



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

(11) PI 0905667-0 B1



(22) Data do Depósito: 08/01/2009

(45) Data de Concessão: 29/01/2019

(54) Título: PRODUTO TECIDO SEMIACABADO COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE PROVIDA COM UM ADESIVO

(51) Int.Cl.: C09J 4/00.

(30) Prioridade Unionista: 11/01/2008 DE 102008004112.2.

(73) Titular(es): SAERTEX GMBH & CO. KG.

(72) Inventor(es): PALINSKY, ANDREAS; ISCHTSCHUK, LARS; ROTH, EKKEHARD.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009050173 de 08/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/087192 de 16/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/07/2010

(57) Resumo: PRODUTO TECIDO SEMIACABADO COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE PROVIDA COM UM ADESIVO A presente invenção refere-se a um produto tecido semiacabado com pelo menos uma superfície provida com um adesivo, onde o adesivo é imobilizado na superfície do produto semi acabado com o objetivo de manter a adesão de forma duradoura. Para este fim, pelo menos um constituinte do adesivo tem ligações parcialmente cruzadas e o constituinte de ligações parcialmente cruzadas é o produto de ligações parcialmente cruzadas de pelo menos um monômero contendo duplas ligações, o monômero contendo duplas ligações sendo um éster parcial preparado pela reação de uma resina epóxi com um ácido carboxílico insaturado.

**PRODUTO TECIDO SEMIACABADO COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE PROVIDA
COM UM ADESIVO**

[001] Refere-se invenção a um produto tecido semiacabado com pelo menos uma superfície provida com um adesivo.

[002] O produto é conhecido por conferir propriedades autoadesivas a tecidos usados como materiais de reforço para a produção de componentes de reforço de fibra - chamados compostos. Em especial na indústria automotiva, na construção de barcos ou no campo de rotores para turbina de geradores eólicos, onde pré-formas relativamente grandes e complexas de materiais secos de reforço devem ser produzidas, há um interesse na fixação de camadas de tecido individuais. Para este fim, geralmente um chamado ligante de tecido é aplicado na superfície do tecido, por exemplo, um termoadesivo à base de resinas epóxi ou poliamidas ou resinas fortes fundíveis similares. Estes tecidos autoadesivos podem então ser posicionados em um molde e mantidos no molde ou em uma camada já fixada no mesmo, pelo adesivo.

[003] Ainda, na construção de componentes sanduíches, há frequentemente a necessidade de garantir a adesão das camadas de tecido no núcleo do material usado. Isso é geralmente balsa ou espumas de polivinilcloreto (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliuretano (PUR), polietileno tereftalato (PET), polimetacrilimida (Rohacell®).

[004] Uma desvantagem dos termoadesivos da técnica anterior é que não são viscosos em temperatura ambiente e, portanto, devem ser aquecidos para a ativação, ou que com adesivos que são suficientemente pegajosos a temperatura ambiente, a aderência dos tecidos é reduzida apenas após um curto período de tempo, para que o tecido não possa ser armazenado por um período de tempo maior sem perder aderência. Isto é devido à afinidade de tais termoadesivos para o revestimento das fibras utilizadas, em particular se eles são formulados à base de resina epóxi, e também ao efeito capilar dos filamentos. Estes efeitos resultam em que o adesivo aplicado à superfície do material de reforço migre para o interior do tecido após um curto período de tempo. Outros ligantes de tecido aplicados na forma de pó não são pegajosos a temperatura ambiente, mas devem ser derretidos superficialmente para atingir a fixação das camadas.

[005] Além disso, ele é conhecido para aplicar borracha dissolúvel em estireno ou emulsões de borracha em tecidos para tornar suas superfícies pegajosas.

[006] Uma vez que a borracha tem uma baixa solubilidade nas resinas de matriz usadas para a produção do composto, a borracha permanece um material estranho dentro do componente de reforço da fibra.

[007] As consequências são qualidade ruim de superfície das fibras componentes do composto, e uma redução não tolerável dos valores de resistência mecânica dos componentes em mais do que 25%.

[008] O objetivo da invenção é, portanto, prover um produto tecido semiacabado com uma superfície pegajosa, que pode ser armazenado por períodos de tempo maiores e que não tenha, se possível, influência deletéria na resistência nas fibras componentes do composto feitas do mesmo, apesar de sua aderência.

[009] De acordo com a presente invenção, o produto tecido semiacabado é provido com pelo menos uma superfície com um adesivo, em que pelo menos um constituinte de dito adesivo tem ligações parcialmente reticuladas e o constituinte de ligações parcialmente reticuladas é o produto de ligações parcialmente reticuladas de pelo menos um monômero contendo duplas ligações e pelo fato de que o monômero contendo duplas ligações é um éster parcial preparado pela reação de uma resina epóxi com um ácido carboxílico insaturado.

[010] Através de ligações parcialmente reticuladas de pelo menos um constituinte do adesivo subsequente à aplicação do adesivo no produto tecido semiacabado, o adesivo é imobilizado. Ao imobilizar o adesivo na superfície do produto tecido semiacabado, a maior entrada e/ou penetração do adesivo no produto tecido semiacabado pode ser evitada para que o adesivo permaneça quase totalmente na superfície mesmo após longos períodos de tempo de armazenamento.

[011] O constituinte com ligações parcialmente reticuladas do adesivo é o produto de uma ligação parcialmente reticulada de pelo menos um monômero contendo ligações duplas, onde a ligação parcialmente reticulada é iniciada por uma aplicação bem dosada

da energia na superfície do produto semiacabado, para que a ligação parcialmente reticulada possa ocorrer após a aplicação do adesivo no produto semiacabado.

[012] Um éster parcial produzido pela conversão de uma resina epóxi com um ácido carboxílico insaturado é usado como o monômero contendo ligações duplas. Isso tem a vantagem de permitir uma ligação intermolecular da rede resultante da polimerização das ligações duplas com a rede resultante de uma ligação reticulada tardia dos grupos epóxi existentes (chamados de rede de interpenetração).

[013] Para produzir os ésteres parciais, preferencialmente resinas epóxi bisfenol A, bisfenol F e/ou particular e preferencialmente resinas epoxidizadas são usadas. O ácido carboxílico insaturado pode ser selecionado a partir de ácidos carboxílicos C1 a C12, onde o uso de ácidos acrílicos e metacrílicos é particularmente preferencial, porque estão disponíveis em quantidades suficientes como substâncias químicas a granel baratas e têm uma reatividade adequada em relação ao grupo epóxi.

[014] O éster parcial é feito de forma vantajosa por meio de uma conversão incompleta de uma resina epóxi com ácido acrílico ou ácido metacrílico, onde a reação incompleta é controlável pela estequiometria dos materiais de partida. Esta reação é descrita na publicação do pedido de patente DE10223313A1, incorporado neste em sua totalidade como referência.

[015] O adesivo preferencialmente compreende ainda pelo menos os seguintes constituintes adicionais: uma resina epóxi, um componente de borracha e um iniciador.

[016] Uma composição preferencial do adesivo contém, com relação ao peso da mistura completa, cerca de 25 - 40% em borracha, 5 - 10% em resina epóxi e 40 - 60% em éster parcial. Além disso, a formulação adesiva compreende um iniciador apropriado na concentração usual de 0,2 - 3% (particularmente preferencial de 1 - 2%). Ainda, o adesivo pode incluir os aditivos usuais, como pigmentos, adjuvantes ou aditivos para melhorar a umidificação das superfícies.

[017] Particular e preferencialmente o iniciador é um fotoiniciador capaz de ser ativado por luz UV, ou um peróxido, porque isso permite que a extensão da ligação química parcialmente reticulada do adesivo seja controlável.

[018] Uma resina epóxi, de acordo com a técnica anterior, pode ser usada para o produto tecido semiacabado para a presente invenção, onde é vantajosa se a resina epóxi for uma resina bisfenol A, uma resina bisfenol F, tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA), triglicidil para-aminofenol (TGPAP) e/ou resina epoxidizada. As vantagens destas resinas epóxi são compatíveis com os outros componentes do adesivo, têm propriedades mecânicas excelentes e garantem boa aderência.

[019] Além disso, pelo menos um componente de borracha é necessário para o produto tecido semiacabado, de acordo com a presente invenção, que pode ser uma borracha sintética ou natural. Particularmente apropriadas são aminas e/ou borracha

butadieno-nitrila terminadas em carbóxi (Hycar CTBN ou ATBN) com um peso molecular médio de 2000 a 6000 g/mol, preferencialmente misturadas com NBR contendo um peso molecular de 20000 g/mol a 2000000 g/mol, particular e preferencialmente 50000 g/mol a 1000000 g/mol, porque têm aderência ótima e boa compatibilidade com resinas epóxi. As propriedades do produto podem ser adicionalmente otimizadas pela conversão anterior do componente borracha com resinas epóxi, também chamado de adução. Também apropriados são as borrachas butadieno funcionalizadas com carbóxi com um peso molecular de 2000 a 10000 g/mol, que podem ser produzidas, por exemplo, através da conversão de homopolimerizados com anidrido maleico.

[020] De forma particularmente vantajosa, o adesivo usado para a produção de produto semiacabado, de acordo com a presente invenção, é capaz de inchar-se e/ou capaz de formar solução parcial em misturas de resinas em reação contendo resinas epóxi, porque isso resulta em uma mistura particularmente próxima do adesivo com a matriz de resina. Isso é essencial para a resistência mecânica resultante do componente feito do mesmo.

[021] Como base de tecido para a produção do produto tecido semiacabado, de acordo com a presente invenção, são usados, vantajosamente, camadas de fibras, tecido, trançados e/ou tecidos não tecidos, sozinhos ou em combinação. Estes materiais de reforço podem ser preparados a partir de vidro, carbono, aramida, fibras naturais, como linho, cânhamo, sisal ou fibras de basalto. Outros materiais e construções de tecido conhecidos a partir dos anteriores podem ser usados.

[022] A aplicação do adesivo na base de tecido é preferencialmente realizada por meio de dispersão de uma solução ou derretimento do adesivo, onde uma quantidade de 2 a 50 g/m², particular e preferencialmente 4 a 15 g/m², é aplicada para atingir a aderência adesiva ótima.

[023] Os produtos tecidos semiacabados, de acordo com a presente invenção, podem ser preferencialmente usados para a produção de materiais plásticos de reforço de fibras, onde a resina de reação usada preferencialmente compreende uma resina epóxi, ou é uma resina epóxi. A vantagem particular de um adesivo, de acordo com a presente invenção, é a reação química de grupos epóxi contida no adesivo com o grupo epóxi da resina de reação usada e as propriedades de resistência vantajosas resultantes das fibras componentes do composto.

[024] Os produtos tecidos semiacabados, de acordo com a presente invenção, têm aderência de superfície estável por um período de tempo maior do que 4 meses até vários anos em temperatura ambiente. Mesmo em temperaturas de cerca de 60°C, uma boa aderência é mantida por um período de várias semanas até meses.

[025] Além disso, os produtos tecidos semiacabados, de acordo com a presente invenção têm a vantagem de que as camadas de reforço do tecido podem ser posicionadas de forma excelente em um componente molde e reposicionadas múltiplas vezes, conforme necessário, e assim permitir a fabricação de pré-formas geométricas complexas tridimensionais. Os produtos tecidos semiacabados, de acordo com a presente invenção, são particularmente apropriados para a produção de componentes de

fibra de reforço em infusão a vácuo e processos de injeção de resina (como infusão de resina, moldagem por transferência de resina, etc).

[026] Além disso, os produtos tecido semiacabados, de acordo com a presente invenção, têm a vantagem que o adesivo usado não afeta de forma significativa os valores de resistência mecânica do componente de fibras de reforço.

[027] As propriedades atingidas permitem que os produtos tecidos semiacabados, de acordo com a presente invenção, sejam usados para a produção de estruturas leves no campo da engenharia automotiva, aeroespacial, de barco e construção de embarcações, artigos esportivos e lâminas de rotor para turbinas de geradores eólicos.

[028] A invenção será explicada com mais detalhes a seguir com relação a dois exemplos exemplificativos e três exemplos comparativos.

Exemplo 1

[029] Composição do adesivo:

- 270 g de um produto de conversão de Hycar CTBN 1300 x 13 (Noveon) com EPR 0164 (Bakelite AG)
- 80g de EPR 0164 (Bakelite AG)
- 200g de EPR 05322 (Bakelite AG)
- 439g de EPR 03582 (Bakelite AG)
- 15g de Genocoure MBF (Rahn AG)
- 15 Cab-O-Sil TS 720

[030] Para produzir o produto tecido semiacabado de acordo com a presente invenção, o adesivo é pré-aquecido até uma temperatura apropriada e dispersado sobre o tecido. Também é possível dissolver o adesivo em acetona ou metil etil cetona e para aplicá-lo ao tecido respectivo sem aquecimento prévio. Ao cobrir uma camada unidirecional de fibras de vidro (vidro grau elétrico; 2400 tex) com um percentual de trama de 3% na direção de 90° (vidro grau elétrico; 68 tex) com 10+/-2 g/m² de adesivo mencionado acima e ligações parcialmente reticuladas através de radiação UV, o tecido apresenta aderência suficiente e durável por mais do que quatro semanas sem sofrer qualquer redução perceptível nas propriedades mecânicas. Além disso, é alcançada resistência à temperatura a 60°C.

[031] Comparação de características mecânicas com e sem a provisão do adesivo:

Amostra corporal GFK: 8 camadas de UD com cerca de 1190 g/m² em peso por unidade de área

Espessura de amostra de 6,1 mm; FHG 61% em vol

Sistema de resina Hexion RIM135/RIMH137

Amostras com adesivo de acordo com o exemplo 1, revestido de forma unilateral com cerca de 10 g/m²

Método de três pontos, de acordo com DIN EN ISO 14125

Testar o registro da direção: 0°

Raio da matriz R1: 5 mm

Raio do suporte R2: 5 mm

Testar velocidade: 2 mm por minuto

Resultados de teste: Módulo de Elasticidade [GPa] Rm[MPa]

Amostra corporal

sem adesivo	48	940
com adesivo	46	920

Exemplo 2

[032] Composição do adesivo:

- 100g de Hycar CTBN 1300 x 13 (Noveon)
- 20g de Araldite GY 250 (Huntsman)
- 40g de EPR 03161 (Bakelite AG)
- 220g de EPR 04704 (Bakelite AG)
- 2% em peso de MEKP
- 0,15% em peso de Co-catalisador

[033] Para produzir o produto tecido semiacabado, de acordo com a presente invenção, o adesivo é pré-aquecido até uma temperatura apropriada e dispersado sobre o tecido. Também é possível dissolver o adesivo em acetona ou metil etil cetona e para aplicá-lo ao tecido respectivo sem aquecimento prévio. Ao cobrir uma camada unidirecional de fibras de vidro (vidro grau elétrico; 2400 tex) com um percentual de trama de 3% na direção de 90° (vidro grau elétrico; 68 tex) com 10+/-2 g/m2 de adesivo mencionado acima e ligações parcialmente reticuladas através de ativação térmica por cerca de 30 minutos a cerca de 90°C, o tecido apresenta aderência suficiente e durável por mais do que quatro semanas sem sofrer qualquer redução perceptível nas propriedades mecânicas. Além disso, é alcançada resistência à temperatura a 60°C.

Exemplo comparativo A

[034] Composição do adesivo:

- 2% em peso de EPR 5311 (Bakelite AG)
- 86% em peso de EPR 5322 (Bakelite AG)
- 12% em peso de Hycar CTBN 1300 x 13 (Noveon)

[035] Para produzir o produto tecido semiacabado, o adesivo é pré-aquecido até uma temperatura apropriada e dispersado sobre o tecido. Também é possível dissolver o adesivo em acetona ou metil etil cetona e para aplicá-lo ao tecido respectivo sem aquecimento prévio. Uma camada unidirecional de fibras de vidro (vidro grau elétrico; 2400 tex) com um percentual de trama de 3% na direção de 90° (vidro grau elétrico; 68 tex) é coberta com 10+/-2 g/m² do adesivo mencionado acima. O produto tecido semiacabado resultante apresenta alta aderência inicial. No entanto, o adesivo penetra na camada de fibras em menos do que cinco dias. Além disso, a resistência à temperatura a 60°C não é alcançada.

Exemplo comparativo B:

[036] Composição do adesivo:

- 2% em peso de BYK 410 (BYK)
- 65% em peso de EPR 5322 (Bakelite AG)
- 33% em peso de Hycar CTBN 1300 x 13 (Noveon)

[037] Para produzir o produto tecido semiacabado, de acordo com a presente invenção, o adesivo é pré-aquecido até uma temperatura apropriada e dispersado sobre o tecido. Também é possível dissolver o adesivo em acetona ou metil etil cetona e para aplicá-lo ao tecido em questão sem aquecimento prévio. Uma camada unidirecional de fibras de vidro (vidro grau elétrico; 2400 tex) com um percentual de trama de 3% na direção de 90°

(vidro grau elétrico; 68 tex) é coberta com 10+/-2 g/m² do adesivo mencionado acima. O produto tecido semiacabado resultante apresenta alta aderência inicial. No entanto, o adesivo penetra na camada de fibras em menos do que cinco dias. A penetração já é observada após somente um dia. Além disso, a resistência à temperatura a 60°C não é alcançada.

Exemplo comparativo C:

[038] Composição do adesivo:

- 0,5% em peso de EPR 5311 (Bakelite AG)
- 79,25% em peso de EPR 5322 (Bakelite AG)
- 16,25% em peso de Hycar CTBN 1300 x 13 (Noveon)
- 2% em peso de BYK 410 (BYK)
- 2% em peso de Aerosil A380 (Degussa)

[039] Para produzir o produto tecido semiacabado, de acordo com a presente invenção, o adesivo é pré-aquecido até uma temperatura apropriada e dispersado sobre o tecido. Também é possível dissolver o adesivo em acetona ou metil etil cetona e para aplicá-lo ao tecido em questão sem aquecimento prévio. Uma camada unidirecional de fibras de vidro (vidro grau elétrico; 2400 tex) com um percentual de trama de 3% na direção de 90° (vidro grau elétrico; 68 tex) é coberta com 10+/-2 g/m² do adesivo mencionado acima. O produto tecido semiacabado resultante apresenta alta aderência inicial. No entanto, o adesivo penetra na camada de fibras em menos do que quatorze dias. Além disso, a resistência à temperatura a 60°C não é alcançada.

[040]

REIVINDICAÇÕES

1. **Produto tecido semiacabado** com pelo menos uma superfície provida com um adesivo, em que pelo menos um constituinte de dito adesivo tem ligações parcialmente reticuladas e o constituinte de ligações parcialmente reticuladas é o produto de ligações parcialmente reticuladas de pelo menos um monômero contendo duplas ligações, caracterizado pelo fato de que o monômero contendo duplas ligações é um éster parcial preparado pela reação de uma resina epóxi com um ácido carboxílico insaturado.

2. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o éster parcial é o produto de conversão de uma resina epóxi com ácido acrílico ou ácido metacrílico em uma quantidade estequiométrica.

3. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o éster parcial é uma resina epoxidizada.

4. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o adesivo contém ainda pelo menos um dos seguintes constituintes adicionais: pelo menos uma resina epóxi, pelo menos um componente de borracha e pelo menos um iniciador.

5. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o iniciador é um fotoiniciador ou um peróxido.

6. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a ligação parcialmente reticulada dos constituintes de ligações parcialmente reticuladas do adesivo ocorre na superfície do produto tecido semiacabado por irradiação do produto tecido semiacabado com radiação UV.

7. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a resina epóxi é uma resina bisfenol A, uma resina bisfenol F, tetraglicidil metileno dianilina (TGMDA), triglicidil para-aminofenol (TGPAP) e/ou resina epoxidizada.

8. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos um componente de borracha é uma borracha sintética ou natural.

9. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o produto semiacabado é uma camada ou camadas de fibras, um tecido, trançado ou tecido não tecido.

10. **Produto tecido semiacabado**, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o tecido compreende fibra de vidro, fibra de carbono, fibra de basalto, fibras naturais, como linho, cânhamo, sisal e/ou fibras aramida.

11. **Uso de um produto tecido semiacabado**, conforme definido nas reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de ser utilizado para a produção de materiais plásticos de reforço de fibra.

12. **Uso de um produto tecido semiacabado**, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o plástico de reforço de fibra que é produzido inclui pelo menos uma resina epóxi.

13. **Uso de um produto tecido semiacabado**, conforme definido nas reivindicações 1 a 10, caracterizado por ser para a produção de estruturas leves em peso nas indústrias automotiva ou aeroespacial, na construção de barcos e navios, em artigos esportivos e em lâminas de rotor para turbinas de geradores eólicos.