



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

(11) BR 112016013079-0 B1



(22) Data do Depósito: 11/12/2014

(45) Data de Concessão: 10/05/2022

(54) Título: MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE SUBSTRATOS, ESTRUTURA COMPOSTA, USO DE UMA COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UM ALQUILBORANO, MÉTODO PARA EMENDA DE CORREIAS ELÁSTICAS, E CORREIA ELÁSTICA

(51) Int.Cl.: C09J 4/00; C09J 5/02; C09J 11/06; C09J 175/14; C08F 220/28.

(30) Prioridade Unionista: 11/12/2013 EP 13196730.9; 17/02/2014 CH 00197/14.

(73) Titular(es): SIKA TECHNOLOGY AG.

(72) Inventor(es): MARKUS HAUF; PATRICIA EGLI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014077458 de 11/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/086778 de 18/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/06/2016

(57) Resumo: MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE SUBSTRATOS, ESTRUTURA COMPOSTA, USO DE UMA COMPOSIÇÃO, CORREIA ELÁSTICA E MÉTODO PARA EMENDA DE CORREIAS ELÁSTICAS A invenção refere-se a um método para o tratamento de substratos, compreendendo a aplicação de uma composição, que compreende pelo menos um alquilborano latente e é substancialmente livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente, para um substrato (1) que tem um material que tem unidades insaturadas, a aplicação de uma substância radicalmente curável para o substrato (1) pré-tratados com o alquilborano latente, e permitindo que a substância radicalmente curável curar, a fim de formar uma estrutura compósita. O método de acordo com a invenção é adequado em particular para a aplicação de tintas, revestimentos ou materiais de vedação/preenchimento para substratos, tais como EPDM, NBR, SBR e para ligar adesivamente tais substratos. Os materiais compósitos adesivamente ligados de modo adequado distinguem-se por aderência especialmente firme do adesivo para o substrato, em que os adesivos convencionais podem ser utilizados, que tenham propriedades otimizadas no que diz respeito à estabilidade de armazenamento, tempo de abertura, e o tempo de cura dos mesmos.

**MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE SUBSTRATOS, ESTRUTURA
COMPOSTA, USO DE UMA COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UM
ALQUILBORANO, MÉTODO PARA EMENDA DE CORREIAS ELÁSTICAS, E
CORREIA ELÁSTICA**

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção refere-se a um método para o tratamento de substratos, compreendendo a) aplicação de uma composição que compreende pelo menos um alquilborano latente e é substancialmente livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente a um substrato (1) que compreende um material que tem unidades insaturadas, b) aplicação de uma substância radicalmente curável ao substrato (1) pré-tratados com o alquilborano latente, e c) cura da substância radicalmente curável para formar uma estrutura compósita. A presente invenção refere-se igualmente a estruturas de compósitos produzidos pelo método acima descrito. Como um resultado do tratamento de substratos que compreendem materiais que têm unidades insaturadas com um alquilborano latente, a subsequente ligação da substância radicalmente curável à superfície desse substrato é significativamente preferida, e assim o método pode ser utilizado em especial para a colagem adesiva de substratos à base de materiais que têm unidades insaturadas, ou para o pré-tratamento para o preenchimento de compostos e revestimentos.

ESTADO DA TÉCNICA

[002] Substratos elastoméricos feitos a partir de materiais que têm unidades insaturadas, tais como EPDM (copolímero de etileno-propileno-dieno), NBR (Borracha de acrilonitrila-butadieno) ou SBR (borracha de estireno-butadieno), por exemplo, são geralmente difíceis de processar com adesivos, selantes, ou compostos de preenchimento. A ligação de montagem ou adesiva de tais substratos, em particular, é repleta de grandes dificuldades, uma vez que os adesivos convencionais exibem aderência inadequada para tais substratos.

[003] Uma variedade de abordagens foi descrita até à data para a ligação adesiva de substratos deste tipo.

[004] A primeira abordagem é baseada na vulcanização a frio ou a quente, onde o substrato é primeiro tornado áspero e, em seguida, uma mistura de borracha vulcanizável é aplicada a ele. Esta mistura é subsequentemente vulcanizada com

pressão e/ou calor. Este método é usado, por exemplo, na recauchutagem de pneus ou na reparação de correias transportadoras. Uma desvantagem deste método, no entanto, é que apenas a montagem definitiva dos elastômeros quimicamente semelhantes é possível.

[005] Uma outra abordagem baseia-se na ligação estrutural de elastômeros a substratos quimicamente semelhantes ou diferentes, a única ligação que tem sido descrita para este fim até à data, sido essencialmente com adesivos de acrilato iniciados por borano e borano iniciadores. Os adesivos deste tipo são descritos, por exemplo, na US 5.718.977, US 6.248.846 em, ou no documento US 6.383.655. US 2011/104508 A1 descreve a ligação adesiva de elastômeros e materiais tais como polietileno, polipropileno, olefinas termoplásticas (TPO), poliamidas, poliestireno sindiotático, ou copolímeros em bloco contendo olefinas e polímeros fluorados, tais como tetrafluoroetileno. Estes documentos dirigem-se primariamente a colagem de substratos com baixa energia de superfície, especialmente polipropileno, politetrafluoroetileno, e polietileno de alta densidade (HDPE), que não têm unidades insaturadas.

[006] Em todos os documentos de antes da técnica acima mencionados, o composto de boro é usado como um catalisador para os componentes de acrilato; seguindo a reação com o oxigênio atmosférico, o composto de boro reage para formar os radicais que provocam o endurecimento do adesivo de acrilato. Para este efeito, o catalisador é misturado com o adesivo pouco antes do processamento, e imediatamente provoca a cura do material. Uma desvantagem do uso de tais composições é, por conseguinte, que o adesivo após mistura tem apenas um tempo muito curto em aberto. De um modo geral, por outro lado, os adesivos são muito caros e são estáveis em armazenamento apenas com restrições (o adesivo deve, geralmente, ser armazenado frio). Outra desvantagem de tais adesivos é que, em alguns casos, eles só desenvolvem resistência muito lentamente.

[007] Uma terceira abordagem envolve a ligação de substratos elásticos usando adesivos de contato. Tais adesivos de contato são geralmente formulados em solventes, tais como acetato de etil, THF ou heptano. Uma desvantagem desta abordagem, no entanto, é que, como aplicada à ligação adesiva de borrachas, em particular, as forças realizáveis são geralmente baixas e a estabilidade do

envelhecimento realizável é geralmente limitada.

[008] Uma outra possibilidade para a ligação adesiva de tais substratos encontra-se, finalmente, na utilização da química de isocianato altamente reativa, o qual pode ser utilizada para conseguir juntar a substratos tais como EPDM. Descrita para estes fins têm sido, por exemplo, composições à base de 4,4'-di-isocianato de dicitclohexilmetano e polipropileno glicóis, os quais podem conter adicionalmente outros componentes de isocianato. Nesse caso, no entanto, as forças de montagem são baixas. Além disso, a US 3.968.198 descreve o uso de isocianato de iodo, opcionalmente em combinação com poli-isocianatos, tais como adutos de di-isocianato de tolileno ou di-isocianato de trimetilolpropano/tolileno. O uso de isocianato de iodo está associado com desvantagens consideráveis, no entanto, em virtude da sua elevada reatividade e toxicidade.

[009] Existe, portanto, uma necessidade de métodos que permitem substratos elásticos, em particular, que compreendem ou que consistem em polímeros possuindo ligações duplas insaturadas, tais como EPDM, NBR ou SBR para serem adesivamente colados; o método deve permitir a utilização de adesivos convencionais e, ao mesmo tempo conseguir juntar eficazmente o substrato com os adesivos. Deveria preferivelmente ser possível alcançar resultados semelhantes de ligação com o método tal como podem ser obtidas com os adesivos de acrilato de duas partes acima descritos, mas utilizando adesivos com uma boa estabilidade de armazenamento em vez de adesivos que não têm essa vantagem.

[0010] Outro problema com os substratos descritos é que tintas, materiais de vedação, ou compostos de preenchimento que lhes são aplicados se partem de forma relativamente fácil dos substratos, especialmente se os substratos estão sujeitos à vibração, deformação ou impacto. Há, por conseguinte, também uma necessidade de métodos que permitam melhorar a aderência de tintas, materiais de vedação, ou compostos de preenchimento a ser conseguida em substratos elásticos.

[0011] Finalmente, existe uma necessidade de métodos simples e baratos para ligar extremidades da correia feitas a partir de materiais elásticos (também designado por emenda para os fins do presente documento). Com os métodos utilizados convencionalmente para este fim, os elementos de reforço das duas

extremidades da correia são em primeiro lugar, pelo menos, parcialmente expostos, por remoção de material da correia dos elementos de reforço. Em seguida, borracha não vulcanizada é introduzida na área em que o material da correia foi removido, e o material introduzido é vulcanizado a temperaturas elevadas. Um método deste tipo é descrito na DE 43 08 528 A1, por exemplo.

[0012] As desvantagens associadas a estes métodos são, contudo, a exigência de alta energia, particularmente para a vulcanização final, e o esforço técnico e a complexidade necessária para este passo. Por isso, geralmente não é possível reparar uma correia rompida no local. Em vez disso, a correia deve ser totalmente desinstalada para o material de reparação a ser introduzido e vulcanizado. Isso pode levar um tempo relativamente longo, resultando em paradas de equipamento correspondentemente longas.

[0013] A presente invenção resolve esses problemas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0014] Um primeiro aspecto da presente invenção refere-se a um método para o tratamento de substratos, compreendendo

- a) aplicação de uma composição que compreende pelo menos um alquilborano latente e é substancialmente livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente para um substrato (1) que compreende um material que tem unidades insaturadas,
- b) aplicação de uma substância radicalmente curável para o substrato (1) pré-tratado com o alquilborano latente, e
- c) cura da substância radicalmente curável para formar uma estrutura compósita.

[0015] Quando é dito acima que a composição está substancialmente livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente, esta deve ser interpretada como significando que a composição tem, de preferência menos do que 5% em peso, mais preferencialmente menos do que 2% em peso, e muito preferivelmente nenhuma quantidade detectável agentes descomplexantes.

[0016] Um agente descomplexante, como este termo é usado aqui, é um composto que, em contato com o alquilborano latente converte-o em um

alquilborano ativo - por exemplo, por formação de um aduto do agente descomplexante com a amina de um complexo de um alquilborano-amina, com liberação de alquilborano. Após reação com o agente descomplexante, um alquilborano é formado contendo ou que gera radicais livres sob condições de polimerização. Exemplos de agentes descomplexantes adequados são dadas nas observações a seguir.

[0017] Um alquilborano latente para os fins da presente invenção é um alquilborano presente numa forma em que a formação de radicais não é favorecida. Este pode ser o caso, por exemplo, pelo quarto local de coordenação do boro não sendo bloqueado por um substituinte, mas em vez disso se ligando, por exemplo, o par de elétrons livres de nitrogênio ou oxigênio. O alquilborano latente está de preferência presente na estrutura tetracoordenada. Uma espécie ativa pode formar a partir do alquilborano latente, por exemplo, por dissociação de um ligando, a produção de um sítio de coordenação livre no boro.

[0018] Numa modalidade preferida do método acima descrito, a substância radicalmente curável é uma tinta, um revestimento, um material de vedação, um composto adesivo ou de preenchimento.

[0019] Numa outra modalidade do método acima descrito, um passo adicional é levado a cabo, entre o passo b) e o passo c), em que o substrato (1) é posto em contato com um substrato (2) de tal modo que a substância radicalmente curável está disposta entre os dois substratos, e a substância radicalmente curável está na forma de um adesivo.

[0020] O material que tem unidades insaturadas é de preferência um apolar, material semelhante à borracha, mais de preferência uma borracha, e mais particularmente é de EPDM, NBR, SBR ou uma mistura dos mesmos. O apolar, material semelhante à borracha ou borracha deve judiciosamente ter um módulo de elasticidade, determinada em conformidade com a norma DIN 53457, de ≤ 1000 MPa, de um modo preferido na gama de 1 a 250 MPa, e mais preferivelmente de 5 a 60 MPa.

[0021] É ainda preferido para o substrato (1) consistir em material possuindo unidades insaturadas.

[0022] No que diz respeito ao substrato (2), não existem restrições

relevantes na presente invenção. Se, no entanto, um material que tem unidades insaturadas, tais como EPDM, NBR, SBR ou uma mistura dos mesmos, por exemplo, é igualmente utilizado para o substrato (2), então é preferido que o substrato (2) do mesmo modo para ser pré-tratado por aplicação de uma composição compreendendo pelo menos um alquilborano latente e é substancialmente livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente, antes do substrato (2) é posta em contato com o substrato (1), ou com a substância radicalmente curável nela aplicada.

[0023] Em ligação com a presente invenção, a substância radicalmente curável é uma substância que tem unidades insaturadas. Tais unidades insaturadas podem estar presentes, por exemplo, sob a forma de ligações duplas $C = C$.

[0024] A substância radicalmente curável é, de preferência um adesivo, uma tinta, um revestimento, um material de vedação, um adesivo, ou um composto de preenchimento. Ele pode ser baseado em quaisquer substâncias radicalmente curáveis concebíveis. Prefere-se, no entanto, se a substância radicalmente curável tem ligações duplas $C = C$.

[0025] Numa modalidade preferida, a substância radicalmente curável é uma substância com base em (met) acrilatos, de preferência, um adesivo de acrilato. Verificou-se que os adesivos de acrilato comercialmente disponíveis, se utilizados no método descrito acima, asseguram ligação eficaz ao substrato (1). Em contraste, no caso de adesivos cuja cura não é baseada num processo radical (por exemplo, adesivos de poliuretano ou adesivos de epóxi, por exemplo), nenhuma melhoria na aderência é observada através do pré-tratamento com uma composição que compreende pelo menos um alquilborano latente.

[0026] Tem ainda revelado que para substratos que não têm unidades insaturadas, no caso por exemplo de olefinas termoplásticas, o aço galvanizado por imersão a quente, HDPE ou polipropileno não plastificado, nenhuma melhoria na aderência pode ser encontrada através de pré-tratamento com alquilboranos latentes. Olhando para a técnica anterior acima descrita, esta parece ser surpreendente, uma vez que os adesivos de acrilato de 2-peças iniciados por borano foram descritos, que exibem uma boa aderência em substratos incluindo polietileno e polipropileno, mesmo se estes substratos não foram submetidos a

qualquer pré-tratamento e o complexo de borano foi misturado diretamente ao adesivo (ver, por exemplo, US 6.383.655 B1 ou US 6.248.846 B1 ou US 5.718.977).

[0027] Sem estar preso a qualquer teoria particular, presume-se que, como resultado da aplicação do alquilborano latente para o substrato com unidades insaturadas, sendo o referido substrato, após a conversão do alquilborano latente na sua espécie ativa, reage com a referida espécie ou com radicais gerados por espécies ativas, e, assim, o substrato é amarrado na polimerização da substância radicalmente curável.

[0028] Para os fins da presente invenção, a composição compreende pelo menos um alquilborano latente. Este alquilborano latente é capaz de formar alquilboranos trivalentes.

[0029] Alquilboranos latentes preferidos são compostos tetravalentes tendo quatro ligações ao boro, das quais três são covalentes e um está presente sob a forma de uma associação eletrônica com um doador de elétrons, de preferência uma amina. Formado a partir do complexo é uma espécie, que gera radicais livres, sob a forma de um alquilborano trivalente. Esta reação é promovida, se o alquilborano latente entra em contato com uma outra substância, a seguir referida como agente descomplexante ou iniciador. A espécie que gera radicais livres produz radicais livres por meio de reação com o oxigênio dos arredores.

[0030] Alquilboranos latentes preferidos são boratos de alquilo (por exemplo, sais de borato de alquilo) ou complexos de alquilborano (complexos de alquilborano-amina, por exemplo). Um borato de alquilo é um sal de um cátion positivo e um boro tetravalente aniônico. Qualquer borato de alquilo, o qual pode ser convertido em um alquilborano em contato com um agente descomplexante podem ser utilizados para os fins da presente invenção. Uma classe de borato de alquilo preferidos (igualmente conhecidos sob a designação de sais de boro quaternários) é divulgado por exemplo em Kneafsey et al., US 2003/0226472, e Kneafsey et al., US 2004/0068067, ambas as quais são aqui incorporadas por referência.

[0031] Noutra modalidade, o borato de alquilo é um borato bloqueado internamente, tal como descrito por exemplo em Kendall et al., US 6.630.555, que é aqui incorporada por referência. Esse documento descreve boratos bloqueados

internamente com coordenação tetraédrica, o átomo de boro sendo parte de uma estrutura em anel que também tem funcionalidades de oxa e tio. Em conexão com boratos de alquilo tal como são descritos aqui, o termo "*Internamente bloqueado*" refere-se a uma espécie de boro de coordenação tetraédrica, que faz parte de uma estrutura de anel interna que compreende dois dos quatro locais de coordenação de boro. O bloqueio interno inclui uma estrutura de um ou mais anéis, sendo o átomo de boro parte das estruturas com um ou mais anéis.

[0032] Boratos particularmente preferidos para os fins da presente invenção são os sais de metais alcalinos, mais particularmente, os sais de potássio, de terc-butilato de tri-n-butilboro, terc-butilato de tri-sec-butilboro, e também de terc-butilato de dietilisopropiloxiboro. Outro borato preferido é tri-sec-butilboro-hidreto de lítio, o qual está disponível por exemplo sob o nome comercial Calselect® LI a partir da BASF.

[0033] Mais alquilboranos latentes que podem ser utilizados judiciosamente para os fins da presente invenção são compostos dialquilboro, tais como, por exemplo, dietilmetoxiborano, dietilisopropiloxiborano, o complexo de metilaminoetanol dietilisopropiloxiborano, e metilaminoetoxi-diciclo-hexilborano.

[0034] Numa modalidade preferida, o alquilborano latente está sob a forma de um complexo de alquilborano-amina. Neste caso, a espécie geradora de radicais livres é um trialquilborano ou um alquil ciclo-alquilborano (isto é, o complexo de amina-alquilborano pode conter um trialquilborano ou um alquil ciclo-alquilborano). Tais boranos preferidos em conformidade com a fórmula $B-(R^1)_3$, em que B é boro e R^1 independentemente em cada ocorrência, pode ser um grupo alquil C_1-C_{10} ou grupo cicloalquil C_3-C_{11} , ou dois ou mais de R^1 pode estar presente sob a forma de um anel cicloalifático. De preferência R^1 é um grupo alquil C_1-C_6 , mais preferencialmente um grupo alquil C_1-C_4 , e mais preferencialmente um grupo alquil C_1-C_3 . Os alquilboranos preferidos incluem trietilborano, tri-isopropilborano e tri-N-butilborano. Se o alquilborano latente está sob a forma de um complexo de alquilborano-amina, o alquilborano é um alquilborano trivalente, ao passo que a amina pode ser qualquer amina que forma um complexo reversível com o borano.

[0035] Complexos de alquilborano-amina que podem ser utilizados para os fins da presente invenção têm a fórmula geral $B-(R^1)_3AM$, em que R^1

independentemente em cada ocorrência, pode ser um alquil C₁-C₁₀ ou grupo cicloalquil C₃-C₁₀, ou em que dois ou mais de R¹ podem formar um anel cicloalifático. De preferência R¹ é um grupo alquil C₁-₆, mais preferencialmente grupo alquil C₁-C₄, e mais preferencialmente grupo alquil C₁-C₃. Alquilboranos particularmente preferidos são, por exemplo, trietilborano, tri-isopropilborano, e tri-n-butilborano. AM é um radical amina.

[0036] A amina que, de acordo com a presente invenção está ligada ao complexo de alquilborano-amina pode ser qualquer amina ou qualquer mistura de aminas que formam um complexo com o alquilborano, o complexo sendo capaz de ser dividido. Esta separação pode ocorrer espontaneamente, ou então pode ser acelerada por adição de um agente descomplexante ou por temperaturas elevadas. O atrativo de utilizar uma amina em particular em um complexo de alquilborano-amina pode ser calculado a partir da diferença de energia entre o complexo de ácido-base de Lewis e a soma das energias dos ácidos de Lewis isolados (alquilborano) e bases (amina), conhecida como ligando de energia, tal como é divulgado por exemplo em Jialanella et al., US 7.247.596, coluna 5, linha 60 a coluna 6, linha 28.

Energia de ligação = - [energia do complexo - (energia de ácido de Lewis + energia da base de Lewis)]

[0037] As aminas preferidas incluem amoníaco, aminas primárias ou secundárias, ou poliaminas que contêm grupos amina primários ou secundários, como são descritos em US 5.539.070, na coluna 5, linhas 41 a 53, US 5.106.928 na coluna 2, linhas 29 a 58, ou no documento US 5.686.544 na coluna 7, linha 29 até à coluna 10, linha 36. Estes incluem etanolamina, dialquildiaminas secundárias, ou polioxialquilenopoliaminas, produtos de reação terminados em amina de diaminas, e compostos que possuem um ou mais grupos que são reativos com aminas. Tais compostos são divulgados, por exemplo, no documento US 5,883,208 na coluna 7, linha 30 a coluna 8, linha 56. Olhando para os produtos de reação divulgados em US 5,883,208, que compreendem, de preferência aminas diprimárias tais como aminas alquil-diprimárias, aminas aril-diprimárias, aminas alquilaril-diprimárias, e de polioxialquilenopoliaminas. Aminas particularmente preferidas incluem N-octilamina, 1,6-diamino-hexano (1,6-hexanodiamina),

dietilamina, dibutilamina, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, 1,3-propilenodiamina (1,3- propanodiamina), 1,2-propilenodiamina, 1, 2-etanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina, trietilenotetramina e dietilenotriamina. Polioxialquileno poliaminas preferidas incluem diamina de óxido de polietileno, diamina de óxido de polipropileno, propilenodiamina de trietilenoglicol, diamina de óxido de politetrametileno, e óxido de polietileno-óxido de copolipropileno diamina.

[0038] A amina no complexo de amina organoborano é de preferência na forma de uma alquildiamina tendo pelo menos um grupo amino primário, sendo particularmente preferido que o grupo alquil contém de 2 a 6 átomos de carbono, mais particularmente de 2 a 4 átomos de carbono.

[0039] Numa modalidade particularmente preferida, o complexo de amina alquilborano compreende um trialquilborano ou um alquil ciclo-alquilborano, e a amina compreende uma amina primária, uma amina secundária, uma poliamina com grupos amino primários ou secundários, ou ambos, amoníaco, um polioxialquilenoamina, o produto da reação de uma diamina e um composto bifuncional que possui grupos que reagem com as aminas, o produto da reação com grupos terminais de amina, ou uma arilamina, uma amina heterocíclica, um composto que tem uma unidade de amidina estrutural, um heterociclo alifático que possui, pelo menos, um átomo de nitrogênio secundário no anel heterocíclico, sendo possível que o heterociclo possa incluir um ou mais átomos de nitrogênio secundários ou terciários, átomos de oxigênio, átomos de enxofre, ou ligações duplas no sistema heterocíclico; compostos alicíclicos que, ligados ao anel alicíclico, têm um ou mais substituintes que contêm um grupo amina, ou iminas conjugadas, ou suas misturas.

[0040] Complexos de alquilborano-amina especialmente preferidos para os fins da presente invenção são o complexo trietilborano-diaminopropano, o complexo de trietilborano-dietilenotriamina, complexo de tri-n-butilborano-metoxipropilamina, o complexo de tri-n-butilborano-diaminopropilamina, o complexo tri-sec-butilborano-diaminopropano, o complexo metilamino etoxi dietil borano, e o complexo metilamino etoxi diciclohexil borano.

[0041] Para os fins da presente invenção, é preferível que a composição

compreenda pelo menos um alquilborano latente para ter um pH de cerca de 7 ou mais, preferencialmente um pH de 7 a 12, e especialmente de preferência um pH de 7 a 10.

[0042] É judicioso se a composição que compreende, pelo menos, um alquilborano latente compreende ainda um solvente, solvente esse necessariamente tendo solubilidade suficiente para o alquilborano latente, de modo que este alquilborano está presente em solução no solvente. Os solventes particularmente adequados, em combinação com alquilboranos latentes, de acordo com a presente invenção incluem hexano, heptano, xileno, acetato de etil, ou suas misturas.

[0043] Na medida em que a concentração do alquilborano latente na composição está em questão, a presente invenção não está sujeita a quaisquer restrições relevantes. Tudo o que é necessário é que o alquilborano latente esteja presente na composição numa quantidade que produz uma melhoria notável na ligação do substrato para a substância radicalmente curável. De preferência, o alquilborano latente está presente na composição numa quantidade de cerca de 0,05 a 50% em peso, mais particularmente de 1% em peso a 40% em peso, mais preferivelmente de cerca de 2,5 a 30% em peso, e mais preferencialmente ainda de 2,5 a 20% em peso, e ainda mais preferencialmente 5 a 10% em peso. Verificou-se que, com uma quantidade de apenas 2,5% em peso de alquilboranos latentes, uma melhoria significativa da resistência à torção em MPa é conseguida, ao passo que com quantidades de 15 a 30% em peso, os resultados são insignificamente melhores do que em concentrações mais baixas do alquilborano latente.

[0044] Verificou-se, além disso, que a adição de um monômero radicalmente curável para o alquilborano latente pode melhorar ainda mais a aderência ao substrato. Monômeros radicalmente curáveis adequados neste contexto são, em particular, (met)acrilatos, tal como descrito a seguir para a substância radicalmente curável. Tudo o que é necessário destes (met)acrilatos é que eles não exibam propriedades descomplexantes - significando, entre outras coisas, que não tenham grupos carboxila, sejam, de preferência líquidos, e possam ser bem dissolvidos no solvente para o alquilborano latente. Exemplos de (met)acrilatos particularmente preferidos são os metacrilatos, tais como metacrilato

de tetrahidrofurfuril e aminometacrilatos tais como metacrilato de dimetilaminoetil. Podem também ser utilizadas misturas dos (met)acrilatos indicados.

[0045] A relação quantitativa dos monômeros radicalmente curáveis adicionais ao alquilborano latente (com base no seu peso em cada caso) não é crítica, mas está de preferência situada no intervalo de 100:1 a 1:5, mais particularmente 10:1 a 1:5, mais preferivelmente de 5:1 a 1:5, mais preferivelmente ainda de 3:1 a 1:3 e mais preferencialmente entre 2:1 e 1:2. Com base na quantidade do monômero radicalmente curável em que a composição compreende o alquilborano latente, é preferido que, além disso, se a quantidade total de monômeros radicalmente curáveis na composição não é mais do que 30% em peso, mais particularmente não mais do que 20% em peso, e mais preferivelmente não mais do que 15% em peso.

[0046] No contexto da presente invenção verificou-se, em certos casos individuais, que a adição de aminas para o alquilborano latente pode ser acompanhada de vantagens particulares, especialmente se estas aminas promovem a cura da substância radicalmente curável. Por exemplo, uma amina adicional pode reagir com um peróxido ou hidroperóxido, que é utilizada na composição radicalmente curável e, por conseguinte, podem acelerar a cura da composição radicalmente curável. As aminas adequadas neste contexto são, por exemplo, derivados da anilina aromática, tais como, em particular, N, N-dietilanilina, anilinas hidroxietiladas, tais como N, N-bis (2-hidroxietil)-p-toluidina (Bisomer PTE), e derivados halogenados destes. Aminas particularmente adequadas para utilização com hidroperóxidos são produtos de condensação de amina-aldeído, tais como 3,5-dietil-1,2-di-hidro-1-fenil-2-propilpiridina (DHP), por exemplo. A adição de tais aminas para o alquilborano latente pode, por conseguinte, melhorar a aderência a substratos elásticos, tais como EPDM, SBR e NBR.

[0047] Tal como já foi elucidado anteriormente, o alquilborano latente pode ser ativado por um agente descomplexante. O agente descomplexante pode estar presente na composição que compreende pelo menos um alquilborano latente, em uma composição para aplicação em separado, ou na substância radicalmente curável. De preferência, no entanto, o agente descomplexante não está presente na composição que compreende pelo menos um alquilborano latente, uma vez que

isto pode conduzir à ativação prematura do alquilborano latente, como um resultado de tal referido alquilborano seria total ou parcialmente degradado. Se o agente descomplexante é aplicado em conjunto com o alquilborano latente, por conseguinte, não deveria ser misturado com o alquilborano latente até pouco antes da aplicação. É, contudo, preferido que o agente descomplexante esteja presente na composição radicalmente curável, uma vez que nesse caso o alquilborano latente é ativado apenas em contato com a composição radicalmente curável. É, no entanto, também possível que o agente descomplexante seja aplicado como um componente separado, após a aplicação do alquilborano latente para a camada resultante, constituindo um segundo pré-tratamento.

[0048] Pode ser necessário fazer a divisão do alquilborano latente mais fácil, por aquecimento da composição compreendendo o alquilborano latente, ou o substrato ao qual ela foi aplicada, a uma determinada temperatura.

[0049] O agente descomplexante compreende ou consiste substancialmente de ácidos minerais, ácidos orgânicos, ácidos de Lewis, isocianatos, cloretos de acil, cloretos de sulfonil, aldeídos, ou uma combinação dos mesmos. Exemplos de ácidos orgânicos com adequação a agentes descomplexantes são os ácidos de acordo com a fórmula geral $R-COOH$, em que R pode ser hidrogênio, um grupo alquil tendo de 1 a 20, de preferência de 1 a 11, e mais preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono ou um grupo aril tendo de 6 a 10, de preferência de 6 a 8, átomos de carbono. Igualmente adequados são os ácidos bifuncionais, sendo exemplos o ácido maleico ou ácido itacônico. O grupo alquil pode ser de cadeia linear ou ramificada. Pode ser saturada ou insaturada. Ácidos exemplificativos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acético, ácido benzoico, e ácido p-metoxibenzoico. Exemplos de ácidos de Lewis apropriados são $SnCl_4$, $TiCl_4$, e similares. Exemplos de ácidos minerais apropriados são HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , e similares. Outros agentes descomplexantes adequados são agentes descomplexantes copolimerizáveis, tais como, por exemplo, zinco di(met)acrilato (disponível por exemplo, sob os nomes comerciais Dymalink 705 e Dymalink 708), de cálcio di(met)acrilato, ou hidroxietil, (met)acrilato fosfato (disponível, por exemplo, sob os nomes comerciais Sartomer SR9051, 9050 ou 9054).

[0050] No contexto da presente invenção tem-se revelado particularmente judicioso utilizar agentes descomplexantes bifuncionais que têm tanto uma unidade insaturada e uma função ácido. Por meio da função ácido, tais compostos funcionam como agentes descomplexantes para o alquilborano latente, enquanto que a unidade insaturada permite que o agente descomplexante seja incorporado à substância radicalmente curável. Como resultado, o aparecimento do agente descomplexante da substância curada ao longo do tempo pode ser prevenido. Agentes descomplexantes particularmente apropriados neste contexto são ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico ou metacrílico, ácido itacônico, ou monoadutos de (met) acrilatos hidroxifuncionais tais como metacrilato de hidroxietil com ácidos dicarboxílicos ou os seus anidridos, tais como anidrido succínico, por exemplo.

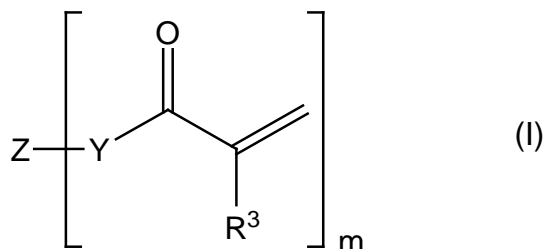
[0051] A concentração do agente descomplexante pode ser suficientemente alta para permitir pelo menos alguns dos alquilboranos latentes presentes na composição reagir com o agente descomplexante. O referido agente é adicionado preferencialmente numa quantidade que corresponde a pelo menos cerca de 20% em mol, mais preferivelmente pelo menos cerca de 50% em mol, mais particularmente pelo menos cerca de 80% em mol, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 100% em mol, com base na quantidade molar de composto de boro orgânico. Para adesivos serem aplicados como parte de processamento adicional, os referidos adesivos, por sua vez compreendem alquilboranos latentes e agentes descomplexantes, deve-se ter em conta que a quantidade do agente descomplexante presente no adesivo é geralmente adaptada à quantidade de alquilborano latente presente. Como um resultado disto, por uma reação com o alquilborano latente aplicada ao substrato, não há uma quantidade suficiente de agente descomplexante disponível, especialmente se alquilborano latente e o agente descomplexante são misturados e capazes de reagir um com o outro, mesmo antes que o adesivo seja aplicado ao substrato. Para calcular a % de valores mol acima, por conseguinte, é necessário primeiro subtrair a quantidade molar de alquilborano latente no adesivo da quantidade molar do agente descomplexante, e para calcular a quantidade de agente descomplexante com base no alquilborano latente aplicada ao substrato sobre este teor de agente

descomplexante corrigido.

[0052] O agente descomplexante pode estar presente por exemplo numa concentração de mais do que 0,05% em peso, preferencialmente mais do que 0,5% em peso, mais preferencialmente mais do que cerca de 1% em peso, e mais preferencialmente mais do que cerca de 2% em peso, com base no peso total da composição. Por outro lado, o agente descomplexante pode estar presente em uma concentração de menos do que cerca de 15% em peso, de preferência menos do que cerca de 10% em peso, mais preferencialmente menos do que cerca de 7% em peso, e mais preferivelmente menos do que cerca de 6% em peso, com base no peso total da composição. Também é possível utilizar misturas de dois ou mais agentes descomplexantes, caso em que o peso total de todos os agentes descomplexantes está dentro dos intervalos acima designados.

[0053] No que diz respeito à substância radicalmente curável, também, a presente invenção não está sujeita a quaisquer restrições relevantes. Tal como já foi elucidado anteriormente, no entanto, é preferido que a substância radicalmente curável baseie-se em acrilatos ou metacrilatos. Os exemplos preferidos de acrilatos e metacrilatos incluem (met)acrilato de metil, (met)acrilato de butil, (met)acrilato de terc-butil, (met)acrilato de 2-etilexil, (met)acrilato de etil, (met)acrilato de isobornil, (met)acrilato de ciclo-hexil, (met)acrilato de trimetil-ciclo-hexil, (met)acrilato de lauril, (met)acrilato de hidroxietil, (met)acrilato de glicidil, (met)acrilato de tetra-hidrofurfuril, (met)acrilato de alcoxitetrahidrofurfuril (por exemplo, (met)acrilato de tetrahidrofurfuril etoxilado ou propoxilado), acrilamida, N-metilacrilamida, e outros monômeros contendo acrilatos semelhantes. A composição compreende de preferência um, dois, ou mais dos (met)acrilatos acima mencionados.

[0054] Para além dos monômeros de (met)acrilato descritos anteriormente, a composição pode ainda ter constituintes radicalmente polimerizáveis. Por exemplo, estes monômeros são de reticulação, tais como (met)acrilato de alil ou (met)acrilatos polifuncionais de reticulação bifuncional superiores, tais como compostos oligoméricos ou poliméricos da fórmula (I).



[0055] O radical R^3 aqui é um átomo de hidrogênio ou um grupo metil. O índice m é um valor de 2 a 5. Além disso, o símbolo Z representa um poliol após a remoção dos grupos hidroxil m , e Y é O ou NR' , onde R' é um radical de hidrocarboneto, ou é um átomo de hidrogênio, de preferência um átomo de hidrogênio.

[0056] O composto da fórmula (I) é mais particularmente selecionado do grupo que consiste em di(met)acrilato de etileno glicol, di(met)acrilato de 1,3- e 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentil glicol etoxilado e propoxilado, tri (met)acrilato de gliceril propoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilato de pentaeritritol modificado, tetra(met)acrilato de pentaeritritol propoxilado etoxilado, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, penta(met)acrilato de dipentaeritritol.

[0057] Em especial, m no composto da fórmula (I) é um valor de 2, e Z é um poliol polimérico após a remoção de dois grupos OH . Este poliol polimérico é mais particularmente um poliol de polialquileno, um poliol de polioxialquileno, ou um poliol de poliuretano; um etileno-propileno-dieno poli-hidroxi-funcional, etileno-butileno-dieno, ou copolímero de etileno-propileno-dieno; um copolímero poli-hidroxi-funcional de dienos tais como misturas de 1,3-butanodieno ou dieno com monômeros de vinil tais como estireno, acrilonitrila, ou isobutileno; um poliol de polibutadieno poli-hidroxi-funcional; um copolímero de acrilonitrila/butadieno poli-hidroxifuncional; ou um poliol de polissiloxano.

[0058] (Met) acrilatos di ou tri-funcionais deste tipo são por exemplo selecionados a partir do grupo que consiste em di(met)acrilato de polietileno-glicol, tais como di(met)acrilato de dietileno-glicol, di(met)acrilato de trietileno glicol, di(met)acrilato de tetraetileno-glicol; di(met)acrilato de polipropileno glicol, tais como di(met)acrilato de dipropilenoglicol, di(met)acrilato de tripropileno-glicol; e

tri(met)acrilato de tris(2-hidroxietil) isocianurato.

[0059] Com mais adequação a Z é um difenol, mais particularmente um difenol alcóxilado, após a remoção de dois grupos OH, de preferência bisfenol etóxilado A. O (met)acrilato bifuncional deste tipo estão disponíveis comercialmente, por exemplo, sob o nome comercial Sartomer® SR 348 da Sartomer Company, Inc., EUA.

[0060] Exemplos de outros constituintes adequados da substância radicalmente curável incluem (met)acrilatos bifuncionais tais como (met)acrilatos de epóxi, mais particularmente, (met)acrilatos de epóxi obtidos a partir da reação de diglicidil éter de bisfenol A com ácido (met)acrílico. Um (met)acrilato bifuncional deste tipo encontra-se comercialmente disponível por exemplo sob o nome comercial Sartomer® CN 104 da Sartomer Company, Inc., EUA.

[0061] Do mesmo modo possível de uso, é a classe dos pré-polímeros funcionalizados por vinil. Estes são pré-polímeros que são funcionalizados terminalmente com grupos vinil na forma, por exemplo, de grupos (met)acrilato. Pré-polímeros funcionalizados por vinil adequados são, por exemplo, com base em copolímeros de acrilonitrila/butadieno terminados em poli-hidroxi e são preparados tipicamente a partir de copolímeros de acrilonitrila/butadieno terminados em carboxila, que estão disponíveis comercialmente, por exemplo, sob o nome Hypro® CTBN de Emerald Performance Materials, LLC, EUA, e epóxidos ou amino álcoois.

[0062] Pré-polímeros funcionalizados por grupos vinil adequados deste tipo da fórmula (I) estão disponíveis comercialmente, por exemplo, a partir de Kraton Polymers, EUA, ou sob nomes comerciais como Hypro® VTB e Hypro® VTBNX de Emerald Performance Materials, LLC, EUA. Um outro exemplo de pré-polímeros funcionalizados por grupos vinil são pré-polímeros de polibutadieno com capa de acrilato (oligômeros, por exemplo), que estão disponíveis comercialmente, por exemplo, pela Emerald Performance Materials sob o nome comercial Hypro. Um tal composto preferido é Hypro™ VTB 2000X168.

[0063] O pré-polímero funcionalizado por vinil pode também ser um poliuretano (met)acrilato. Os compostos deste tipo são tipicamente preparáveis, de uma maneira conhecida para uma pessoa versada na técnica, a partir da reação de pelo menos um poli-isocianato, mais particularmente, um di-isocianato, e um ácido

(met)acrílico, bis(met)acrilamida ou um ((éster (met)acrílico)) que tem um grupo hidroxil. O di-isocianato pode, opcionalmente, ser feito reagir, antes da reação com o ácido (met)acrílico, com uma (met)acrilamida, ou um éster (met)acrílico que tem um grupo hidroxila, com pelo menos um poliol, mais particularmente, um diol, num processo que é conhecido do versado na técnica, para se obter um polímero poliuretano que tem grupos isocianato.

[0064] Especialmente apropriado para a reação com os grupos isocianato do poli-isocianato são (met)acrilatos de hidroxialquil tais como acrilato de hidroxipropil (HPA), metacrilato de hidroxipropil (HPMA), acrilato de hidroxibutil (HBA), ou metacrilato de hidroxibutil (HBMA), de preferência o acrilato de hidroxietil (HEA) ou metacrilato de hidroxietil (HEMA), poli (met)acrilato de mono-hidroxi de um poliol, preferivelmente de glicerol ou trimetilolpropano.

[0065] (Met)acrilatos de poliuretano podem também ser preparados por esterificação de um polímero de poliuretano que tem grupos hidroxila com ácido (met)acrílico.

[0066] Além disso, (met)acrilatos de poliuretano podem ser preparados pela reação de um éster (met)acrílico que tem pelo menos um grupo isocianato com um polímero de poliuretano com grupos hidroxila, ou com um poliol, do tipo descrito por exemplo no presente documento. Um exemplo de um éster (met)acrílico adequado que tem pelo menos um grupo isocianato é o metacrilato de 2-isocianatoetil.

[0067] Os poli-isocianatos adequados são poli-isocianatos comerciais, especialmente di-isocianatos. São exemplos de di-isocianatos adequados são di-isocianato de 1,6-hexametileno (HDI), di-isocianato de 1,5-2-metilpentametileno, di-isocianato de 2,2,4 e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), di-isocianato de 1,12-dodecametileno, di-isocianato de lisina e di-isocianato de éster de lisina, 1,3-diisocianato de ciclo-hexano, 1,4-di-isocianato de ciclo-hexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (ou seja, di-isocianato de isoforona ou IPDI), di-isocianato peridro-2,4'-difenilmetano e di-isocianato peridro-4,4'-difenilmetano, 1,4-diisocyanato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3 - e 1,4-bis (isocianatometil) ciclo-hexano, di-isocianato de xilileno m - e p (m - e p-XDI), di-isocianato de m - e p-tetrametil-1,3-xilileno, di-isocianato de m - e p-tetrametil-1,4-xilileno, naftaleno bis (1-isocianato-1-metiletil), di-isocianato de 2,4 - e 2,6-tolileno (TDI), di-isocianato de

4,4'-, 2,4' - e 2, 2'-difenilmetano (MDI), di-isocianato de 1,3 e 1,4-fenileno , 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenzeno, di-isocianato de 1,5-naftaleno (NDI), 3, 3'-dimetil-4, 4'-di-isocianatobifenil (TODI), oligômeros e polímeros dos isocianatos citados e também qualquer mistura desejada dos isocianatos citados.

[0068] Os polióis adequados são, mais particularmente, polióis poliéteres, polióis de poliéster e polióis de policarbonato, também misturas destes polióis. Os polióis adequados estão listados, por exemplo, como polióis **P** no pedido de patente Europeia EP 08169631.2, todo o conteúdo de divulgação da qual é aqui incorporada por referência.

[0069] O poliol é preferencialmente um diol, mais particularmente polioxipropilenodiol ou polioxibutilenodiol. Mais preferencialmente, os polióis são os polióis que são apolares, tanto quanto possível.

[0070] Um pré-polímero de poliuretano com capa de acrilato preferido é CN 973J75 da Sartomer Company, Inc.

[0071] Outros pré-polímeros que podem ser utilizados no contexto da presente invenção são os preparados a partir de polióis, tais como, por exemplo, polipropilenoglicol, polietilenoglicol ou politetrahidrofurano. Também é possível utilizar misturas de diferentes polióis de base para os pré-polímeros com capa de acrilato, tais como, por exemplo, uma mistura de polipropilenoglicol e politetrahidrofurano ou de politetrahidrofurano e poliésteres.

[0072] O pré-polímero funcionalizado por vinil é de preferência um elastômero, mais particularmente um (met)acrilato de poliuretano e/ou um copolímero de acrilonitrila/butadieno terminado em vinil.

[0073] A substância radicalmente curável pode consistir de um dos componentes acima mencionados. De preferência, contudo, a substância radicalmente curável compreende uma combinação de dois, três, ou mais componentes que podem ser curados por meio de uma polimerização por radicais. Sem estar preso a qualquer teoria em particular, o uso de dois ou mais acrilatos ou metacrilatos proporciona composições que têm uma ou mais propriedades vantajosas distintas, tais como diferentes propriedades de molhagem, diferentes energias de superfície, diferentes reatividades, diferentes propriedades adesivas, ou de diferentes propriedades de fratura, por exemplo.

[0074] Ele também pode fazer sentido para incorporar, bem como acrilatos e/ou metacrilatos, ainda mais componentes radicalmente curáveis, não com base em acrilatos ou metacrilatos, na substância radicalmente curável. Tais componentes adicionais podem adicionados geralmente na forma de monômeros, oligômeros ou como pré-polímeros. Exemplos de tais componentes são estireno e estireno alquilado (por exemplo, variedades, metilestireno), compostos de alil, compostos de vinil, compostos de metalil, etc. Prefere-se, no entanto, se a quantidade de tais monômeros adicionais na substância, se a referida substância compreende substancialmente acrilatos ou metacrilatos, é menos do que cerca de 40%, mais particularmente menos do que cerca de 30%, mais preferencialmente menos do que cerca de 20%, e mais preferencialmente menos do que cerca de 10%, com base no peso total dos monômeros radicalmente curáveis na substância radicalmente curável.

[0075] A quantidade de constituintes radicalmente curáveis, ou seja, de monômeros e opcionalmente oligômeros e/ou pré-polímeros, na substância radicalmente curável é, de preferência cerca de 10% em peso ou mais, mais preferivelmente cerca de 15% em peso ou mais, mais preferivelmente ainda cerca de 20% em peso ou mais, e ainda mais preferencialmente cerca de 30% em peso ou mais, com base no peso total da substância radicalmente curável. A quantidade de compostos que podem ser polimerizados por polimerização de radicais livres é de preferência cerca de 90% em peso ou menos, com base na substância radicalmente curável geral, mais preferencialmente cerca de 85% em peso ou menos, e mais preferencialmente cerca de 80% em peso ou menos.

[0076] Em um exemplo, o qual, no entanto, não se destina a limitar na presente invenção, a substância radicalmente curável pode compreender um, dois, três, ou quatro compostos selecionados a partir do grupo consistindo de metil, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de tetra-hidrofurfuril, (met)acrilato lauril, um acrilato ou metacrilato tendo um anel epóxido, e um pré-polímero de alcanodieno com capa de acrilato ou metacrilato (por exemplo butadieno).

[0077] A substância radicalmente curável pode também compreender um ou mais agentes de preenchimento. Numa composição polimerizável de duas partes, o material de preenchimento pode estar contido na primeira peça ou na segunda

peça, ou em ambas as partes. Observou-se que as composições que compreendem dois ou mais materiais de preenchimento exibem surpreendentemente boa aderência aos substratos.

[0078] Os agentes de preenchimento que podem ser utilizados na composição polimerizável incluem talco, mica, wollastonita, carbonato de cálcio, sulfato de bário, carbonato de magnésio, argila, dióxido de alumínio, dióxido de silício, sílica fumada, sulfatos de cálcio, fibras de carbono, fibras de vidro, fibras de metal, areia de óxido de silício, carvão ativado, dióxido de titânio, hidróxido de magnésio, zeólita, molibdênio, terra de diatomáceas, sericita, areia branca, hidróxido de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de sódio, bentonita, grafite, as partículas de vidro, esferas de vidro, nanopartículas de argila, caulinita, illita, esmectita, sepiolita, vermiculita, pirofilita, sauconita, saponita, nontronita, montmorillonita, silicato de alumínio de magnésio, carbonatos de metais, feldspato, mica, quartzo e as suas misturas. Agentes de preenchimento adequados podem ser tratados ou não tratados. Agentes de preenchimento ilustrativos incluem, sem restrição talco, carbonato de cálcio, sílica fumada, argila, ou uma combinação dos mesmos. Pode ser utilizada uma pluralidade desses preenchimentos. Por exemplo, a composição polimerizável pode compreender sílica fumada e um carbonato de cálcio tratado (ou não tratado).

[0079] Além disso, é possível que agentes de preenchimento orgânicos sejam incorporados na composição polimerizável. Exemplos de agentes de preenchimento orgânicos apropriados são aqueles que têm propriedades de elastômeros ou de melhoria da tenacidade. Exemplos de tais agentes de preenchimento são os polímeros de núcleo-revestimento, tais como MBS ou AIM tipos, por exemplo, que estão disponíveis sob o nome comercial Durastrength® ou Clearstrength® da Arkema, sob o nome comercial Paraloid® da Dow Chemical, ou Blendex® da KaneAce, por exemplo. Outros agentes de preenchimento orgânicos que podem ser utilizados são elastômeros com base em copolímeros em bloco de SBS e semelhantes (por exemplo disponível sob o nome comercial Kraton), e também polietilenos clorossulfonados, que estão disponíveis por exemplo sob o nome comercial Hypalon ou Tosoh CSM.

[0080] O material de preenchimento pode ser usado em uma concentração

de cerca de 0% em peso ou mais, de preferência cerca de 5% em peso ou mais, e mais preferivelmente cerca de 10% em peso ou mais, com base no peso total da substância radicalmente curável. O material de preenchimento pode ser usado em uma concentração de cerca de 50% em peso ou menos, de preferência cerca de 40% em peso ou menos, mais preferivelmente cerca de 30% em peso ou menos, e mais preferivelmente cerca de 25% em peso ou menos, com base no peso total da composição polimerizável. Por exemplo, o material de preenchimento pode estar presente numa concentração de cerca de 0% em peso a 50% em peso, de preferência de cerca de 5% em peso a cerca de 40% em peso, e mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 30% em peso, com base no peso total da composição polimerizável.

[0081] Agentes de preenchimento inorgânicos são incorporados de um modo preferido numa quantidade de cerca de 0 a 40% na composição polimerizável, enquanto agentes de preenchimento orgânicos estão presentes de preferência numa quantidade no intervalo de 0 a 50% na composição polimerizável.

[0082] Um outro aspecto da presente invenção refere-se a estruturas compostas que podem ser obtidas por um método como apresentado acima.

[0083] A presente invenção refere-se igualmente à utilização das composições que compreendem um alquilborano latente como promotor de aderência para o revestimento de substratos que compreendem unidades insaturadas. No contexto desta utilização, os substratos contêm ou de preferência, do mesmo modo compreendem EPDM, SBR e/ou NBR. É particularmente preferido que os substratos consistam em EPDM, SBR e/ou NBR.

[0084] "*Promotor de aderência*" em ligação com a presente invenção significa que a composição é utilizada para o pré-tratamento do substrato e é ela própria substancialmente livre de agente descomplexante. O promotor de aderência tem geralmente uma composição que é um desvio em relação à aplicação pretendida, tal como uma tinta, um selante ou um adesivo. O termo "substancialmente", como utilizado acima, deve ser interpretado para significar que a composição contém menos do que cerca de 5% em peso, de preferência menos do que cerca de 2% em peso, e mais preferivelmente não tenha agentes descomplexantes.

[0085] Numa modalidade particularmente preferida, a composição descrita acima é utilizada como promotor de aderência para a ligação adesiva de substratos que compreendem unidades insaturadas. Prefere-se, neste caso, se a composição é utilizada como um iniciador para a união adesiva das membranas de EPDM ou para a reparação ou a emenda de correias transportadoras de EPDM. No caso da reparação de correias de transporte, a composição acima descrita é utilizada como promotora de aderência, para a qual um composto de preenchimento é aplicado, a fim de fechar os defeitos.

[0086] Como indicado acima, uma composição compreendendo um alquilborano latente é adequado como pré-tratamento para a emenda ou para a reparação de correias, mais particularmente de correias de transporte feitas de EPDM ou outros materiais, que têm unidades insaturadas na sua superfície. Um outro aspecto da presente invenção, portanto, refere-se a um método para emendas em correias elásticas, de preferência, correias de EPDM, possuindo elementos de reforço, que compreende:

- a) pelo menos parcialmente, expondo os elementos de reforço das correias,
- b) aplicação de uma composição que compreende pelo menos um alquilborano latente e é substancialmente livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente para os elementos de reforço e, opcionalmente, para as arestas das correias,
- c) aplicação de um adesivo às áreas pré-tratadas com o alquilborano latente, e
- d) curar o adesivo para formar uma estrutura compósita.

[0087] A "exposição parcial" dos elementos de reforço significa que, pelo menos, parte do revestimento do material de cinta elástica aplicada aos elementos de reforço é removido. A remoção completa do material de cinta elástica dos elementos de reforço geralmente não é necessário. Dependendo da espessura e dimensões da correia, esta remoção pode ser realizada por um método adequado, tal como por corte de material da correia, por exemplo.

[0088] Por "bordas das correias" entende-se as regiões da correia, em que a correia se afunila a partir da sua espessura original para a espessura estabelecida

após a remoção do material da correia.

[0089] Os elementos de reforço da correia elástica de preferência consistem de um tecido ou de um tecido ou de cabos de aço. Quando a correia tem elementos de reforço que compreendem um tecido ou têxtil, é judicioso para remover, no final da correia, uma parte do revestimento - composta de material elástico - que está localizada acima ou abaixo do elemento de reforço. No caso das duas extremidades da correia a serem unidas por emenda, é neste caso preferido remover material da correia por cima do elemento de reforço em uma extremidade da correia e para remover o material da correia abaixo do elemento de reforço na outra extremidade da correia. Se a correia contém uma pluralidade de camadas de elementos de reforço, em seguida, uma ou mais dessas camadas pode também ser removida, desde que a correia depois ainda tenha pelo menos uma camada de elemento de reforço.

[0090] A quantidade de material da correia removida nas duas extremidades da correia é preferivelmente tal que a superfície de uma extremidade da correia forma um plano (isto é, não deve haver nenhum degrau formado) com a superfície da outra extremidade da correia quando as extremidades da correia a serem unidas são colocadas uma por cima da outra. Isto tem a vantagem que o bloqueio da corrida da correia durante seu uso pretendido, por meio de dispositivos de decapagem ou de limpeza da correia, por exemplo, é evitado.

[0091] Sempre que os elementos de reforço da correia elástica consistem em cabos de aço, em seguida, o material da correia no espaço entre os dois cabos de aço de uma extremidade da correia é, de preferência, também removido. Como resultado de assim fazer, as extremidades da correia em emendas podem não só serem colocadas uma por cima da outra, mas em vez disso podem também ser unidas de tal forma que uma extremidade do cabo de aço de uma extremidade da correia vem a situar-se entre duas extremidades do cabo de aço da outra extremidade da correia, e vice-versa. Consequentemente, é possível de forma fiável e simples para assegurar que a correia ligada apresenta uma superfície uniforme, sem uma das duas extremidades da correia se projetando.

[0092] Para modalidades preferenciais do adesivo e da composição que compreende pelo menos um alquilborano latente, as observações acima são

aplicáveis de forma análoga.

[0093] O adesivo pode ser aplicado numa quantidade tal que, depois da cura que enche a região da correia elástica que, no caso de uma correia não ligada seria preenchida pelo material da correia elástica. É também possível, no entanto, para o adesivo para encher apenas o espaço entre os cabos de aço, enquanto que acima e/ou abaixo dos cabos de aço que haja pelo menos um elemento foliáceo fornecido que acaba localizado no lado superior e/ou inferior da extremidade da correia. Na configuração de dois elementos foliáceos que terminam localizados nos lados superior e inferior das extremidades da correia, uma estrutura em sanduíche é formada após a emenda, na região de ligação das duas extremidades da correia, em que uma camada de cabos de aço e o adesivo é imprensado por duas camadas de elementos foliáceos.

[0094] Em uma modalidade do método da invenção, em conformidade, é preferido que na região dos elementos de reforço expostos, em particular dos cabos de aço, elementos foliáceos de material de correia elástica sejam fornecidos, que se estendam através da região dos elementos de reforço expostos da correia, em que a composição no passo b) é aplicada a estes elementos, e em que os elementos no passo c) são postos em contato com o adesivo aplicado para formar uma estrutura em sanduíche, e esta estrutura em sanduíche é curada no passo d).

[0095] Mesmo que os elementos de reforço consistam em cabos de aço é preferível que o método seja executado de tal modo que a correia produzida não tenha projeção de uma das duas primeiras extremidades da correia na região da ligação adesiva. Isto pode ser conseguido, por exemplo, por alisamento da superfície da correia na região da ligação antes que o adesivo seja curado, e removendo o excesso de adesivo.

[0096] O pelo menos um elemento foliáceo pode consistir, quer do mesmo material que a correia ou de um material elástico diferente, desde que este material tenha unidades insaturadas na sua superfície. Numa modalidade o elemento foliáceo consiste do mesmo material que a correia, de um modo preferido de EPDM. Numa outra modalidade o elemento foliáceo consiste de borracha vulcanizada.

[0097] A força da correia ligada depende essencialmente da área de superfície em que as extremidades da correia ou elementos de reforço das duas

extremidades da correia se sobreponham. A maior região de sobreposição geralmente resulta em uma ligação adesiva mais forte. Quando a correia a ser ligada tem elementos constituídos por cabos de aço de reforço, o comprimento de emenda (isto é, o comprimento no qual o cabo de aço de ambas as extremidades da correia acaba e interliga) é de preferência pelo menos 140 mm, mais de preferência pelo menos 160 mm. Comprimentos de emenda mais elevados, isto é, comprimentos de mais de 300 milímetros, em geral, não levam a ligações adesivas melhoradas. Por causa da maior quantidade de material necessário para o adesivo e a composição de pré-tratamento, portanto, comprimentos de emenda de mais de 300 mm, são menos preferidos.

[0098] Um último aspecto da presente invenção refere-se, finalmente, a uma correia elástica que pode ser obtida por um método tal como delineado acima.

[0099] A invenção acima fornece um método simples e pouco dispendioso, com o qual é possível para materiais difíceis de ligação, que compreende ou que consiste em EPDM, SBR ou NBR, ou suas misturas, serem colados ou revestidos. Em contraste com a técnica anterior, este método é acompanhado pelas vantagens de tempos de abertura estendidos, tempos de cura encurtados, e estabilidades de armazenamento melhoradas por parte dos adesivos utilizados. Além disso, adesivos de acrilato, comercialmente disponíveis, podem ser utilizados para a ligação, permitindo que o material indicado seja ligado de forma barata.

[00100] A invenção acima também fornece um método fácil para a emenda de correias elásticas, o que evita as desvantagens da técnica anterior, particularmente a necessidade de vulcanização de material de borracha. Como resultado da aderência eficaz ao substrato, geralmente não há necessidade de exposição completa dos elementos de reforço. Além disso, não há nenhuma necessidade de se considerar qualquer incompatibilidade entre a borracha não vulcanizada e a correia.

[00101] A presente invenção é descrita a seguir por meio de um número de exemplos não limitativos, que não se destinam, no entanto, de qualquer forma a limitar o âmbito de proteção do pedido.

Exemplo 1


[00102] Promotores de aderência com diferentes quantidades de complexos

de organoborano-amina são investigados para a ligação adesiva de borrachas NBR e SBR com o adesivo Sika Fast®-5211NT (com base em metacrilato de tetrahidrofurfuril). Para a ligação de ensaio, um substrato de NBR ou SBR, respectivamente, é tratado com uma composição de promotor de aderência compreendendo várias quantidades de complexo trietilborano-diaminopropano (em solução em heptano). Para a medição, o promotor de aderência foi aplicado usando uma escova. Após a aplicação do promotor de aderência e a evaporação durante um período de 15 a 30 minutos, o promotor de aderência permaneceu sobre o substrato numa espessura de camada de cerca de 2 µm. Subsequentemente, o adesivo é aplicado numa espessura de camada de 1 mm para a zona tratada. A força de torção da ligação adesiva foi determinada pelo protocolo de teste que se segue:

[00103] Antes de tudo uma rodada de amostra de teste de alumínio (diâmetro em forma de coroa externa 25 mm; diâmetro interno de 15 mm) foi encrespado com papel abrasivo de grau 60-100. Um espaçador redondo PTFE foi então inserido nesta amostra de teste, e se projeta para além da amostra de ensaio e serve para definir uma espessura de adesivo de 1 mm. Em seguida, o adesivo pré-misturado foi aplicado à forma de alumínio. A forma de alumínio foi subsequentemente pressionada pelo lado adesivo sobre um substrato, fazendo com que o adesivo fosse disposto na região da forma de alumínio sem o espaçador. O excesso de adesivo, pressionado para fora da ligação, quando a amostra de teste foi montada sobre o substrato, foi removido por meio de uma espátula. Depois do adesivo ter sido curado a 23°C e 50% de umidade relativa durante 24 horas, um parafuso foi montado sobre a amostra de teste de alumínio, que serve como uma contra-peça e ponto de ataque para a máquina de ensaio. A máquina de teste foi então usada para determinar a resistência à torção, com o aparelho de ensaio de medição do torque de produção da ligação adesiva, a força de torção a ser calculada a partir deste torque. Os valores apresentados correspondem à média de três medições individuais.

[00104] Os resultados são também reproduzidos na Tabela 1:

Tabela 1:

		Série de concentração de ativador borano (TEB-DAP)							
									
De borrach a amarel a NBR	Pré- tratamento	BO 0%	BO 2,5%	BO 5%	BO 10%	BO 15%	BO 20%	BO 25%	ADPr ep
	Adesivo	521 1NT	5211N T	5211N T	5211N T	5211N T	5211N T	5211N T	5211 NT
	Força de torção [MPa]	0,4 2	5,88	5,32	6,92	6,31	4,83	6,35	0,33
Borrach a preta SBR	Pré- tratamento	BO 0%	BO 2,5%	BO 5%	BO 10%	BO 15%	BO 20%	BO 25%	ADPr ep
	Adesivo	52 11 NT	5211N T	5211N T	5211N T	5211N T	5211 NT	5211NT	5211 NT
	Força de torção [MPa]	1,5 7	3,92	3,97	4,18	3,93	2,48	2,91	1,42

BO = complexo de borano em solução em heptano, figura em percentagem de peso

TEB-DAP = complexo Trietilborano-diaminopropano

ADPrep = Sika® ADPrep (Standard Primer para adesivos de acrilato de 2-partes)

5211NT = SikaFast®-5211NT

[00105] Verificou-se que com a quantidade de apenas 2,5% em peso de complexo de trietilborano-diaminopropano no iniciador, uma melhoria substancial é possível na resistência à torção do adesivo em relação ao tratamento com um iniciador padrão que consiste em vários acrilatos monoméricos e di-hidroxibenzeno e também isopropanol.

Exemplo 2

[00106] Um promotor de aderência com um teor em complexo de trietilborano-diaminopropano de 15% em peso (em solução em heptano) é testado

como no exemplo 1 com diferentes adesivos. Uma amostra em branco usada em vez do complexo de trietilborano-diaminopropano é o isopropanol. A força de torção das ligações adesivas foi determinada como no Exemplo 1. Os resultados desses testes são mostrados na Tabela 2. Quando o complexo de trietilborano-diaminopropano é usado, um efeito substancial resulta na resistência à torção, relativamente ao uso de isopropanol como amostra em branco. No entanto, o iniciador contendo o complexo de trietilborano-diaminopropano mostra nenhuma melhoria na resistência à torção, com dois adesivos de poliuretano comerciais (SikaGlaze®IG-50 e Sikaflex®-221), em relação a uma amostra para a qual o substrato não é tratado com complexo de trietilborano-diaminopropano.

Tabela 2: Combinação de ativador borano (BO 15%, percentagem em peso) com vários adesivos/selantes

NBR						
Pré-tratamento	BO 15%	BO 15%	BO 15%	IPA	IPA	IPA
Adesivo	5211NT	IG50	SikaFlex-221	5211NT	IG50	SikaFlex-221
Força de torção [MPa] ¹	6,31	0,95	0,61	0,18	0,98	1,27
SBR						
Pré-tratamento	BO 15%	BO 15%	BO 15%	IPA	IPA	IPA
Adesivo	5211NT	IG50	SikaFlex-221	5211NT	IG50	SikaFlex-221
Força de torção [MPa] ¹	3,93	0,79	0,74	1,64	1,10	1,28

¹ = Média de três medições individuais

IPA = isopropanol

IG50 = SikaGlaze® IG50

Exemplo 3

[00107] Dois substratos de EPDM diferentes são tratados como no Exemplo 1, com álcool isopropílico (IPA), 2,5% ou 15% em peso ou complexo trietilborano-diaminopropano em hexano. Subsequentemente os substratos pré-tratados são deixados para evaporação e vários adesivos são aplicados. A força média de

descolamento, em seguida, é determinada em conformidade com a norma DIN EN ISO 11339:2010-06 por unidade de largura de 100 mm/min, após 18 dias de armazenamento à temperatura ambiente. A espessura da camada adesiva para esta determinação foi de 1 mm. Os resultados das medições são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

	EPDM Sika O pré-tratamento com IPA		EPDM Sika O pré-tratamento com 2,5% BO		EPDM Sika O pré-tratamento com 15% BO	
SikaFast-5211NT	1,25 N/mm	Arranco do substrato (próximo à superfície)	1,18 N/mm	SF	1,36 N/mm	SF
Sikaflex-20AT	-		1,68 N/mm	SCF	0,22 N/mm	AF
SikaFlex-221	-		1,18 N/mm	AF	0,02 N/mm	AF
	EPDM Rocholl IPA		EPDM Rocholl 2,5% BO		EPDM Rocholl 15% BO	
SikaFast-5211NT	0,77 N/mm	AF	4,61 N/mm	SF	4,33 N/mm	SF
Sikaflex-20AT	3,15 N/mm	CF	2,48 N/mm	75% CF, 25% AF	0,07 N/mm	AF

EPDM Sika = SikaPlan Facade, material fino e de baixa resistência com perfurações (por permeabilidade ao vapor de água)

EPDM Rocholl = material de Semperit

CF = falha coesiva do adesivo

AF = falha adesiva (cola separou-se do substrato)

SF = Material de teste quebrado

SCF = falha coesiva do adesivo, perto do substrato

[00108] No caso da combinação de EPDM com um adesivo de acrilato (SikaFast®-5211NT), falhas do substrato (SF) foi encontrada em todos os casos, indicando que o material de teste tinha quebrado. Em contraste, nos casos de

utilização de colas de reticulação de umidade (Sikaflex®-20AT e Sika-flex®-221), falha adesiva (AF) foi determinada na maioria dos casos, onde o adesivo se destacou do substrato. Em certos casos, adicionalmente, de falha de coesão (CF) encontrada, em que o adesivo tinha rompido.

[00109] É evidente, assim, que o método da invenção utilizando alquilboranos latentes como iniciadores produz uma aderência melhorada de adesivos radicalmente curáveis a substratos, tais como EPDM, NBR e SBR.

Exemplo 4

[00110] Um substrato à base de EPDM (material da correia transportadora) foi tratada com várias composições como no Exemplo 1. O SikaFast adesivo®-5211NT foi subsequentemente aplicado ao substrato pré-tratado e curado. As composições usadas foram 1. Acetato de etil puro, 2. Uma mistura de 10% em peso de trietilborano-1,3-diaminopropano e 90% em peso de acetato de etil, 3. Uma mistura de 10% em peso de trietilborano-dietilenotriamina e 90% em peso de acetato de etil, e 4. Uma mistura de 10% em peso de tributilborano-metoxipropilamina e 90% em peso de acetato de etil. Na sequência da aplicação de cada composição e a evaporação do solvente, um grânulo de SikaFast®-5211NT adesiva foi aplicada. O grânulo de adesivo tinha as dimensões de 12,5 x 5 mm x 125 mm e foi aplicada pela colocação de um molde planar com um entalhe das dimensões acima mencionadas para o substrato pré-tratado, introduzindo o adesivo neste entalhe, e curar a 23 ° C/50 % de umidade relativa durante 24 horas. Após a cura ter sido efetuada, a aderência do grânulo foi determinada por tentativa de descolar o grânulo manualmente a partir do substrato. No caso da primeira composição, que era evidente após a cura do grânulo de adesivo que podia ser descolado facilmente do substrato com a mão. No caso das composições restantes, uma elevada força era necessária a fim de separar o grânulo do substrato. Isto corresponde aproximadamente às observações nos Exemplos 1 a 3. No terceiro caso, o grânulo já não podia ser separado do substrato com a mão, sem destruição do grânulo.

Exemplo 5

[00111] Como descrito no Exemplo 4, um substrato à base de EPDM (material da correia transportadora) foi pré-tratado com várias composições de

acordo com a Tabela 4.

[00112] A força de torção de um adesivo (SikaFast-5221 NT) aplicada sobre a superfície pré-tratada foi então determinada tal como descrito no Exemplo 1. Os resultados e as composições para essas investigações são reproduzidas na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4:

	1	2	3	4	5	6	7
EPDM							
Pré-tratamento							
Acetato de etil	100	80	100	99	90	75	50
Complexo de borano ¹		10	0,1	0,1	0,1	0,1	0-1
THFMA ²		10		1	10	25	50
Total	100	100	100,1	100,1	100,1	100,1	100,1
Resistência à Torção [MPa]	0,5	5,8	2,5	4,7	4,4	1,4	1,2

¹ complexo de trietilborano-1,3-diaminopropano; ² tetrahidrofurfuril metacrilato

Exemplo 6

[00113] Como descrito no Exemplo 4, um substrato à base de EPDM (material da correia transportadora) foi pré-tratado com composições diferentes em analogia com o exemplo 1.

[00114] Subsequentemente, tal como no Exemplo 4, os grânulos de vários sistemas adesivos foram aplicados aos substratos pré-tratados e curados a 23°C/50% de umidade relativa durante 7 dias. A aderência do grânulo desta ligação adesiva foi determinada como descrito no Exemplo 4. Os resultados e as composições para essas investigações são reproduzidas na Tabela 5 abaixo:

Tabela 5:

EPDM pré-tratamento	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Acetato de etil	100	90	80	80

Complexo de borano ¹		10	10	10
THFMA ²			10	
Metacrilato de dimetilaminoetil				10
Total	100	100	100	100
Aderência do grânulo a EPDM				
SikaFast-5211 NT	Nenhuma aderência	Aderência moderada	Boa aderência	Boa aderência
SikaTack Plus	Nenhuma aderência	Nenhuma aderência		
SikaFlex-221	Nenhuma aderência	Nenhuma aderência		

¹ complexo de trietilborano-1,3-diaminopropano; ² metacrilato de tetrahidrofurfuril

[00115] Os resultados destas investigações mostram que a aderência de adesivos de acrilato, tais como SikaFast-5211 NT em EPDM pode ser ainda melhorada por pré-tratamento com uma combinação de um complexo de borano e acrilatos, em comparação com a utilização do complexo de borano sem acrilatos. Uma comparação das amostras 3 e 4 mostra, além disso, que a natureza do acrilato não tem influência substancial sobre a aderência obtida. Para as duas colas à base de poliuretano SikaTack Plus e SikaFlex-221, que não contêm monômeros radicalmente curáveis, em contraste, não existe uma melhoria na aderência depois de tratamento de superfície com boranos.

Exemplo 7

[00116] De acordo com o Exemplo 1, vários substratos foram limpos primeiro com acetato de etil e, em seguida, pré-tratados com uma composição de 80% em peso de acetato de etil, 10% em peso de complexo de trietilborano-1,3-diaminopropano, e 10% em peso de metacrilato de tetrahidrofurfuril. Subsequentemente, vários adesivos foram aplicados aos substratos assim pré-tratados, estes adesivos compreendem dois adesivos de acrilato (SikaFast-5211 NT e ScotchWeld DP 810) e também dois adesivos de epóxi (SikaPower 477-R e

ScotchWeld DP 490). As forças de torção das ligações adesivas foram determinadas utilizando o protocolo de teste especificado no Exemplo 1, e são reproduzidas para os vários substratos na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6

Substrato	SBR Rocholl			
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 810	ScotchWeld DP 490
A limpeza com acetato de etil	0,1 100%AF 0,2 100%AF	7,5 95%AF/5% SF 8.2 70%AF/30% SF	2.8 100%AF 3.0 100%AF	10,6 100%SF 10,4 100%SF
Ativador borano	5.8 60%CF/40% AF 7.0 70%CF/30% AF	6.9 100%AF 7.7 100%AF	9.2 100%AF 7.8 100%AF	8.2 100%AF 8.6 90%AF/10%SF
Substrato	NBR Rocholl			
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 810	ScotchWeld DP 490
A limpeza com acetato de etil	1.9 100%AF 1.8 100%AF	3,5 50% SF/50% AF 3.0 SF40%AF60%	2.0 AF100% 1.4 AF100%	5.2 100%SF 5.6 100%SF
Ativador borano	4,2% CF10/AF90% 3.9 CF10%A/B90%	2,3 5%SF/95% de AF 3.0 10%SF/90%AF	4.0 100%AF 4.1 100%AF	4.0 100%AF 4.3 100%AF
Substrato	EPDM Rocholl			
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 810	ScotchWeld DP 490

A limpeza com acetato de etil	4.0 100%SF 3.1 100%SF	1.6 100%AF 1,5 100%AF		4.2 100%SF 3.4 100%SF
Ativador borano	4.7 60%CF/40%AF* 4.8 60%CF/40%AF*	1.6 100%AF 1.7 100%AF		1.9 100%SF 2.0 100%SF

[00117] Na Tabela 6 AF indica fratura adesiva, SF denota fratura de substrato e CF denota fratura coesa. Os valores numéricos da força de torção estão em MPa. * representa fratura adesiva da amostra de teste de alumínio. Os valores apresentados são em cada caso valores de duas medições individuais.

[00118] Os resultados destas investigações demonstram que, no caso de os dois adesivos de acrilato, o pré-tratamento com a mistura de complexo de borano/acrilato aumenta a força de torção da ligação adesiva. Com os adesivos epóxi, em contraste, o pré-tratamento não produz qualquer melhoria aparente na força de torção.

[00119] Além disso, a força de descolamento dos adesivos em vários substratos foi verificada. As medições e amostras necessárias para este efeito foram realizadas/produzidas da mesma maneira como para o Exemplo 2. A composição de pré-tratamento foi utilizada, como descrito acima, uma composição de 80% em peso de acetato de etil, 10% em peso de complexo de trietilborano-1,3-diaminopropano, e 10% em peso de metacrilato de tetrahidrofurfuril. Os resultados destas investigações são reproduzidos na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7

Substrato	Rocholl EPDM			Membrana TPO Sarnafil® TS-77-15	Membrana PVC SikaPlan® 15 G
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 490	SikaFast-5211 NT	SikaFast-5211 NT
A limpeza com acetato	4,9 N/mm	0,67 N/mm	2,7 N/mm	0,46 N/mm	1,7 N/mm

de etil	70%SF/30%AF	100%AF	100%AF	100%AF	100%AF
Ativador borano	4,9 N/mm 100%SF	1,1 N/mm 100%AF	3,0 N/mm 100%SF	0 N/mm 100%AF	2,1 N/mm 100%AF

[00120] Na tabela, a AF indica a fratura adesiva e SF indica a fratura do substrato. Melhoria da ligação adesiva é evidente quer a partir de um aumento da força de descolamento ou de um aumento da proporção de substrato de fratura em relação à fratura do adesivo.

[00121] A investigação da força de descolamento é também evidência de que o pré-tratamento de EPDM com complexos de borano resulta na melhoria da ligação adesiva. No caso de substratos, tais como membranas de PVC e TPO (TPO = termoplástico de poliolefina), que não contêm unidades insaturadas, em contraste, nenhuma melhoria pode ser detectada na ligação adesiva. A partir disto, pode-se inferir que as unidades insaturadas no substrato são incorporadas pelo menos parcialmente para dentro do polímero do adesivo, uma vez que forma, algo que não é possível no caso de os substratos de PVC e de TPO.

Exemplo 8: Emenda de extremidades da correia reforçada com tecido

[00122] Duas amostras de ensaio com as dimensões de 16 mm x 25 mm x 100 mm (correia tipo EP 1600 630/4 8/3V) foram fornecidas com incisões de 25 mm de comprimento e 8 mm de profundidade, permitindo que as extremidades da correia sejam colocadas em sobreposição uma à outra. O tecido de reforço em ambas as extremidades da correia permaneceu intacta. As regiões de aderência de foram subsequentemente limpas com isopropanol, acetato de etil, e xileno (por esta ordem), e a área de ligação foi revestida com uma mistura de 10% em peso de complexo de trietilborano-1,3-diaminopropano, 10% em peso THFMA, e 80 % em peso de acetato de etil; seguindo este revestimento, o solvente foi deixado a evaporar. A superfície assim pré-tratada tinha o adesivo SikaFast-5211 NT aplicada a ela, as duas extremidades da correia foram unidas uma à outra, e o adesivo foi curado tal como indicado na Tabela 8. A força de tensão de corte das amostras de prova de emenda foi subsequentemente determinada em conformidade com a norma EN 1465, a 23 ° C e 50% de umidade relativa (RH). Os resultados destas medidas são também apresentados na Tabela 8.

Tabela 8

Condições de cura	Resistência à tração e cisalhamento [MPa]
7 dias RT	4,15
30 dias RT	4,48
28 dias a 40°C	4,58
14 dias a 40°C/ 100% rh	2,59

Exemplo 9: Emendas de extremidades da correia reforçada com cabos de aço

[00123] Duas extremidades de uma correia 500K Continental ST 500 milímetros tendo em cada caso quatro cabos de aço 2,7 milímetros de espessura foram preparadas de tal forma que os cabos de aço são expostos e as extremidades das correias foram cortadas em um ângulo. Os lados superior e inferior tinham uma espessura de 4 e 5 mm, respectivamente. Para cada medição individual, os cabos de aço expostos foram encurtados para um comprimento uniforme de entre 120-300 mm e inserido um no outro, de tal maneira que as extremidades do cabo de aço de uma correia venham a situar-se entre as extremidades do cabo de aço da outra correia. As regiões das bordas e cabos a serem unidas foram limpas com isopropanol, acetato de etil, e xileno (nesta ordem) e a área de ligação foi revestida com uma mistura de complexo trietilborano-1,3-diaminopropano 10% em peso, 10% em peso THFMA, e 80% em peso de acetato de etil. O solvente foi, em seguida, permitido evaporar. O adesivo SikaFast- 5211 NT foi aplicado à região pré-tratada deste modo.

[00124] Para algumas das amostras de ensaio, além disso, foi usada uma fina camada do material da amostra de teste. Este material foi montado acima e abaixo dos cabos de aço, de tal maneira que a união produziu uma estrutura de sanduíche composta das camadas finas e a camada adesiva cabo/aço. Neste caso, as superfícies das camadas finas de material de amostra de ensaio ligadas com o adesivo também foram limpas e pré-tratadas tal como descrito acima.

[00125] Antes da cura, a superfície de todas as amostras de teste foi alisada a fim de dar uma superfície uniforme. As amostras de teste resultantes foram curadas e testadas para a força de ligação adesiva, por aperto das duas

extremidades das amostras de ensaio resultantes num dispositivo de retenção. O dispositivo de suporte foi então afastado com uma velocidade de 50 mm/min. A força máxima à ruptura da correia (F_{max}) em N foi determinada em cada caso. Os resultados das medições são apresentados na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9

Designação de amostra para teste	F_{max} [N]
Arame	7774
Amostra de teste sem emenda	24628
Amostra de teste com 120 milímetros de emenda ¹	15637
Amostra de teste com 120 milímetros de emenda ²	20554
Amostra de teste com 140 milímetros de emenda ¹	19173
Amostra de teste com 140 milímetros de emenda ²	21437
Amostra de teste com 160 milímetros de emenda ¹	21369
Amostra de teste com 160 milímetros de emenda ²	23395
Amostra de teste com 200 milímetros de emenda ¹	21707
Amostra de teste com 200 milímetros de emenda ²	24280
Amostra de teste com 300 milímetros de emenda ¹	23342
Amostra de teste com 300 milímetros de emenda ²	22959

¹ região de emenda consistia apenas dos cabos de aço e o adesivo; ² região de emenda consistia de uma estrutura em sanduíche de duas camadas do material da amostra de teste, dispostas em torno dos cabos de aço/adesivo como uma intercamada.

[00126] No caso das amostras de teste com um comprimento de emenda de 120 mm e 140 mm, falha da região de emenda foi determinada, embora em cada

caso as forças no intervalo de 15000 a 21 500 N foram necessários. No caso de comprimentos de emenda de 160 mm ou mais, as ligações se mantiveram, mas as correias se originaram na região do material da correia ou dos cabos. Para este efeito, foram necessárias forças superiores a 20 000 N.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para o tratamento de substratos, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

a) aplicação de uma composição que compreende pelo menos um alquilborano latente e é livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente para um substrato (1), que por sua vez compreende um material que tem unidades insaturadas, que é um material semelhante à borracha ou borracha apolar e tem um módulo de elasticidade, determinado em conformidade com DIN 53457, de ≤ 1000 Mpa;

b) aplicação de uma substância radicalmente curável para o substrato (1) pré-tratado com o alquilborano latente; e

c) cura da substância radicalmente curável para formar uma estrutura compósita.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a substância radicalmente curável é uma tinta, um revestimento, um material de vedação, um adesivo ou um composto de preenchimento.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que, entre as etapas b) e c), o substrato (1) é posto em contato com um substrato (2) de modo que a substância radicalmente curável está disposta entre os dois substratos, e a substância radicalmente curável está na forma de um adesivo.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o material tendo unidades insaturadas é um material com base em EPDM, NBR, SBR ou uma mistura dos mesmos.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o substrato (1) é constituído pelo material que tem unidades insaturadas.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que a substância radicalmente curável é uma substância com base em acrilatos, preferencialmente um adesivo de acrilato.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que a composição que compreende, pelo menos, um alquilborano latente, tem um pH de 7 ou mais.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7,

caracterizado pelo fato de que a composição compreende, pelo menos, um alquilborano latente e ainda um solvente, preferencialmente selecionado a partir de hexano, heptano, xileno, acetato de etil, ou misturas dos mesmos, e/ou pelo menos um monômero radicalmente curável, preferencialmente um acrilato.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que a concentração do pelo menos um alquilborano latente na composição é de 2,5 a 30% em peso, preferencialmente de 2,5 a 20% em peso.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o alquilborano latente aplicado ao substrato é posto em contato com um agente descomplexante, preferencialmente selecionado a partir de ácidos orgânicos ou inorgânicos, isocianatos ou ácidos de Lewis.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o alquilborano latente está presente sob a forma de um complexo de trialquilborano-amina, em que o grupo alquil é idêntico ou diferente e tem de 1 a 6, preferencialmente de 1 a 4, carbonos.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a amina no complexo de trialquilborano-amina está sob a forma de uma alquilenodiamina com pelo menos um grupo amino primário, em que o grupo alquilenos contém preferencialmente de 2 a 6, mais preferencialmente de 2 a 4 átomos de carbono.

13. Estrutura composta, **caracterizada** pelo fato de que é obtida por um método conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Uso de uma composição compreendendo um alquilborano latente, **caracterizado** pelo fato de que é como um iniciador para o tratamento do substrato (1) conforme definido na reivindicação 1.

15. Uso de uma composição compreendendo um alquilborano latente, **caracterizado** pelo fato de que é como um iniciador para a ligação adesiva do substrato (1) conforme definido na reivindicação 1, preferencialmente membranas de EPDM, ou para a reparação ou para a emenda de correias transportadoras de EPDM.

16. Método para emenda de correias elásticas feitas de materiais que compreendem unidades insaturadas em sua superfície, por meio da qual o material

compreende um substrato (1) conforme definido na reivindicação 1, preferencialmente correias de EPDM possuindo elementos de reforço, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

- a) pelo menos parcialmente expor os elementos de reforço das correias;
- b) aplicação de uma composição que compreende pelo menos um alquilborano latente e é livre de agentes descomplexantes para o alquilborano latente para os elementos de reforço e, opcionalmente, para as arestas das correias;
- c) aplicação de um adesivo às áreas pré-tratadas com o alquilborano latente; e
- d) curar o adesivo para formar uma estrutura compósita.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que, na região dos elementos de reforço expostos, elementos foliáceos de material de correia elástica são fornecidos, que se estendem através da região dos elementos de reforço expostos da correia, em que a composição na etapa b) é aplicada a estes elementos, e em que os elementos na etapa c) são postos em contato com o adesivo aplicado para formar uma estrutura em sanduíche, esta estrutura em sanduíche sendo curada na etapa d).

18. Correia elástica, **caracterizada** pelo fato de que é obtenível por um método conforme definido na reivindicação 16 ou 17.