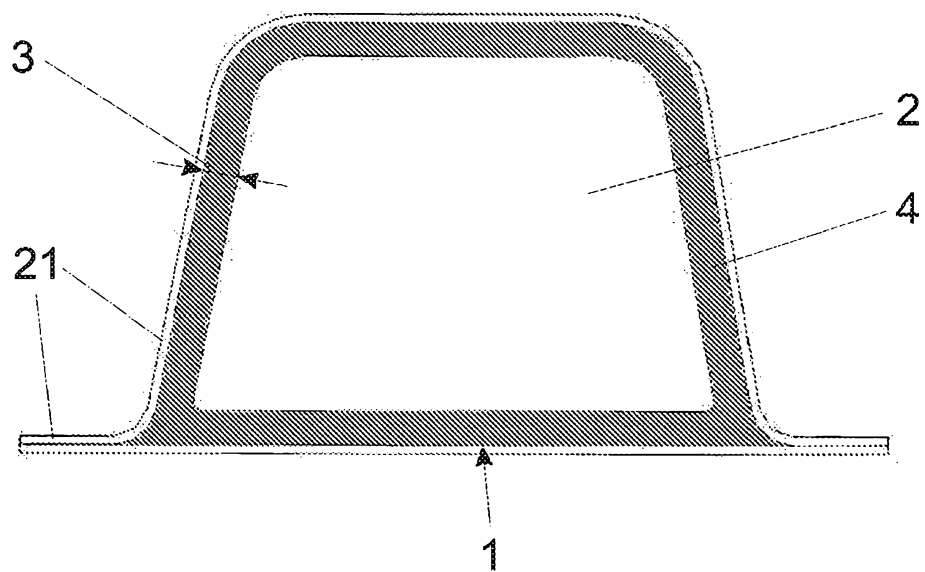


FIG. 2A

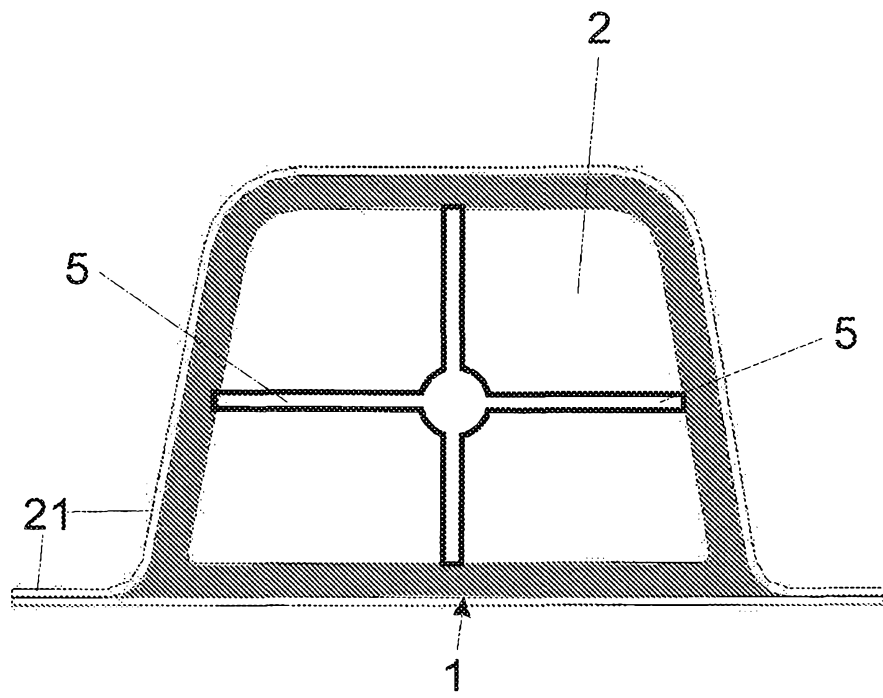


FIG. 2B

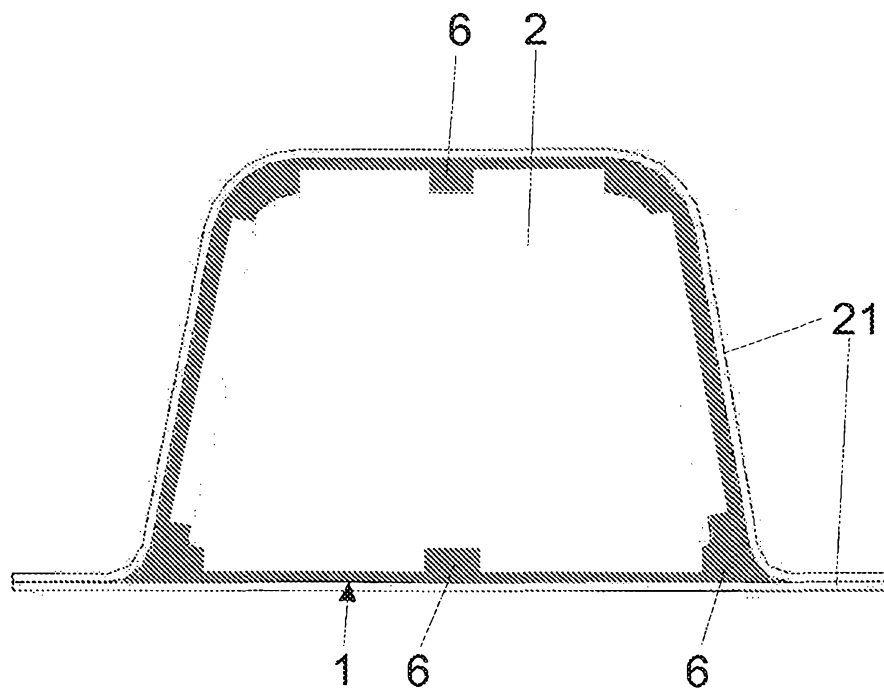
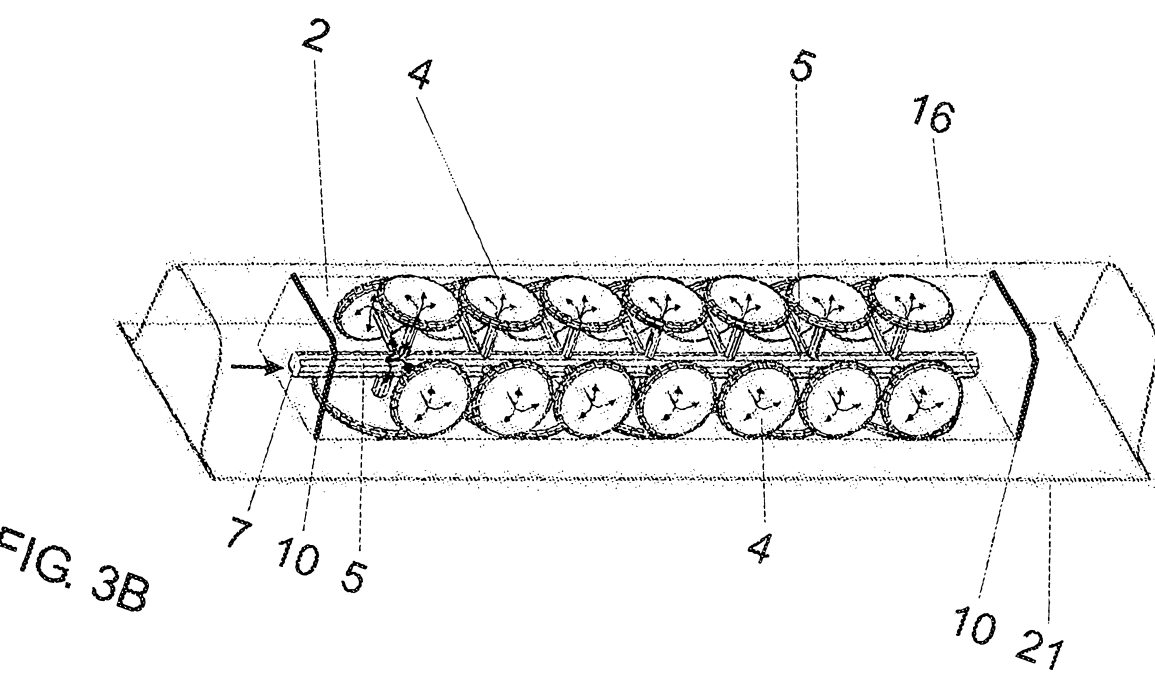
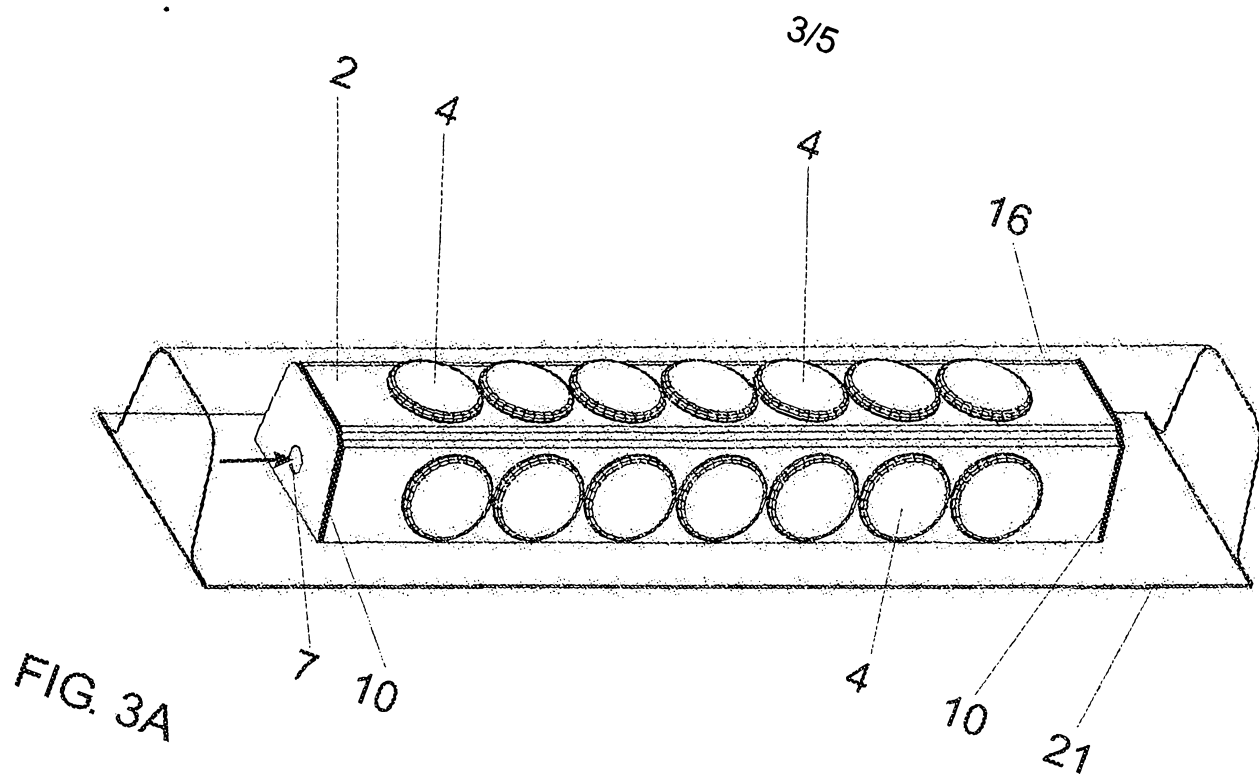


FIG. 2C



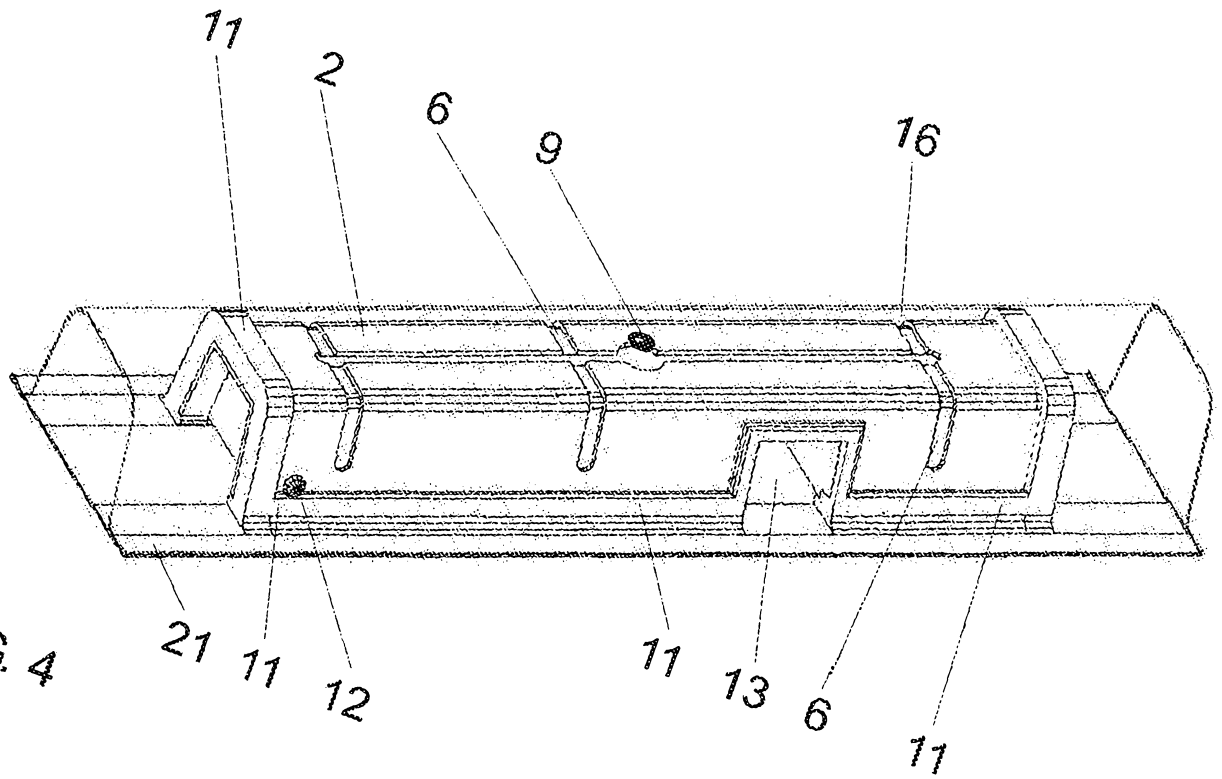


FIG. 4

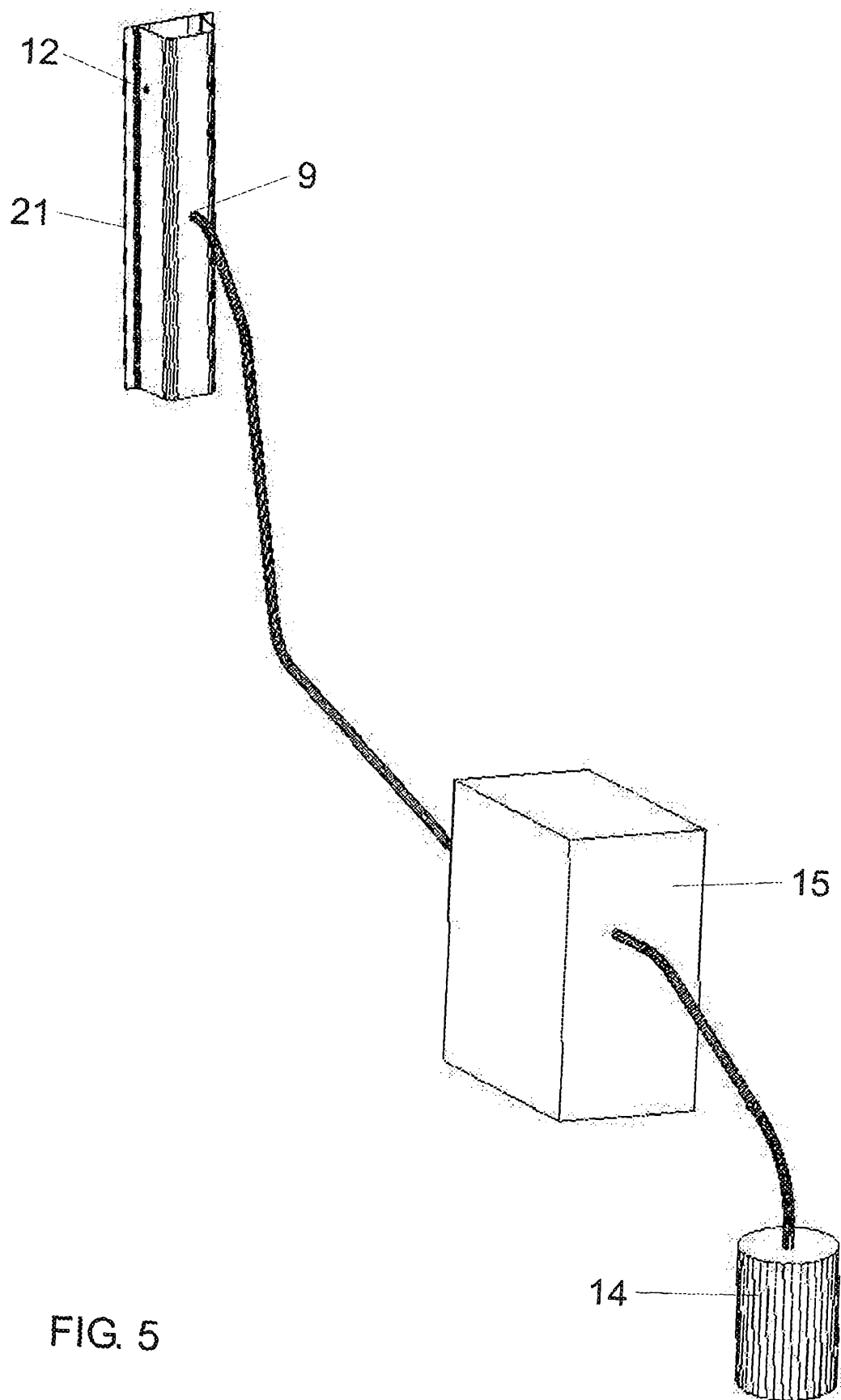


FIG. 5