



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

(11) PI 0906240-8 B1



(22) Data do Depósito: 20/03/2009

(45) Data de Concessão: 07/01/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO E USO COMBINADO DE UMA COMPOSIÇÃO

(51) Int.Cl.: C09J 9/00; C09J 11/06.

(30) Prioridade Unionista: 21/03/2008 FR 08/01553.

(73) Titular(es): JACRET.

(72) Inventor(es): ARNAUD CURET.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009053332 de 20/03/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/115610 de 24/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/09/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E USO COMBINADO DE UMA COMPOSIÇÃO A presente invenção trata de uma composição para adesivo estrutural acrílico que contém um promotor de adesão à base de éster de fosfato e uma poliamina de alto peso molecular como acelerador de polimerização.

“COMPOSIÇÃO E USO COMBINADO DE UMA COMPOSIÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata do campo dos adesivos estruturais acrílicos (à base de acrilato ou de metacrilato) e do uso dos mesmos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Os adesivos estruturais são uma boa alternativa para as outras técnicas mecânicas para ligar entre si dois materiais, tais como os metais ou os plásticos. De fato, a distribuição de força é melhor por colagem do que quando são utilizadas técnicas alternativas tais como a rebiteagem ou a soldagem. Além disso, o uso da colagem permite muitas vezes trabalhar mais rapidamente, e ainda apresenta a vantagem de proporcionar melhor isolamento contra elementos externos (pó, umidade) do que as tecnologias mecânicas.

[003] Os adesivos estruturais são formados por dois elementos: uma composição que contém o agente polimerizante (à base de acrilato ou de metacrilato) e um agente catalisador que permite a polimerização e a pega solidificação do adesivo. Esses dois elementos são armazenados em dois compartimentos diferentes e são misturados durante a aplicação do adesivo. Esse agente catalisador é um iniciador de polimerização com radicais livres, em particular à base de peróxido, e é bem conhecido do estado da arte.

[004] As composições que contêm o agente polimerizante contêm adicionalmente igualmente outros elementos, tais como um acelerador de polimerização, um agente de reologia, ou um promotor de adesão.

[005] O acelerador de polimerização é utilizado para promover a polimerização e o endurecimento do adesivo quando o catalisador é adicionado. É conhecido no estado da arte o uso de aminas terciárias, de preferência aromáticas, tais como a dimetilparatoluidina (DMPT), e/ou 2,2'-(p-tolilimino)dietanol ou a dimetilanilina (DMA). Esses aceleradores de

polimerização podem atingir permite obter uma taxa elevada de polimerização elevada do adesivo e melhorar seus desempenhos mecânicos e sua permanência em ambientes hostis difíceis.

[006] Tais amins terciárias estão descritas em particular na Patente US 4.223.115 e EP 894119.

[007] No entanto, essas amins apresentam algumas desvantagens, principalmente em relação aos parâmetros de polimerização (formação de gel, exotermia) que os torna impróprios para determinadas aplicações industriais.

[008] No contexto da presente invenção, os inventores substituíram essa amina terciária por outra categoria de amins terciárias de alto peso molecular menos tóxica, tal como descrita em WO 03/086327, que permite conservar as propriedades mecânicas e de permanência ao longo do tempo, com um nível igualmente grau elevado de polimerização.

[009] Assim, as amins usadas no contexto da invenção não são tóxicas, podem ser utilizadas em uma dosagem menor do que as amins da arte anterior, e reagem totalmente com o iniciador de polimerização por radicais livres. Além disso, de modo surpreendente, essas amins melhoram a velocidade da formação de gel dos adesivos, em comparação com as amins da arte anterior. Isto permite o uso de adesivos estruturais em novas aplicações, tais como descritas mais adiante.

[010] O documento WO 98/34980 descreve o uso de amins tais como podem ser utilizadas, no contexto da presente invenção, como um marcador de polimerização por causa da mudança de cor da amina durante a polimerização. Portanto, as composições descritas nesse documento compreendem assim um agente redutor para iniciar a polimerização por geração de radicais livres após interação com um agente oxidante.

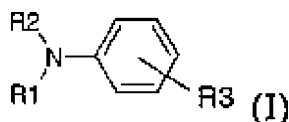
[011] O documento JP 2007 169560 descreve o uso de amins tais como elas podem ser utilizadas na presente invenção, para colorir durante a polimerização, e um iniciador de polimerização é utilizado por outro lado.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[012] Assim, a presente invenção trata de uma composição utilizável em um adesivo estrutural, sendo que o referido adesivo estrutural é formado pela referida composição e por um agente catalisador que compreende um iniciador de peróxido de polimerização radicalar do tipo peróxido, e sendo que a referida composição compreende:

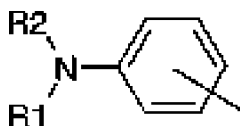
- (a) pelo menos um monômero de éster metacrilato,
- (b) um promotor de adesão, com base de éster de fosfato,
- (c) um acelerador de polimerização que compreende uma amina terciária de fórmula I:

na qual:



na qual:

- o grupo R3 é um grupo eletrodoador por ressonância com que compreende pelo menos um grupo aromático que é suscetível de formar o radical:



e em combinação com o referido iniciador de polimerização radicalar, um sistema conjugado com uma absorção na faixa no campo visível do espectro eletromagnético, para gerar uma coloração do referido polímero ou

do referido cimento de cimento durante a reação de polimerização do referido monômero,

- os grupos de R1 e R2 são, respectiva e independentemente:

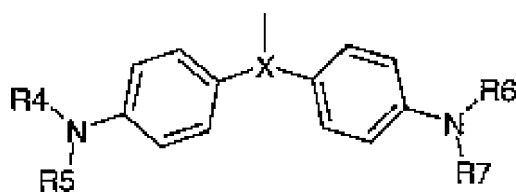
- grupos alquila com C₁ a C₁₆, de preferência com C₁ a C₅ lineares ou ramificados,

- grupos de arila ou arilalquila com C₅ a C₃₀, de preferência com C₅ a C₁₀,

- grupos alquilideno com C₂ a C₁₅, de preferência com C₂ a C₅.

[013] Em um modo de realização preferido, o referido grupo R3 compreende pelo menos uma amina terciária ligada a um grupo aromático, o que permite em particular melhorar a ativação. Assim, a composição de acordo com a presente invenção contém poliaminas terciárias, e os grupos amina terciária são portados por grupos aromáticos. Essa arquitetura particular permite colorir o adesivo durante a fase de polimerização.

[014] Em um modo de realização preferido, o grupo R3 compreende pelo menos duas aminas terciárias ligadas a dois grupos aromáticos distintos e está em particular sob a forma:



na qual:

- X é escolhido entre: CH e N, e

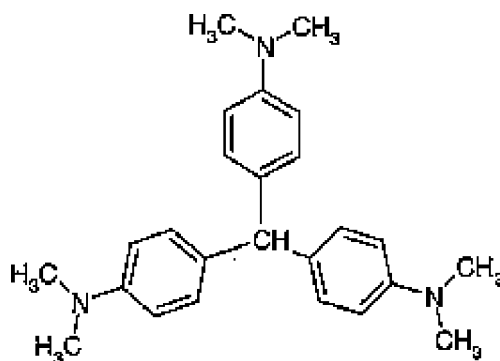
- R4, R5, R6 e R7 são escolhidos entre:

- grupos alquila com C₁ a C₁₆, de preferência com C₁ a C₅, lineares ou ramificados,

- grupos arila ou arilalquila com C₅ a C₃₀, de preferência com C₅ a C₁₀,

- grupos alquilideno com C₂ a C₁₅, de preferência com C₂ a C₅.

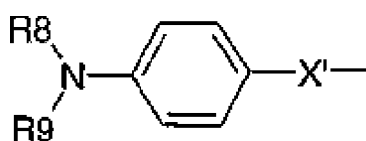
[015] Na presente invenção, prefere-se em particular utilizar, como acelerador de polimerização, uma poliamina que corresponde à fórmula:



[016] Essa triamina terciária é a 4,4',4''-metilidinetris (N,N-dimetilanilina). Ela é também chamada de "leuco cristal-violeta", "leuco" ou "LCV". A simetria da molécula e a presença de três sítios ativos possíveis para ativar o iniciador de polimerização radicalar torna essa poliamina particularmente preferida para a realização da presente invenção.

[017] Outras aminas que correspondem à fórmula (I) estão descritas WO 03/086327. Essas poliaminas de alto peso molecular também podem ser utilizadas para produzir uma composição de acordo com a presente invenção. É também possível misturar várias poliaminas em uma composição de acordo com a presente invenção, ou adicionar outros ativadores de polimerização, embora, em um modo de realização particular, a composição não compreenda outros ativadores de polimerização senão as aminas de fórmula (I).

[018] Pode também ser utilizado um ativador de fórmula (I) que é uma diamina terciária de fórmula (I) na qual o grupo R₃ está sob a forma:



em que

- X' é escolhido entre: CH₂, O, O-C₆H₄-O, N-H, N-R e

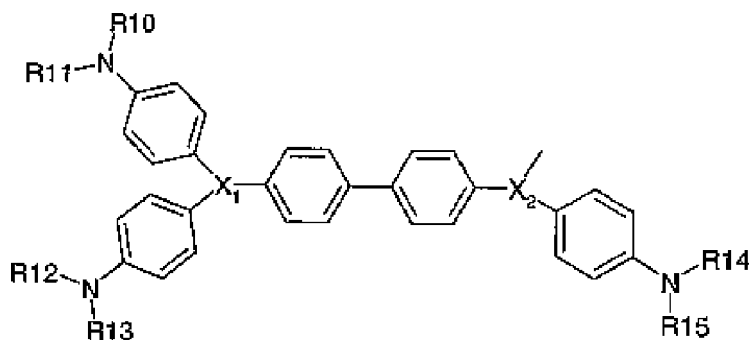
- R₈, R₉ e R são respectiva e independentemente:

grupos alquila com C₁ a C₁₆, de preferência com C₁ a C₅, lineares ou ramificados,

grupos arila ou arilalquila com C₅ a C₃₀, de preferência com C₁ a C₁₀,

grupos alquilideno com C₂ a C₁₅, de preferência com C₂ a C₅.

[019] O ativador de fórmula (I) pode ainda ser escolhido de tal modo que R₃ seja da forma



- X₁ e X₂ são escolhidos entre: N e CH,

- R₁₀ a R₁₅ independentemente:

grupos alquila com C₁ a C₁₆, de preferência com C₁ a C₅, lineares ou ramificados,

grupos arila ou arilalquila com C₅ a C₃₀, de preferência com C₅ a C₁₀,

grupos alquilideno com C₂ a C₁₅, de preferência com C₂ a C₅.

[020] O acelerador de polimerização é adicionado em uma quantidade entre 0,1 e 2% em peso na composição, de preferência entre 0,2 e 1,5% em peso.

[021] Na composição de acordo com a presente invenção, prefere-se que o promotor de adesão à base de éster de fosfato seja de metacrilato. Em particular, é utilizado um promotor de adesão à base de éster

de fosfato que é o éster fosfato de metacrilato de 2-hidroxieta. Ele pode ser obtido em particular sob o nome de Genorad 40 (Rahn AG, Zurich, Suíça). Esses promotores de adesão são bem conhecidos na arte, e estão descritos em particular em US 4,223,115. Podem também ser citados 2-metacrilatoiloxietil fosfato, bis-(2-metacrilatoiloxietil fosfato), 2-acrilatoiloxietil fosfato, bis-(2-acrilatoiloxietil fosfato), metil-(2-metacrilatoiloxietil fosfato), etil-(2-metacrilatoiloxietil fosfato), uma mistura de ésteres mono e difosfato de metacrilato de 2-hidroxieta (em particular o produto que é conhecido com o nome de T-Mulz 1228 (Harcros Organics, Kansas City, US)) e os compostos relacionados ou derivados. São adicionados entre 1 e 6% em peso desse promotor de adesão, de preferência entre 2 e 4%.

[022] O uso combinado de um promotor de adesão e de uma poliamina terciária de alto peso molecular de acordo com a presente invenção permite de fato acelerar a formação de gel em relação ao uso de um mesmo promotor de adesão e de uma amina da arte anterior de baixo peso molecular.

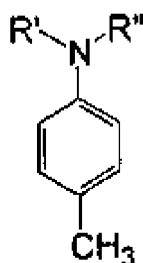
[023] Em um modo de realização preferido, o monômero éster (a) é um monômero de metacrilato. É escolhido de preferência um monômero de metacrilato no qual a parte álcool apresenta uma cadeia linear curta (ou seja, com um ou dois átomos de carbono). Assim, os monômeros preferidos de acordo com a presente invenção são o metacrilato de metila e o metacrilato de etila.

[024] 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 em particular ser escolhidos entre o metacrilato de tetraidrofurfurila, o metacrilato de fenoxieta, o metacrilato de isobornila, o metacrilato de glicidila éter, o metacrilato de benzila, o metacrilato de ciclohexila, o metacrilato de trimetilciclohexila, o metacrilato de hidroxieta.

[025] Podem também ser utilizadas misturas desses ésteres. A porcentagem em peso de éster metacrilato na composição está preferencialmente compreendida entre 20% e 80%, mais preferencialmente entre 30% a 65%, e mais preferencialmente ainda de 39% a 58% , ou seja,

[026] aproximadamente na região de 50%.

[027] Tal como mencionado acima, o uso de aceleradores de polimerização nas composições de acordo com a presente invenção permite acelerar a formação de gel dos adesivos que utilizam essas composições, e modificar o pico de exotermia. Pode ser, porém, vantajoso controlar essa formação de gel, e retardá-la. Isso pode ser realizado por adição, a uma composição de acordo com a presente invenção, de uma amina (d) escolhida no grupo das anilinas, toluidinas e fenóis, substituídos ou não. São particularmente preferidas as para-toluidinas de fórmula:



[028] Os grupos R' e R'' que podem ser usados são em particular grupos alquilas com C₁ a C₆, grupos OH, grupos OC_nH_{2n+1} com n inferior ou igual a 4, grupos OOCCH₃ ou similares, grupos OR no qual R é um alquila com C₁ a C₆. Aminas (d) particularmente apropriadas são sobretudo N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-p-toluidina, N-metil-N-hidroxi-etil-p-toluidina ou N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-3-metil-anilina, ou 2,4,6-tri(dimetilaminometil) fenol. A quantidade dessas aminas na composição está compreendida entre 0,5 e 3% em peso.

[029] A composição pode ainda conter um monômero acrilato ou metacrilato metálico (e) (sal metálico (ou similar) de ácido acrílico ou metacrílico), e em particular à base de zinco. A presença desse composto na

composição permite em particular melhorar o nível de desempenho mecânico do adesivo, bem como ajustar os tempos de gel e/ou de exotermia. Como composto (e), podem ser utilizados em particular monômeros diacrilato de zinco, dimetacrilato de zinco, monometacrilato de zinco, diacrilato de ferro, dimetacrilato de ferro, monometacrilato de ferro, diacrilato de cálcio, dimetacrilato de cálcio, monometacrilato de cálcio, diacrilato de magnésio, dimetacrilato de magnésio, monometacrilato de magnésio. A quantidade desse sal na composição está compreendida entre 0,5% e 3% em peso.

[030] É preferível que a composição contenha também pelo menos um elastômero (f). Se for preciso, o elastômero (f) é funcionalizado (apresentando uma ligação dupla em suas extremidades, em particular funções metacrilato para melhorar as ligações com os monômeros). Em certos casos, é escolhido um elastômero líquido. É utilizado de preferência pelo menos um elastômero funcionalizado, sozinho ou em mistura com pelo menos um elastômero não-funcionalizado.

[031] Quando a composição contiver um ou mais copolímeros em bloco elastoméricos (ver a seguir), o elastômero (f) é escolhido de tal maneira que seja compatível em solução com os copolímeros em bloco utilizados. Em particular, ele é escolhido de tal maneira que seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand seja compatível com os parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos copolímeros em blocos utilizados. Em particular, o elastômero (f) é escolhido de tal maneira que seu valor não difira em mais de 10% da média dos valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos copolímeros em bloco utilizados (por exemplo $8,3 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2}$ para o SIBS MD6455). O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é bem conhecido e é calculado pela raiz quadrada da densidade de energia coesiva do composto. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand está diretamente ligado às forças de dispersão (forças de Van der Waals) que são exercidas entre as moléculas de

uma substância química. Em particular, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (expresso em $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) do elastômero (h) está compreendido entre 8 e 9 (entre 16 e 19 quando os parâmetros de solubilidade são expressos $\text{MPa}^{1/2}$). São assim utilizados de preferência elastômeros de tipo homopolímeros (polibutadieno é escolhido preferencialmente por ser líquido e funcionalizado), ou poliisopreno do tipo homopolímero. Também pode ser utilizado o policloropreno (Neoprene ADIO, DuPont, USA). Também podem ser utilizados elastômeros copolímeros de butadieno-acrilonitrila em particular os funcionalizados. As funcionalidades são portadas pelas cadeias terminais e os grupos funcionais que podem ser usados são grupos carboxila (COOH), amina (NH or NH_2), metacrilato de vinila ou epóxi.

[032] É, portanto, possível usar um polibutadieno funcionalizado tal como o HYPRO™ VTB 2000x168 (terminações vinílicas), sozinho ou em mistura com um policloropreno ou um polibutadieno não-funcionalizado tal como o HYPRO™ CTB 2000x162 (terminações carboxílicas) (Emerald Performance Materials (EPM), Cuyahoga Falls, Ohio, USA). É também possível usar HYPRO™ VTBNX ou CTBNX (copolímeros butadieno-acrilonitrila) que possuem respectivamente as funções carboxila e vinila, e mais particularmente HYPRO™ VTBNX 1300x43 ou 1300x33.

[033] Este elastômero (f) está preferencialmente presente em uma quantidade compreendida entre 4% e 30% em peso na composição de acordo com a presente invenção, de preferência entre 6% e 15%, mais preferencialmente ainda entre 8% e 12%. É utilizada uma quantidade menor de elastômero quando a composição contiver um ou mais copolímeros em bloco (ver abaixo).

[034] Em um modo de realização particular, a composição contém ainda um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e pelo menos um segundo monômero (g). O referido segundo monômero do

copolímero em bloco elastomérico (g) é vantajosamente escolhido entre isopreno, butadieno e etileno. Em particular, o copolímero em bloco (g) é 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.

[035] A composição de acordo com a presente invenção pode também

[036] conter uma mistura diferentes copolímeros em bloco. Assim, em outro modo de realização, a composição compreende um copolímero em bloco estireno-isopreno-estireno (SIS) (g) e pelo menos um copolímero em bloco que contém estireno e butadieno ou etileno (h).

[037] Quando contiver butadieno, esse copolímero em bloco (h) pode ser um estireno-butadieno-estireno (SBS) ou um copolímero estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS) tal como Kraton MD6455 (da empresa Kraton Polymers) descrito pelo Dr. Donn DuMadeira & al, no congresso "Adhesives & Sealants Council Meeting" [Encontro do Conselho de Adesivos e Selantes], Louisville, KY, 9-12 de outubro de 2005.

[038] Quando contiver etileno, esse copolímero em bloco (h) 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).

[039] Em um modo de realização preferido da presente invenção, o copolímero em bloco (h) contém butadieno.

[040] De modo preferido, o estireno está presente em uma proporção compreendida entre 15% e 50%, mais particularmente entre 22% e 40%, mais preferencialmente ainda aproximadamente 28%-33% em peso do copolímero SBS. O estireno está presente em uma proporção compreendida

entre 12% e 24%, mais preferencialmente aproximadamente 18%-19% em peso nos copolímeros SIS ou SIBS.

[041] De preferência, a composição contém uma mistura de um SIS e de um SIBS em uma proporção que varia de 4:1 (em peso na composição) a 1,5:1. A proporção preferida de SIS em relação ao SIBS é de aproximadamente 3: 1 ou 3,3: 1. No entanto, é também possível usar uma mistura de SIS e de SBS nas mesmas proporções relativas que a mistura SIS / SIBS. Também pode ser usada uma mistura de SIS, SIBS e SBS. É possível também adicionar

[042] outro copolímero em bloco a uma dessas misturas.

[043] Os copolímeros em bloco SIS, SBS ou SIBS que podem ser usados de acordo com a presente invenção são bem conhecidos pelo técnico no assunto. Tais copolímeros 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 K1161, o SBS Kraton D1102 descrito em US 5,106,917 e o SIBS Kraton MD6455 ou Kraton MD 6460.

[044] O técnico no assunto sabe como escolher os copolímeros em bloco SIS, SIBS, SBS utilizáveis na composição de acordo com a presente invenção, entre os existentes, particularmente em função de sua facilidade de dissolução nos monômeros utilizados, ou de sua resistência mecânica à tração.

[045] 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 copolímero(s) em bloco elastomérico(s).

[046] 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.

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

[048] 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.

[049] Se a composição contiver um ou mais copolímeros em bloco, as

[050] proporções relativas da mistura de copolímeros em bloco ((g) e/ou (h)) e do elastômero (f) estão compreendidas entre 4:1 e 0,5:1 em peso na composição, de preferência de aproximadamente 2:1. Todavia, é possível também ter proporções relativas da ordem de aproximadamente 0,5:1.

[051] A composição de acordo com a presente invenção pode ainda conter partículas poliméricas elastoméricas (i). Essas partículas, denominadas “núcleo-concha” (*core-shell*), são bem conhecidas do técnico no assunto, e são formadas por uma concha termoplástica “dura”, preferencialmente à base de polimetacrilato de metila (PMMA), e por um núcleo elastomérico geralmente à base de butadieno, muitas vezes copolimerizado com estireno, ou de base acrílica. Na realização da presente invenção, menção especial pode ser feita aos polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), metacrilato-butadieno-estireno (MBS), metacrilato-acrilonitrila-butadieno-estireno (MABS), metacrilato-acrilonitrila e suas misturas.

[052] Essas partículas contêm um núcleo elastomérico reticulado, envolvido por uma concha termoplástica, que é frequentemente um polímero de metacrilato de metila (PMMA). As patentes US 3,985,703, US

4,304,709, US 6,433,091, EP 1256615 ou US 6,869,497 descrevem em particular essas partículas, que são, portanto, bem conhecidas pelo técnico no assunto.

[053] São preferidas em particular partículas modificadoras de impacto e, sobretudo, os modificadores de impacto MBS. Em um modo de realização preferido, esses MBSs apresentam uma pequena reticulação do polímero que forma o núcleo. Além disso, esses MBS, além de sua resistência ao impacto, apresentam de preferência uma resistência ao craqueamento produzido pelos impactos.

[054] Os polímeros núcleo-concha estão disponíveis junto a diversas empresas. Pode, assim, ser citada a GE Plastics ou Arkema (Paris, França). As

[055] partículas preferidas são em particular de tipo Clearstrength C301, C303H, C223, C350, C351, E920 ou C859 da Arkema, sendo que os MBSs C301 e C303H são preferidos. Pode também ser utilizado o Durastrength D300 ou D340 da Arkema, que apresenta um núcleo acrílico envolvido por um invólucro de PMMA. Da mesma forma, podem também ser utilizados os MBSs desenvolvidos pela Rohm e Haas (Filadélfia, PA, Estados Unidos), em particular o Paraloid™ BTA 753.

[056] Essas partículas (i) podem ser utilizadas sozinhas ou em mistura. Assim, em um modo de realização particular da presente invenção, é utilizada uma mistura de partículas MBS (em particular as partículas C303H, C301) e de partículas que apresentam um invólucro PMMA e um núcleo acrilonitrila (em particular as partículas D340).

[057] De preferência, essas partículas (i) estão presentes na composição em uma quantidade compreendida entre 2% e 20% em peso da composição, de preferência entre 5% e 15% em peso.

[058] Em um modo de realização particular, a composição contém também pelo menos um monômero éster acrílico (j) no qual a parte álcool apresenta uma cadeia linear de pelo menos 6 átomos de carbono (uma cadeia longa). Assim, são utilizados preferencialmente metacrilato de laurila, metacrilato de 2-etilhexila, acrilato de 2-etilhexila, ésteres à base de polietileno-glicol, ou misturas destes ésteres. É preferível que a composição contenha no máximo 10%, mais preferencialmente no máximo 8%, e mais preferencialmente ainda 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. De modo preferido, quando a composição contiver apenas um único monômero éster acrílico (h), é preferível 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 (j). Neste caso, é preferível que cada um esteja no

[059] máximo presente a 5%.

[060] A composição pode também conter outros monômeros tais como a acrilonitrila, a metacrilonitrila, ou o estireno.

[061] A composição de acordo com a presente invenção pode ainda conter um monômero ácido tal como um monômero ácido polimerizável por radicais livres conhecido na arte do tipo ácido carboxílico insaturado, ácido maleico, ácido crotônico, ácido isoftálico, ácido fumárico. É possível também adicionar acrilato de isobornila (IBXA), metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropila (HPMA), acrilato de 2-(perfluorocetil)etila (POA), acrilato de tetra-hidrofurfurila (THFA), isobutoximetilacrilamida (IBMA). Podem também ser adicionadas misturas desses compostos, em particular uma mistura de HEMA e HPMA. São preferidos o ácido metacrílico ou o ácido

acrílico, ou o HEMA. São adicionados entre 2 e 10% desse composto, de preferência entre 3 e 7%.

[062] A composição de acordo com a presente invenção pode ainda conter, em seus modos de realização preferidos, pelo menos um composto adicional tal como um agente de reologia. O agente de reologia serve para garantir 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 6500 (Kusumoto Chemicals Ltd, Japão) ou elementos pulverulentos à base de sílica ou equivalentes (sílica pirogenada ou sílica esfumada não tratada).

[063] A composição pode também conter íons metálicos, bem como outros compostos tais como a sacarina (edulcorante autorizado na Europa sob o número E-954, também chamada 1,1-Dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona) ou seus derivados (ver WO 87/000536), e/ou a 1'-1-acetil-2-fenil-hidrazina (entre 0,1% e

[064] 5% em peso).

[065] Outros elementos tais como cargas minerais (TiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 ,

[066] fosfato de zinco), estabilizantes ultravioletas (tais como 2-hidroxifeniltriazina, Tinuvin 400 de Ciba-Geigy) e cera, podem igualmente ser adicionados à composição de acordo com a presente invenção. Inibidores de polimerização por radicais livres tais como o BHT, ou benzoquinonas como a naftoquinona, a hidroquinona ou a etilhidroquinona podem também ser adicionados para aumentar o tempo de vida da composição.

[067] Em outro modo de realização, a presente invenção trata de uma composição que compreende um monômero éster metacrilato, um acelerador / iniciador de polimerização que compreende uma amina terciária de

fórmula (l) tal como definida acima, e sacarina (ou um derivado da sacarina). Neste modo de realização, pode ser vantajoso que essa composição contenha um monômero ácido, em particular o HEMA. Neste modo de realização, a presença do promotor de adesão (b) é preferida, mais não obrigatória. Neste modo de realização, a composição pode ainda conter os elementos (d) a (j) tais como descritos acima, bem como os outros elementos mencionados assim.

[068] Tal como mencionado anteriormente, os adesivos estruturais são formados de dois elementos que são uma composição de acordo com a presente invenção e um agente catalisador da polimerização e solidificação do adesivo. Estes dois elementos são armazenados em dois compartimentos diferentes e são misturados durante a aplicação do adesivo.

[069] Tal como mencionado anteriormente, é escolhido um agente catalisador que é um iniciador de polimerização por radicais livres, em particular à base de peróxido. Estes agentes são bem conhecidos na arte. Podem ser escolhidos em particular o peróxido de benzoíla, o terc-butilperoxibenzoato, e o hidroxiperóxido de cumeno. De modo preferencial quando o agente catalisador contém entre 5% e 40% em peso de peróxido, em particular aproximadamente 20% em peso de peróxido. É utilizada em particular uma pasta que contém aproximadamente 20% de peróxido de benzoíla. Esse agente catalisador está em particular contido em um plastificante como o ftalato de diisobutila ou o ftalato de benzila.

[070] O agente catalisador é utilizado em uma razão de 1: 1 a 1: 30 (em volume), de preferência de 1:5 a 1:30, e mais preferencialmente ainda de aproximadamente 1: 10 em relação ao segundo elemento que é a composição de acordo com a presente invenção.

[071] A presente invenção trata, portanto, do uso combinado de uma composição de acordo com a presente invenção e de um agente catalisador que compreende um iniciador de polimerização radicalar do tipo

peróxido em um processo de ligação por adesão de um material sobre um segundo material, e em particular quando pelo menos um dos materiais for metálico.

[072] O uso de uma composição de acordo com a presente invenção e de um agente catalisador permite, portanto, efetuar colagens de metais, plásticos, compósitos sobre um compósito e encontra assim sua aplicação em particular no campo da construção de silos, de barcos ou de reboques de caminhões. A referida composição pode também ser utilizada no campo da construção de automóveis, ou no campo ferroviário.

[073] Assim, a composição permite a ligação por adesão de um material sobre outro material, e um ou outro material é em particular um metal, um plástico, madeira ou um compósito. É possível, portanto, utilizar a composição em uma ou outras 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.

[074] A composição de acordo com a presente invenção é também particularmente interessante quando convém colar um material sobre um material compósito ou metálico.

[075] Os adesivos estruturais metacrilatos flexíveis com alto

[076] desempenho mecânico obtidos com a composição de acordo com a presente invenção são resilientes, resistentes aos impactos e às vibrações. Os referidos adesivos permitem realizar montagens por colagem entre materiais de uma mesma natureza química ou diferentes, por exemplo: concretos, madeira, cerâmicas, vidros, ferritas, 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 com fibras de vidro, estratificados,

estruturas em forma de colméia, e de qualquer material pintado ou laqueado. Os adesivos estruturais obtidos com a composição de acordo com a presente invenção são particularmente vantajosos para a colagem do aço galvanizado ou do aço eletrogalvanizado.

[077] Eles podem ainda preencher grandes lacunas entre os substratos, de espessuras, de rugosidades, de nivelamento diferentes e variáveis com melhor distribuição das tensões.

[078] A flexibilidade dessa composição permite assim recuperar os esforços de dilatações diferenciais entre os substratos sobre comprimentos longos de vários metros, diminuindo e anulando as falhas de geometria (ângulo, rugosidade, planicidade).

[079] As aplicações e setores de atividades visadas compreendem em particular:

[080] Colagem de reforços, trilhos, estruturas, vigas, esticadores, painéis, divisórias, fixações, suportes, elementos de carroceria, esquadrias de reforço, encaixes, elementos cilíndricos e cônicos, dobradiças, armações, etc. Colagem com obtenção de estratificação em divisória, colagem com preenchimento que exige uma resistência mecânica elevada.

[081] Em particular, colagem de qualquer elemento de estrutura ou mecânico colados na construção naval, automobilística, ferroviária (e infraestruturas), aeronáutica, aeroespacial, de equipamentos eletrônicos, electromecânicos, de eletrodomésticos, de estruturas militares, de letreiros, de painéis de sinalização (e publicitários), de mobiliários urbanos, de marcenarias externas (janelas, portas francesas, portões de entrada e de garagens), de moinhos de vento, contêineres, de obras de arte e de infraestrutura (em particular, as pontes suspensas, plataformas petrolíferas em alto mar, e angares), construção e fixação e de fachada de imóveis e de painéis solares.

[082] Quando o adesivo produzido com uma composição de acordo com a presente invenção apresenta uma formação de gel rápida, isso permite resolver as seguintes problemáticas:

- Colagem de ímã na fabricação de alto-falante: o aumento rápido de tempo de gel na linha de montagem permite de fato imobilizar ou fixar as peças rapidamente sem que elas tenham tempo de deslizar uma sobre a outra com uma cadência de fabricação elevada que permite a realização de uma colagem a cada 2 minutos em vez de 4 minutos.

- Colagem de ímã (fabricação de motores de limpadores de pára-brisas, pequenos motores, montagem de componente eletrônico,

- Colagem de encaixes de retrovisor em pára-brisa: metal e plástico sobre vidro folhado, (para o reparo, o operador não deve manter mais de um a dois minutos o encaixe sobre o vidro)

- Colagem de encaixe na vertical sobre suportes de metais e compósitos: encaixe de inox macho sobre uma placa quadrada de 32 x 32 mm sobre a qual é soldada uma bucha com rosca: trata-se de um encaixe macho com uma placa perfurada de 38 mm de diâmetro sobre a qual está soldado um pino roscado M6 de 25 mm de comprimento (ver em particular os encaixes BIGHEAD® (Bighead Bonding Fastener, Bournemouth, GB)). A colagem rápida com um tempo de gel é necessária para evitar que o encaixe perfurado deslize sobre o suporte vertical. A cola desempenha rapidamente seu papel de rebite nas perfurações do encaixe.

- Posicionamento rápido em linhas de montagem de forte cadência e em numerosos materiais

- Posicionamento e colagem de peças de embalagens,

- Montagem rápida em uma cadeia de montagem com folgas que podem ser elevadas até 5 mm e com uma multiplicidade de materiais: alumínio,

aço, aço galvanizado, aço inoxidável, aço eletro galvanizado, bronze, aço laqueado, termoplásticos, vidros, e compósitos,

- Colagem em madeira e compensado, que permite evitar uma absorção muito rápida dos monômeros pela madeira.

EXEMPLOS

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

EXEMPLO 1

MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS E METODOLOGIA

[084] São utilizados os seguintes elementos:

Composição

monômero éster metacrilato (a): metacrilato de metila (MAM) / metacrilato de isobornila / metacrilato de hidroxietila

elastômero líquido funcionalizado (f): HYPRO™ VTB 2000x168 (EPM, USA)

monômero ácido: ácido metacrílico (MAA)

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

acelerador de polimerização (c): 4,4',4" metildinetris (N, N-dimetilanilina) (LCV)

acelerador de polimerização (controle): N, N dimetilanilina (DMA),
ou dimetil para-toluidina (DMPT)

toluidina (d): N,N-bis-(2-hidroxietila)-p-toluidina (PTE)

dimetacrilato de Zinco (e): SR 708 (Sartomer)

cargas: íons metálicos, agentes de reologia, agentes pulverulentos

copolímero SIS (g): Kraton DI1160 (Kraton Polymers)

copolímero SIBS (h): Kraton MD6455 (Kraton Polymers) 25

modificador de reologia: Disparlon 6500 (Kusumoto Chemicals)

partículas poliméricas elastoméricas (i): Cleartrength C303H

(Arkema)

agente catalisador

peróxido de benzoíla a 20%.

[085] Razão de mistura composição: catalisador = 10:1

[086] A resistência ao cisalhamento por tração (RC) é medida de acordo com a norma ISO 4587. Descrevendo de modo breve, são utilizados corpos de prova de alumínio 2024T3 de dimensões 100 x 25 x 1,6 mm (comprimento x largura x espessura - C 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. É medida em seguida a força necessária para romper a adesão puxando sobre os dois corpos de prova.

[087] A fim de ser utilizável industrialmente, é preferível que o adesivo seja manipulável durante vários minutos (o que corresponde ao tempo de gel) e polimerize rapidamente após a formação de gel. É preferível que o tempo de exotermia máximo seja aproximado do tempo de gel para que o usuário possa manipular rapidamente suas peças.

[088] É também medido o tempo de gel, bem como o pico de exotermia máximo.

EXEMPLO 2

USO DE UMA POLIAMINA DE ALTO PESO MOLECULAR

[089] São analisadas as seguintes composições:

Componentes	A1	A2	A3	A4	A5
Metacrilato de metila	28,5	28,5	28,5	27,0	29,0
VTB 2000 x 168	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0

Componentes	A1	A2	A3	A4	A5
Metacrilato de isobornila	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Metacrilato de hidroxietila	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ácido metacrílico	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Genorad 40	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
SR 708	-	-	-	1,5	-
DMA	1,0	-	-	-	-
DMPT	-	1,0			-
PTE					-
LCV	-	-	1,0	1,0	1,0
Cargas	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0
Tempo de gel (sobre 20 gr)	9 mim 25 s	4 mim 10 s	54 s	54 s	2 min 33 s
Exotermia máxima	15 min 40s 108°C	7 min 36 s 116°C	8 min 28 s 119°C	2 min 36 s 109,5°C	71 min 48 s 89°C
Resistência ao cisalhamento	16,7 MPa	15,7 MPa	16,3 MPa	17,9 MPa	15,8 MPa
Superfícies de ruptura	Coesivo 100%	Coesivo 100%	Coesivo 100%	Coesivo 100%	Coesivo 100%

[090] **Formulação A1:** utiliza uma amina tal como descrita na arte anterior (controle).

[091] **Formulação A2:** utiliza uma amina tal como descrita na arte anterior (controle).

[092] **Formulação A3:** o tempo de formação de gel é muito rápido, e o pico fica mais distante.

[093] **Formulação A4:** utilização do SR 708 da Sartomer em combinação com o LVC: esse monômero dimetacrilato metálico acelera a velocidade de polimerização (tempo de exotermia) e melhora os desempenhos mecânicos.

[094] Esses resultados mostram, portanto, que o uso de uma poliamina com alto peso molecular permite acelerar a formação de gel, mantendo ao mesmo tempo um pico de exotermia distante dessa formação de gel. A adição

de diferentes componentes à mistura permite controlar formação de gel e o pico de exotermia, mantendo ou melhorando os desempenhos mecânicos.

EXEMPLO 3

COLAGEM AÇO GALVANIZADO TEMPERADO A QUENTE SOBRE SI MESMO

[095] Medida da resistência ao cisalhamento de acordo com o protocolo da norma ISO 4587 (corpos de prova de aço galvanizado).

Componentes	B1	B2	B3	B4	B5
Metacrilato de metila	28,1	27,4	25,4	26,25	28,25
1,4 naftoquinona	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
VTB 2000 x 168	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Metacrilato de isobornila	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Metacrilato de hidroxietila	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ácido metacrílico	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Genorad 40	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Sacarina	-	-	2,0	2,0	-
DMA	-	0,9	0,9	-	-
PTE	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2
LCV	0,5	-	-	0,05	0,05
Cargas	23,5	24,0	24,0	24,0	24,0
Resistência ao cisalhamento	15,7 MPa	1,1 MPa	9,3 MPa	8,2 MPa	1,5 MPa
Superfícies de ruptura	100%	100%	100%	100%	100%
	Coesivo	Adesivo	Adesivo	Adesivo	Adesivo

[096] NB: a resistência ao cisalhamento da formulação B1 é efetuada com alumínio. Para B1, tempo de gel (em 20gr): 11mn 52s. Exotermia máxima: 14mn36s, 104°C. O tempo de formação de gel fica então retardado e fica próximo do tempo de exotermia máximo. Esse adesivo é particularmente apropriado para usos no campo da colagem de grandes peças.

EXEMPLO 4

COLAGEM AÇO ELETROGALVANIZADO REALIZADO SOBRE SI MESMO

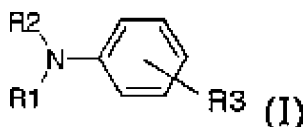
[097] Medida da resistência ao cisalhamento de acordo com o protocolo da norma ISO 4587 (corpos de prova de aço eletrogalvanizado).

Componentes	C1	C2	C3	C4	C5
Metacrilato de metila	49.997	49.997	49.997	49.997	48,797
1,4 naftoquinona	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Kraton D1160	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Kraton MD6455	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
VTB 2000 x 168	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
A2EH	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
HEMA	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Genorad 40	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Ácido metacrílico	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Sacarina	-	-	2,0	2,0	2,0
DMPT	0,9	-	-	0,9	-
DMA	-	0,9	0,9	-	-
LCV	-	-	-	-	0,1
PTE	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ClearStrenght 303H	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Disparlon 6500	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Resistência ao cisalhamento	1,3 MPa	2,7 MPa	19,1 MPa	5,2 MPa	18,3 MPa
Superfícies de ruptura	100%	100%	100%	100%	100%
	Adesivo	Adesivo	Coesivo	Adesivo	Coesivo

REIVINDICAÇÕES

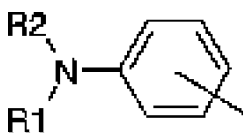
1. COMPOSIÇÃO utilizável em um adesivo estrutural, caracterizada pelo referido adesivo estrutural ser formado a partir da referida composição e de um agente catalisador que compreende um iniciador de polimerização radicalar do tipo peróxido, sendo que a referida composição compreende:

- (a) pelo menos um monômero de éster metacrilato,
- (b) um promotor de adesão à base de éster de fosfato,
- (c) um acelerador de polimerização que compreende uma amina terciária de fórmula I:



na qual:

- o grupo R3 é um grupo eletrodoador por ressonância que compreende pelo menos um grupo aromático que é suscetível de formar, com o radical:



e em combinação com o referido iniciador de polimerização radicalar, um sistema conjugado que apresenta uma absorção no campo visível do espectro eletromagnético, para gerar uma coloração do referido polímero durante a reação de polimerização do referido monômero,

- os grupos R1 e R2 são respectiva e independentemente:

- grupos alquila com C₁ a C₁₆, de preferência com C₁ a C₅, lineares ou ramificados,

- grupos arila ou arilalquila com C₅ a C₃₀, de preferência com C₅ a C₁₀,

- grupos alquilideno com C₂ a C₁₅, de preferência com C₂ a C₅, em que a referida composição ainda compreende sacarina.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda um monômero ácido que pode ser polimerizado por radicais livres.

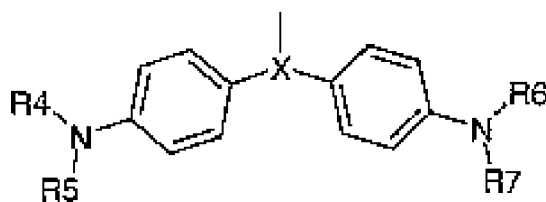
3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo referido monômero ácido que pode ser polimerizado por radicais livres ser selecionado a partir do grupo de ácido maleico, ácido crotônico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido metacrílico e ácido acrílico.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por compreender ainda um composto selecionado do grupo consistindo em acrilato de isobornila (IBXA), metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), metacrilato de 2-hidroxipropila (HPMA), acrilato de 2-(perfluorocetil)etila (POA), acrilato de tetrahidrofurfurila (THFA) ou isobutoxi-metilacrilamida (IBMA).

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por compreender uma mistura de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) e metacrilato de 2-hidroxipropila (HPMA).

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo referido grupo R3 compreender pelo menos uma amina terciária ligada a um grupo aromático.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo grupo R3 ser um grupo sob a forma:



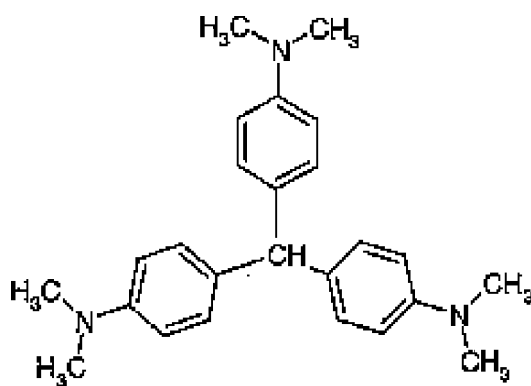
na qual:

- X é escolhido entre: CH e N, e

- R4, R5, R6 e R7 são escolhidos entre:

- grupos alquila com C₁ a C₁₆, de preferência com C₁ a C₅, lineares ou ramificados,
- grupos arila ou arilalquila com C₅ a C₃₀, de preferência com C₅ a C₁₀,
- grupos alquilideno com C₂ a C₁₅, de preferência com C₂ a C₅.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo referido acelerador de polimerização corresponder à fórmula:



9. COMPOSIÇÃO, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo referido promotor de adesão à base de éster de fosfato ser metacrilato.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo referido promotor de adesão à base de

éster de fosfato ser o éster fosfato metacrilato de 2-hidroxietila ou uma mistura de ésteres mono e difosfato de metacrilato de 2-hidroxietila.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada por compreender ainda uma amina (d) selecionada a partir do grupo constituído por toluidinas, anilinas e fenóis, substituídos ou não substituídos.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada por compreender ainda um monômero acrilato metálico (e).

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo referido monômero acrilato metálico (e) ser selecionado entre os monômeros diacrilato de zinco, dimetacrilato de zinco, monometacrilato de zinco, diacrilato de ferro, dimetacrilato de ferro, monometacrilato de ferro, diacrilato de cálcio, dimetacrilato de cálcio, monometacrilato de cálcio, diacrilato de magnésio, dimetacrilato de magnésio e monometacrilato de magnésio.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada por compreender ainda pelo menos um elastômero (f).

15. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo referido elastômero (f) ser selecionado entre polibutadieno, poli-isopreno, policloropreno, funcionalizados ou não funcionalizados e misturas desses elementos.

16. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizada por compreender ainda um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e pelo menos um segundo monômero (g).

17. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo referido segundo monômero do copolímero em bloco elastomérico (g) ser escolhido entre isopreno, butadieno e etileno.

18. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 17, caracterizada pelo referido copolímero em bloco elastomérico (g) ser um copolímero estireno-isopreno-estireno (SIS), e a referida composição compreender ainda pelo menos um copolímero em bloco elastomérico que contém estireno e (butadieno ou etileno) (h).

19. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo referido pelo menos um copolímero em bloco elastomérico (h) ser selecionado a partir de um grupo que consiste em copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) e um copolímero estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS).

20. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizada por compreender ainda partículas (i) formadas a partir de uma concha termoplástica e um núcleo elastomérico.

21. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelas referidas partículas (i) serem selecionadas do grupo que consiste em partículas de acrilonitrila-butadieno-estireno, metacrilato-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrila-butadieno-estireno, metacrilato-acrilonitrila e suas misturas.

22. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizada por compreender ainda pelo menos um monômero de éster acrilato (j) no qual a parte álcool apresenta pelo menos uma cadeia linear de pelo menos 6 átomos de carbono.

23. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo referido pelo menos um monômero de éster acrilato (j) ser um monômero metacrilato ou acrilato.

24. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 a 23, caracterizada por compreender uma mistura de dois monômeros acrilato (j).

25. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizada por compreender ainda pelo menos um composto adicional selecionado entre um modificador de reologia e um monômero ácido.

26. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 25, caracterizada pelo referido monômero de éster metacrilato (a) ser selecionado a partir do grupo que consistem em metacrilato de metila e metacrilato de etila.

27. COMPOSIÇÃO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizada por compreender ainda monômero selecionado a partir de metacrilato de tetraidrofurfurila, metacrilato de fenoxietila, metacrilato de isobornila, metacrilato de glicidila éter, metacrilato de benzila, metacrilato de ciclohexila, metacrilato de trimetilciclohexila e metacrilato de hidroxietila.

28. USO COMBINADO DE UMA COMPOSIÇÃO, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado por combinar a referida composição e um agente catalisador que compreende um iniciador de polimerização radicalar do tipo peróxido em um processo de ligação por adesão de um material a um segundo material.

29. USO, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por pelo menos um material ser metálico.