DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96 501

REQUERENTE: LORD CORPORATION, norte americana, com sede em 2000 West Grandview Blvd., P.O. Box 10038, Erie, Pa. 16514-0038, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo de ligação de borracha a metal por meio de uma composição à base de polímero de dieno epoxidado"

INVENTORES: Hiroyoshi Ozawa, Masazumi Izawa e Akihiko Kasuya

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América em 16 de Janeiro de 1990 sob o nº 07/464 137

72 099
BKCD/MP
IR-1824/CE)

PATENTE Nº 96 501

"Processo de ligação de borracha a metal por meio de uma composição à base de polímero de dieno epoxidado"

para que

LORD CORPORATION, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo melhorado para a ligação de um substrato de borracha a um substrato metálico, em que inicialmente uma composição primária é aplicada à superfície do referido substrato metálico e o substrato de borracha é, seguidamente, ligado à superfície metálica, contendo a composição primária, usando um adesivo de ligação de borracha a metal, caracterizando-se por compreender o emprego, como composição primária, de uma mistura constituída por um polímero de dieno epoxidado, possuindo um peso molecular de cerca de 500 a 30 000 e uma resina fenólica tipo resol, numa razão ponderal de cerca de 2 a 100 partes do referido polímero de dieno, por 100 partes de resina fenólica tipo resol referida.



MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo melhorado para a ligação de borracha a metal. Mais particularmente, o invento refere-se a uma mistura constituída por um polímero de dieno epoxidado e por resinas fenólicas metiloladas, como primário em operações de ligação de borracha a metal.

Na ligação adesiva de borracha a metal é usualmente necessário utilizar um primário para assegurar a formação de uma ligação adesiva forte. Além disso, em muitas aplicações os primários devem também ser flexíveis para acomodar operações de conformação de metais, sem perda de adesão do primário ao metal, resistência à corrosão, à degradação térmica ou química e à deterioração anódica ou catódica. Na formulação de composições primárias que possuam as propriedades acima referidas, deve também ter-se em atenção o requisito de que o primário deve não só formar uma ligação adesiva forte com o revestimento de cobertura, mas também intensificar a ligação entre o adesivo e o metal.

Muitas peças estruturais, utilizadas em várias aplicações industriais, contêm ligações adesivas de borracha a metal. Um exemplo de uma aplicação industrial que utiliza peças metálicas ligadas a substratos de borracha pode ser encontrado na industria automóvel em que se utilizam dispositivos de apoio de motores com enchimento de fluido, para montar motores em carrocerias de automóveis, de forma a isolar a vibração do motor. Os dispositivos de montagem empregam ligações de borracha a metal que são expostas a fluidos como o etilenoglicol. Às temperaturas cada vez mais elevadas que se experimentam nos motores automóveis actuais, muitos dos adesivos de borracha a metal utilizados nos dispositivos de apoio exibem deterioração e flexibilidade inaceitável nestes ambientes de fluidos a temperatura elevada.

Assim, o objectivo do presente invento inclui o processo de formação de uma ligação de borracha a substratos metálicos usando uma composição primária, que após revestimento com cobertura

proporciona um artigo ligado borracha-metal, exibindo grande flexibilidade e excelentes propriedades de ligação.

O presente invento proporciona também um conjunto borracha-metal ligado por uma ligação adesiva, ligação essa que exibe uma forte resistência à corrosão, ao calor, à humidade e a produtos químicos tais como sistemas etilenoglicol/água.

Segundo um aspecto, o presente invento consiste num processo melhorado para a ligação de um substrato metálico a um susbstrato de borracha em que a composição primária é primeiramente aplicada à superfície do substrato metálico e o substrato de borracha é, seguidamente, ligado à superfície do substrato metálico revestido com composição primária, usando um adesivo de ligação de borracha a metal; compreendendo o melhoramento referido, a utilização, como composição primária referida, de uma mistura compreendendo um polímero de dieno epoxidado, possuindo um peso molecular de cerca de 500 a 30 000 e uma resina fenólica tipo resol, numa proporção em peso de cerca de 2 a 100 partes do referido polímero de dieno por 100 partes da referida resina fenólica tipo resol.

Componente de Polímero de Dieno Epoxidado

O componente de polímero de dieno epoxidado internamente, da composição primária é uma borracha ou um polímero elastomérico contendo pelo menos um grupo epoxi na cadeia molecular do polímero e possuíndo um peso molecular de pelo menos cerca de 500 a cerca de 30 000. Em geral, o equivalente epoxi dos polímeros de dieno epoxidado, será pelo menos cerca de 500 até cerca de 30 000. O polímero de dieno epoxidado do presente invento é obtido por reacção de um polímero de dieno com um agente de epoxidação conhecido.

Os polímeros de dieno que são úteis para preparar os polímeros de dieno epoxidado do presente invento, incluem polibutadieno, polipentadieno, poliisopreno, borracha de dieno ou outros polímeros de dieno e seus derivados. Também podem ser usados os polímeros de dieno que possuem radicais funcionais tais

como o radical carboxilo e o radical hidroxilo, na extremidade das cadeias poliméricas.

Os agentes epoxidantes que podem ser feitos reagir com os polímeros de dieno do presente invento, incluem perácidos orgânicos, tais como o ácido perfórmico, o ácido peracético, o ácido perpropiónico, o ácido perlaurílico e o ácido perbenzóico; e hidroperóxidos orgânicos, tais como o hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno. Apesar de não ser necessário, pode utilizar-se um ácido carboxílico de menor peso molecular, tal como o ácido fórmico, o ácido acético ou o ácido propiónico, para intensificar o desempenho dos agentes epoxidantes de hidroperóxido.

A reacção de epoxidação é realizada adicionando um agente epoxidante a um polímero de dieno ou adicionando um polímero de dieno a um agente epoxidante. Os polímeros de dieno podem ser usados isolados ou com solventes que não reajam com os agentes epoxidantes. Os solventes típicos incluem o clorofórmio, o tetracloreto de carbono, o benzeno, o tolueno, o xileno e semelhantes. É, também, possível realizar a reacção de epoxidação utilizando misturas de peróxido de hidrogénio e de catalisadores de tipo catiónico, tais como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o ácido p-toluenossulfónico ou utilizando misturas de peróxido de hidrogénio e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular tais como o ácido fórmico, o ácido acético ou o ácido propiónico. Quando se utilizam as misturas anteriores de peróxido de hidrogénio e de ácido, os polímeros de dieno podem ser adicionados às misturas epoxidantes ou as misturas epoxidantes podem ser adicionadas aos polímeros de dieno ou a soluções dos polímeros de dieno.

Deve, também, notar-se que o ácido perbenzóico mencionado acima pode ser gerado in situ com os polímeros de dieno, por adição de benzaldeído à mistura reaccional na presença de oxigénio molecular e de radiacção ultravioleta, como é conhecido na arte.

Apesar de as quantidades de agentes epoxidantes requeridas

dependerem de sua natureza e das condições reaccionais, os agentes epoxidantes são, usualmente, utilizados em quantidades em excesso relativamente às quantidades calculadas para os níveis desejados de oxigénio oxirano no polímero de polibutadieno epoxidado final.

A temperatura da reacção de epoxidação depende da natureza dos agentes de epoxidação e dos catalisadores empregues. Se se utilizarem perácidos orgânicos a temperatura reaccional pode variar entre 0-95°C, preferivelmente 40-70°C. Se se utilizarem hidroperóxidos orgânicos, a temperatura pode variar entre 7--150°C, preferivelmente 90-140°C. O tempo de reacção depende da temperatura reaccional e do teor em oxigénio oxirano desejado, mas a reacção fica usualmente completa ao fim de algumas horas. Após terminar a reacção de epoxidação obtém-se um composto epoxi do material objecto e os catalisadores, solventes e materiais de baixo ponto de ebulição, residuais são removidos por filtração ou destilação sob pressão reduzida.

Em adição à descrição anterior, os polímeros de dieno epoxidado , podem ser obtidos por polimerização de um monómero possuindo uma ligação insaturada e um grupo epoxi nas suas moléculas, tal como o acrilato de glicidilo, o metacrilato de glicidilo, o éter glicidilalílico, e pelo menos um monómero insaturado dietilenicamente. conjugado, possuindo pelo menos 4 átomos de carbono, sozinho ou com uma quantidade residual de um monómero diferente. Os monómeros insaturados, dietilenicamente conjugados, adequados incluem o butadieno o isopreno, o cloropreno halogenado (por exemplo clorado), o butadieno, etc. Exemplos ilustrativos de monómeros olefinicamente insaturados, diferentes, copolimerizáveis, são os compostos de vinilo aromáticos tais como o estireno, o viniltolueno, o vinilxileno, o cloro-estireno, o bromo-estireno, o dicloro-estireno, α-metil-estireno, o acrilonitrilo, o metacrilonitrilo, o ácido acrílico, o ácido metacrílico, os ésteres de ácido acrílico tais como o acrilato de metilo, o acrilato de etilo, o acrilato de propilo, o acrilato de butilo, o acrilato de hexilo, o acrilato de

2-hidroxietilo, o acrilato de 2-hidroxipropilo, o acrilato de 2--etil-hexilo, os ésteres do ácido metacrílico tais como o metacrilato de metilo, o metacrilato de etilo, o metacrilato de propilo, o metacrilato de butilo, o metacrilato de hexilo, o metacrilato de laurilo, o metacrilato de 2-etil-hexilo, a acrilamida e a metacrilamida.

A reacção de polimerização para formação do componente de polímero de dieno epoxidado, como descrito imediatamente acima, é realizada de forma convencional tal como por polimerização em massa, polimerização em emulsão, polimerização em suspensão ou polimerização em solução, na presença de iniciadores por radicais convencionais, a uma temperatura de polimerização de 0°C a 150°C e sob pressão atmosférica ou sob pressão elevada. Se desejado, podem também empregar-se agentes de transferência de cadeias, tais como o dodecilmercaptano e o laurilmercaptano.

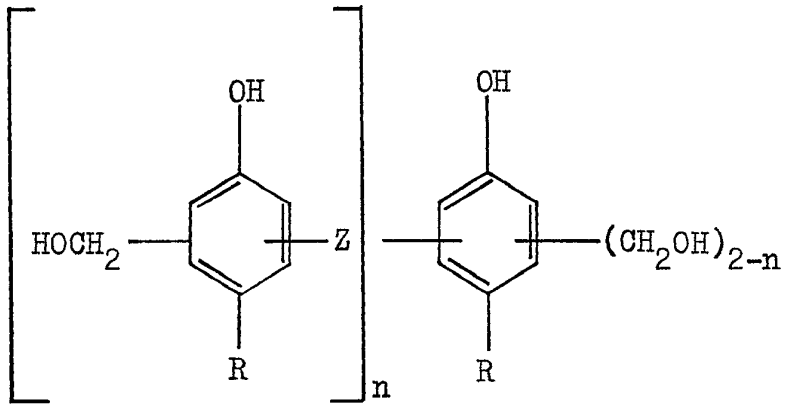
Exemplos de iniciadores por radiais adequados, incluem peróxidos orgânicos tais como peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-butilo, perbenzoato de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de metiletilcetona, catalisadores orgânicos azo, tais como 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azo-bis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azo-bis-ciclo-hexanona-1-carbonitrilo, hidrocloreto de 2,2'--azo-bis(2-amidinopropano); peróxidos inorgânicos como persulfato de potássio, persulfato de amónio, bromato de potássio e peróxido de hidrogénio.

Os polímeros de borracha de dieno epoxidado preferidos no processo do presente invento são o polibutadieno epoxidado e o policloropreno epoxidado, possuindo um equivalente de epoxi de cerca de 100 a 30 000.

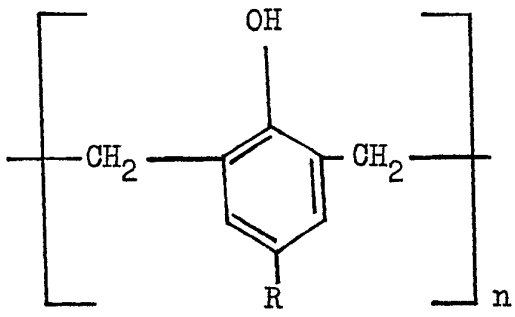
Resina Fenólica Tipo Resol

As resinas fenólicas tipo resol usadas no proceso do presente invento são resinas fenólicas metiloladas bem conhecidas, possuindo a estrutura:





em que Z é $-CH_2-$, $-CH_2OCH_2-$, ou



R é hidrogénio, radical hidrocarbonilo contendo de um a cerca de 18 átomos de carbono, $-CH_2OH$ e/ou CH_2OR' ou halogéneo (Cl, Br, F), n é zero ou 1 e m é um número inteiro entre 0-12.

Estas resinas são preparadas por reacção de um fenol com um excesso de formaldeído na presença de um catalisador alcalino. Para solubilidade em óleo é preferido um fenol possuíndo um grupo hidrocarboneto para-substituído, com pelo menos 4 átomos de carbono, tal como terc-butilo, terc-amilo, hexilo, nonilo, dodecilo, etc. Podem utilizar-se diversas formas de preparação tal como descrito no livro "Phenolic Resins", Páginas 95-77, A Knop e L. Plato, Springer-Verlag New York 1985. Estas resinas possuem teores de metilol relativamente elevados. Podem também usar-se misturas de resinas dimetilolfenólicas, tais como 2,6-dimetilol-4-nonilfenol e éter dibenzílico de 2,6-dimetilol-4-



-nonilfenol. Outras resinas fenólicas que sejam desejáveis, podem ser preparadas por reacção de uma mistura de fenol e de um fenol para-substituído adequado com formaldeído, originando desta forma uma resina possuindo uma série de anéis fenólicos e um grupo metilol ocasional, disponível para reticulação. Geralmente, as resinas dimetilol fenólicas preferidas, usadas nas composições do presente invento, possuem pesos moleculares compreendidos entre cerca de 210 e 3 000.

Ingredientes Opcionais

Podem incluir-se na composição primária diversos aditivos tais como cargas, formadoras de película suplementares, melhoradores de adesão e semelhantes, em quantidades conhecidas na arte, sem que sejam alteradas prejudicialmente as propriedades vantajosas desta composição. Esses aditivos podem intensificar a viscosidade e outras propriedades desejadas do ponto de vista da aplicação do primário. As cargas incluem materiais sólidos substancialmente inertes finamente divididos, tais como negro de carvão, sílica, óxido de titânio e pigmentos anticorrosão, tais como fosfato de zinco.

Na preparação para uso, a composição primária é preparada por mistura dos componentes num solvente orgânico tal como solventes álcool, por exemplo álcool metílico, álcool etílico, álcool butílico, álcool octílico, álcool 2-etil-hexílico, álcool nonílico, etc, solventes cetona, por exemplo acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, isoforona, etc, solventes éter, por exemplo éter isopropílico, éter n-butílico, éter etilenoglicolmonometílico, etilenoglicolmonoetilglicol etc, solventes éster, por exemplo acetato de etilo, acetato de isobutilo, acetato de n-butilo;acetato de 2-etil-hexilo, etc, solventes aromáticos, por exemplo tolueno, xileno, ciclo-hexano, etilbenzeno, etc, ou misturas dos solventes acima mencionados. Os solventes preferidos são os solventes cetona.

Para efectuar a mistura podem empregar-se quaisquer meios de mistura adequados, tais como um misturador de alto cisalhamento

ou um moinho de areia.

Adesivo de Revestimento de Cobertura

O componente adesivo de revestimento de cobertura pode ser qualquer dos adesivos empregues convencionalmente na ligação de borracha a metal. Os adesivos convencionais incluem composições contendo polímeros de condensação termocuráveis; polímeros e copolímeros polares de materiais etilenicamente insaturados, borrachas halogenadas e poliisocianatos.

O invento exibe resultados particularmente vantajosos quando o revestimento de cobertura é um polímero halogenado ou uma composição de borracha adesiva, tal como as descritas, por exemplo, nas Patentes dos EUA Nº3 258 388, 3 640 941, 3 282 883, 3 830 784, 4 119 587 as quais são todas aqui incorporadas como referência.

Os adesivos de ligação de borracha a metal, preferidos para uso no presente invento são constituídos por polímeros contendo halogéneo ou borrachas contendo pequenas quantidades de compostos aromáticos poli-C-nitroso, tal como é descrito na Patente dos EUA Nº 3 258 388.

Na operação de ligação, a composição de primário é aplicada à superfície metálica por escovagem, pulverização, imersão ou semelhante, preferivelmente após esta ter sido limpa. O revestimento primário é deixado secar e o adesivo de revestimento de cobertura é aplicado sobre este de forma convencional. O revestimento de cobertura é, então, deixado secar para remoção do solvente.

A secagem pode ser efectuada sob condições ambientes, isto é, a temperatura ambiente, em cerca de 30 a 40 minutos. A velocidade de evaporação de solvente pode ser aumentada pelo uso de calor, ar forçado ou ambos. Geralmente as temperaturas de secagem forçada deverão ser mantidas abaixo de 93°C (200°F).

As superfícies a ligar são então unidas uma à outra com a fase adesiva seca de permeio e o adesivo é curado sob calor e pressão suficiente para assegurar um contacto íntimo entre as



superfícies a ligar e o adesivo. O adesivo pode ser curado a temperaturas variando entre cerca de 121°C (250°F) e cerca de 204°C (400°F), durante um período de tempo compatível com a temperatura empregue. Assim, a uma temperatura próxima do limite inferior do intervalo de temperatura, a cura pode ser tão longa quanto uma hora; enquanto que no limite superior desse intervalo a cura pode ocorrer em apenas alguns minutos. As condições típicas representativas de cura são 121°C (250°F) para 60 minutos, 135°C (275°F) para 20 minutos e 149°C (300°F) para 5 minutos. As condições particulares seleccionadas podem ser ditadas, principalmente, pelos materiais a ligar. Por exemplo, na ligação de um elastómero não vulcanizado, caso em que a vulcanização (ou cura) do elastómero e a cura do adesivo ocorrerão ao mesmo tempo, serão seleccionadas condições adequadas para a vulcanização do elastómero.

Os exemplos que se seguem são apresentados apenas com fins ilustrativos e não devem ser considerados como limitantes. Nos exemplos, empregaram-se os testes seguintes para caracterizar o invento.

Teste de Resistência por Imersão em Etilenoglicol/Água

Imerge-se a peça em teste, após vulcanização a 160°C durante 15 minutos, numa mistura de etilenoglicol/água 70/30, mantida a uma temperatura de 120°C, durante 2 semanas, após o que se remove e se testa quanto à separação.

Teste de Flexibilidade de dobra a 90°

Os substratos metálicos revestidos com adesivo são ligados a secções de borracha com 0,64 centimetros, (0,25 polegadas) de espessura. A parte ligada é colocada sobre um torno e dobrada, aproximadanente 90° no meio da área ligada. A borracha é puxada do substrato metálico até ocorrer fractura. A fractura na borracha é desejável.

Resistência ao descasque ("Peel Strength")

As amostras de borracha ligada a metal são testadas de

acordo com a norma ASTM-D 429-B ajustada a um ângulo de 45 graus.

Resistência à Tensão

É a força necessária para fracturar espécimes de borracha, medida de acordo com ASTM-D 412-87.

EXEMPLO 1

A composição primária seguinte foi preparada por mistura dos ingredientes seguintes num moinho misturador de alta velocidade e elevado cisalhamento

Alquilresorcinol (Solução MEK a 60%)	25,0
Resina Resol (1)	75,0
Polibutadieno epoxi interno 2	30,0
Negro de carvão	32,5
Dióxido de titânio	93,6
Sílica hidrofóbica	3,9
MEK	780,0
	1 040,0

(1) BKS-2710C - Comercializado por Showa Kobunshi, Japão

(2) Polybd R 45 EPI - Comercializado por Idemitsu Petrochemical, Japão.

A composição resultante possui as seguintes propriedades:

Viscosidade (fuso #2, $1s^{-1}$ (60 rpm), a 25°C)	13 (CPS)
Peso específico (tina de peso específico de 100 ml, a 25°C)	0,955 (g/ml)
Teor em sólidos (seco durante 2 horas a 107°C)	25,7 (%)

Prepararam-se vários conjuntos de borracha ligada a metal, aplicando a formulação a uma superfície metálica preparada e, após secagem para remoção do solvente, aplicam-se sobre ela um revestimento de cobertura de um adesivo comercial de borracha a



metal. Uniu-se então uma peça de borracha e uma peça de metal com o primário/revestimento de cobertura de permeio, e as peças foram ligadas uma à outra com cura (vulcanização) durante 15 minutos a 160°C. Os conjuntos de borracha ligada a metal foram então submetidos ao Teste de Flexibilidade (Dobra a 90°) e ao Teste de Resistência a Etilenoglicol/Água. Quando se usou o revestimento de cobertura Chemlok R 220 (Lord Corporation) os resultados do Teste de Flexibilidade mostraram fractura total na borracha 100R e ausência total de fractura na interface adesiva.

Exemplo 2

As composições primárias identificadas no Exemplo 2 abaixo, são formadas como no Exemplo 1 e os conjuntos de borracha ligada a metal foram preparados de forma semelhante usando diversos adesivos comerciais de revestimento de cobertura na ligação de borracha a metal. Cada conjunto foi testado quanto a resistência à fusão, elasticidade e resistência à armazenagem.

(Peso seco)	A	B	C	D	E	F
Resorcinol	100	100	100	100	100	100
Polibutadieno Epoxi	20	-	20	-	20	-
Polivinilbutiral	-	-	-	-	-	20
Negro de carvão	10	10	10	10	10	10
TiO_2	30	30	30	30	30	30
Sílica	5	5	5	5	5	5
MEK	635	635	635	635	635	635
Revestimente de cobertura Chemlok R			Chemlok R 220			
Rasgamento da Borracha	>90R	60R	>90R	50R	>90R	RC
Tensão (kg/m)	1338	1102	1338	551	1377	472



R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo para ligação de um substrato de borracha a um substrato metálico, no qual uma composição primária é inicialmente aplicada à superfície do referido substrato metálico e o substrato de borracha é seguidamente ligado à superfície do substrato metálico contendo a composição primária, usando um adesivo de ligação de borracha a metal, caracterizado por compreender, o emprego como composição primária de uma mistura constituída por um polímero de dieno epoxidado, possuindo um peso molecular de cerca de 500 a 30 000 e por uma resina fenólica tipo resol, numa razão ponderal de cerca de 2 a 100 partes do referido polímero de dieno, por 100 partes da referida resina fenólica tipo resol.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o polímero de dieno epoxidado possuir um peso molecular de cerca de 1 000 a 4 000.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou com a reivindicação 2, caracterizado por o polímero de dieno ser um polibutadieno epoxidado, um poliisopreno epoxidado, um policloropreno epoxidado ou um copolímero de butadieno e de um monómero copolimerizável diferente.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o monómero copolimerizável diferente, ser estireno ou isopreno.

5 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por o adesivo de ligação de borracha a metal compreender um adesivo de borracha halogenada adesiva.

6 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a mistura ser dissolvida num solvente orgânico vulgar.

7 - Proceso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o solvente orgânico ser uma cetona.

8 - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a cetona ser metiletilcetona.

9 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado por a composição primária ser uma solução de 2-100 partes em peso de um polibutadieno epoxidado por 100 partes da resina tipo resol em metiletilcetona.

10 - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição primária conter um material de carga e um pigmento.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o material de carga compreender sílica e por o pigmento compreender carbono.

Lisboa, 16. JAN. 1991

Por LORD CORPORATION
- O AGENTE OFICIAL -