



República Federativa do Brasil
Ministério de Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0808436-0 A2



* B R P I 0 8 0 8 4 3 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 29/02/2008
(43) Data da Publicação: 29/07/2014
(RPI 2273)

(51) Int.Cl.:
C08F 22/32

(54) Título: MÉTODO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO DESTACAMENTO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CIANOACRILATO COM TENACIDADE DE BORRACHA, E, MÉTODO DE LIGAÇÃO DE DOIS OU MAIS SUBSTRATOS.

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 09/03/2007 US 11/684267

(73) Titular(es): Henkel Corporation

(72) Inventor(es): Gregory T. Schueneman, KAREN R. BRANTL, Ling Li, Roger Grismala, Shabbir Attarwala

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2008002703 de 29/02/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/112087 de 18/09/2008

“MÉTODO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO DESTACAMENTO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CIANOACRILATO COM TENACIDADE DE BORRACHA, E, MÉTODO DE LIGAÇÃO DE DOIS OU MAIS SUBSTRATOS”

5

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

A presente invenção é direcionada a composições adesivas à base de cianoacrilato, que exibem resistência ao cisalhamento e resistência ao destacamento melhoradas.

10

Breve Descrição da Tecnologia Relacionada

As composições de cianoacrilato são conhecidas há muito na técnica como excelentes adesivos.

15

Uma variedade de cargas foram incorporadas em composições adesivas de cianoacrilato de modo a produzir certas alterações nas propriedades. A Patente U.S. Nº 2.794.788 ensina o espessamento de adesivos de cianoacrilato através da dissolução nos mesmos de quantidades de alquil cianoacrilatos poliméricos, assim como outros compostos que incluem poliácridatos, metacrílicos, e ésteres de celulose, tais que acetato, propionato e butirato.

20

A Patente U.S. Nº 3.836.377 denota, dentre os espessantes conhecidos adicionais, os éteres polivinílicos, tais que o éter polivinil metílico. A Patente Nº 3.692.752 expõe soluções de cianoacrilato espessadas contendo certos acrilatos/metacrílicos de poliéster, ésteres acrílicos/metacrílicos de derivados do ácido bis(hidroxilquíl)fosfônico, e ésteres acrílicos/metacrílicos de derivados do ácido tris(hidroxilquíl) cianúrico.

25

A Patente U.S. Nº 4.105.715 descreve uma composição adesiva de cianoacrilato, que incorpora cargas orgânicas pulverizadas, tais que policarbonato, fluoreto de polivinilideno, polietileno, e resinas de

copolímero em bloco acrílicas contendo segmentos de elastômero saturados.

A Patente U.S. Nº 4.440.910 descreve uma composição adesiva de cianoacrilato contendo polímeros elastoméricos, tais que borrachas acrílicas, como cargas que exibem resistência e tenacidade substancialmente
5 aumentadas.

A Patente U.S. Nº 4.560.723 descreve uma composição adesiva de cianoacrilato contendo um reforçador, tal que um copolímero de borracha/termoplástico de casca-núcleo, que é tratado de um modo a remover as impurezas, que causam a polimerização prematura dos cianoacrilatos e um
10 composto orgânico compatível, tendo um ou mais grupos arila, de um modo a prover a retenção melhorada da resistência ao destacamento e a tenacidade.

A Patente U. S. Nº 5.340.873 ensina uma composição de cianoacrilato, em que um polímero de poliéster de alto peso molecular é adicionado à mesma, de um modo a prover a dureza e resistência ao impacto
15 melhoradas, com boa flexibilidade.

A Patente U.S. Nº 6.822.052 descreve uma composição adesiva de cianoacrilato, em que um copolímero elastomérico é adicionado ao monômero de cianoacrilato, de um modo a aumentar a tenacidade do adesivo quando da cura.

A Patente U. S. Nº 6.833.196 descreve uma composição adesiva de cianoacrilato, que inclui um agente de reforço monômeroacrílico, que possui uma geração de ácido reduzida, tenacidade intensificada, e velocidades de fixação mais rápidas.

A despeito do estado da técnica, continua a haver uma
25 necessidade quanto a composições de adesivo cianoacrilato, que exibam uma resistência ao cisalhamento e ao destacamento melhoradas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada a uma composição adesiva de cianoacrilato, que inclui, em adição ao componente cianoacrilato, um

componente grafita, tal que um material em plaqueta de grafita. A adição deste componente de grafita provê uma composição adesiva de cianoacrilato com propriedades físicas intensificadas, que incluem resistência ao cisalhamento e ao destacamento melhoradas, resistência à fratura e resistência ambiental.

O componente de grafita pode ser selecionado a partir de um hospedeiro de materiais de grafita, de um modo desejável com um alto nível de pureza de pelo menos cerca de 95% de grafita de carbono, que inclui grafita de pureza convencional, com um nível de carbono de cerca de 97%, grafita com alta pureza com um nível de carbono de cerca de 99%, ou combinações dos mesmos. Em certas modalidades, as plaquetas de grafita são usadas, resultando em uma composição com maior resistência à degradação térmica e permeabilidade à água do que as composições contendo partículas de grafita; estas observações são tidas como sendo devidas ao maior tamanho das plaquetas do que das partículas.

Em um outro aspecto, a presente invenção é direcionada a um método para a ligação de dois ou mais substratos, que incluem os estágios de prover pelo menos dois substratos; aplicar, sobre pelo menos uma porção de uma superfície de um ou de ambos dos pelo menos dois substratos, uma composição de cianoacrilato, que incorpora um componente grafita; contactar as superfícies dos pelo menos dois substratos tendo a composição de cianoacrilato entre os mesmos; e curar a composição de cianoacrilato.

Em ainda um outro aspecto, a presente invenção é direcionada a um conjunto ligado, que inclui: um primeiro substrato tendo uma primeira superfície; um outro substrato tendo uma segunda superfície; e uma composição de cianoacrilato curada, disposta entre a primeira e a segunda superfícies, a composição tendo incluído antes da cura: um componente de cianoacrilato e o componente grafita, tal como acima notado.

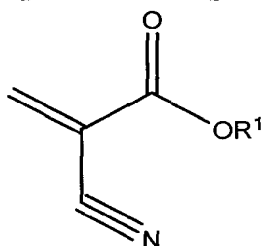
Em ainda um outro aspecto, a presente invenção é direcionada

a um método para aumentar a resistência ao destacamento, o cisalhamento em bloco, a resistência à fratura e a resistência ambiental através da incorporação de um componente de plaqueta de grafita ao interior da composição, seguido pela cura da composição.

5 DESCRICÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção envolve uma composição de cianoacrilato reforçada, que inclui, além do componente cianoacrilato, um componente grafita. Dependendo da natureza do componente grafita, é conferida tenacidade à composição.

10 As composições de cianoacrilato da presente invenção incluem um componente de cianoacrilato, que inclui pelo menos um monômero de cianoacrilato. O cianoacrilato é, de um modo desejável, um éster de α -cianoacrilato, tal que aqueles representados pela estrutura que se segue:



15 em que R¹ representa um grupo alquila de cadeia reta ou de cadeia ramificada tendo de 1 a 12 átomos de carbono (que pode ser substituído por um substituinte, tal que um átomo de halogênio ou um grupo alcóxi), um grupo alquenila de cadeia reta ou de cadeia ramificada tendo de 2 a 12 átomos de carbono, um grupo alquinila de cadeia reta ou de cadeia
 20 ramificada tendo de 2 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila, um grupo aralquila ou qualquer grupo arila. Exemplos específicos de R¹ são um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo isopropila, um grupo n-butila, um grupo isobutila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo alila, um grupo metila, um grupo crotila, um grupo propargila, um
 25 grupo cicloexila, um grupo benzila, um grupo fenila, um grupo cresila, um grupo 2-cloroetila, um grupo 3-cloropropila, um grupo 2-clorobutila, um

grupo trifluoroetila, um grupo 2-metoxietila, um grupo 3-metoxibutyla e um grupo 2-etoxietila. O cianoacrilato de etila é uma escolha em particular desejável nas composições de acordo com a invenção.

Um monômero de α -cianoacrilato único, ou uma mistura de dois ou mais destes monômeros α -cianoacrilato pode ser usada. De um modo geral, o monômero de α -cianoacrilato acima é usado isoladamente como um adesivo, e um ou mais componentes, tais que aqueles abaixo expostos, são usados de um modo formular uma composição comercial. Os componentes adicionais incluem, mas não estão limitados a, aceleradores; inibidores de polimerização aniônicos; inibidores de polimerização de radical; aditivos, tais que plastificantes, estabilizadores térmicos e agentes de reforço; cargas; e/ou perfumes, corantes, e pigmentos. O uso destes aditivos é bem conhecido daqueles versados na técnica.

Uma quantidade adequada do monômero de cianoacrilato presente nas composições de acordo com a invenção é de cerca de 50 a cerca de 99%, em peso, tal que de 60 a 90%, em peso, de um modo desejável de 85%, em peso, a cerca de 98%, em peso, com base no peso total da composição.

As composições da presente invenção exibem tenacidade intensificada, devido à inclusão de um componente grafita, o que provê propriedades de tenacidade intensificadas quando comparadas com composições correspondentes, que não incluem um tal componente grafita.

O componente grafita, usado de acordo com esta invenção, pode representar uma estrutura de plaqueta de grafita. De um modo mais particular, a grafita é derivada a partir de grafita minada, que é tratada e processada, de um modo a que a estrutura física da grafita seja alterada, de um modo a formar uma estrutura de plaqueta de grafita, tendo características e dimensões específicas. Por exemplo, a grafita minada pode ser impregnada com um ácido e enviada através de um forno, onde o ácido é rapidamente

volatizado e esfolia a grafita. Um tal processo é ensinado, por exemplo, na Patente U. S. Nº 6.129.972, cuja exposição é aqui expressamente incorporada, a título referencial. A grafita esfoliada pode ser então submetida a um processamento mecânico, tal que a moagem a jato.

5 O componente grafita, preparado através de um tal processamento, e útil de acordo com a presente invenção, exhibe uma morfologia de flocos e plaquetas em várias formas e tamanhos tendo dimensões de comprimento e de largura, de um modo geral, da ordem de cerca de 1 micrômetro (μm) a cerca de 100 μm , de um modo particular de
10 cerca de 2 μm a cerca de 50 μm , tal que de cerca de 5 μm a cerca de 20 μm , e tendo uma espessura de plaqueta média inferior a 1 μm , em particular de cerca de 0,1 a cerca de 0,9 μm (isto é, em uma faixa de centenas de nanômetros). Tais plaquetas de grafita se distinguem a partir de partículas de grafita ou de fibras de grafita, que possuem uma morfologia distinta daquela
15 de tais plaquetas de grafita. De um modo particular, as partículas possui uma dimensão característica, diâmetro, que resulta em razões de aspecto de 1 e em baixos níveis de reforço por nível de carga. As fibras possuem duas dimensões características, diâmetro e comprimento, cujo cociente define a razão de aspecto da fibra, e, portanto, a eficiência relativa do reforço. As
20 plaquetas possuem três dimensões características, comprimento, largura e espessura, em que a razão das duas razões de aspecto (p/t e l/t) está próxima à unidade, e elas possuem a vantagem específica do reforço máximo em baixas cargas.

As plaquetas de grafita exibem, de um modo desejável, um
25 nível de pureza de, pelo menos, cerca de 95% de carbono, de um modo desejável de cerca de 97% de carbono, e de um modo mais desejável de cerca de 99% de carbono. Tais altos níveis de pureza podem ser obtidos através de que as plaquetas de grafita sejam submetidas a um tratamento de purificação subsequente à esfoliação e a um tratamento de moagem, de um modo a

purificar ainda mais a grafita, deste modo alcançando um alto nível de conteúdo de carbono e eliminando qualquer ácido residual a partir da estrutura da plaqueta de grafita.

Exemplos de materiais de plaqueta de grafita comercialmente disponíveis, úteis de acordo com presente invenção, incluem os produtos disponíveis de Graftech International Ltd. (Cleveland, OH) sob o número de produto TG-679, representando plaquetas de grafita de pureza convencional, tendo um pureza de cerca de 97% de carbono; e TG-684 HP, 407A e 407B, que representam plaquetas de grafita de alta pureza, tendo um pureza de cerca de 99% de carbono. Tais materiais são tidos como sendo preparados de acordo com um tratamento de esfoliação com ácido, tal como citado acima, e, de um modo desejável, não incluem ácido residual no produto de plaqueta de grafita final.

É contemplado que as combinações de diferentes materiais de grafita podem ser usadas, de um modo a conferir as propriedades físicas desejadas de composições produzidas de acordo com invenção, desde que pelo menos uma porção do componente grafita seja uma plaqueta de grafita.

O componente grafita é incluído na composição em uma quantidade dentro da faixa de a partir de cerca de 0,1%, em peso, a cerca de 5,0%, em peso, com base no peso total da composição. De um modo desejável, o componente grafita é incluído em uma quantidade de entre cerca de 0,1 %, em peso, e 2, 0%, em peso, com base no peso total da composição, e de um modo mais desejável, em uma quantidade de cerca de 1,0%, em peso, com base no peso total da composição.

Um inibidor de polimerização aniônico é adicionado, de um modo geral, a composições de α -cianoacrilato, de um modo a aumentar a estabilidade da composição durante o armazenamento. Os monômeros de cianoacrilato são estabilizados, de um modo preferido, usando os estabilizadores ácidos do tipo de Lewis ou protônicos. Os exemplos não-

limitativos de estabilizadores úteis incluem o óxido nítrico (NO), dióxido de enxofre (SO₂), trióxido de enxofre (SO₃), trifluoreto de boro (BF₃), fluoreto de hidrogênio (HF), ácido metanosulfônico (MSA), inibidores de sultona orgânicos, ácidos sulfônicos aromáticos, ácidos sulfônicos alifáticos, sulfonas e misturas e combinações dos mesmos. Em uma modalidade particular, um sistema estabilizador para a presente invenção inclui MSA e SO₂, por exemplo, com MSA em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 30 ppm e SO₂ em uma quantidade de a partir de cerca de 2 a cerca de 30 ppm, com base na quantidade de monômero de cianoacrilato. Em uma modalidade adicional BF₃ pode ser adicionado em quantidades de cerca de 5 ppm a cerca de 50 ppm, com base na quantidade do monômero de cianoacrilato. De um modo vantajoso, tais pequenas quantidades de estabilizadores, usadas com a composição da presente invenção, proporcionam um desempenho ótimo, sem questões quanto à estabilidade.

Além disso, um inibidor de polimerização de radical pode ser adicionado igualmente às composições de cianoacrilato, em uma quantidade de 0,001 a 2,0%, de um modo particular de 0,03 a 0,5%, com base no peso total da composição, com o propósito de capturar os radicais, que são formados pela luz durante o armazenamento. Tais inibidores são ordinariamente do tipo fenólico, e incluem, por exemplo, hidroquinona, e o éter monometílico de hidroquinona. Outros inibidores, adequados para o uso neste, incluem hidroxitolueno butilado e hidroxianisol butilado.

Um espessante pode ser adicionado, de um modo a aumentar a viscosidade da composição de cianoacrilato; no entanto, o material de plaqueta de grafita pode exibir um efeito de espessamento na composição, e, portanto, um espessante pode não ser desejável, de um modo particular dependendo da quantidade do material de plaqueta de grafita incorporado na composição. Viscosidades de 10.000 cps ou maiores são desejáveis, de um modo a que sejam alcançadas dispersões de composições de cianoacrilato

com estabilidade de vida em prateleira. Quando usados, vários materiais podem ser úteis como espessantes, e os exemplos incluem poli(metacrilato de metila (PMM), copolímeros do tipo metacrilato, borrachas acrílicas, derivados de celulose, acetato de polivinila e poli (α -cianoacrilato). Uma quantidade
5 adequada de espessante é, de um modo geral, de cerca de 0,01% a cerca de 30%, em peso, de um modo desejável de cerca de 5,0% a cerca de 25%, em peso, tal que de cerca de 5,0% a cerca de 10%, com base no peso total da composição. Podem ser obtidas composições com propriedades físicas particularmente desejáveis, em que menos do que 10% de espessante PMMA
10 é usado na ausência de espessantes do tipo sílica.

A composição de cianoacrilato da presente invenção pode ainda incluir um ou mais gentes de reforço de borracha. Por exemplo, os agentes de reforço de borracha, tais que aqueles expostos na Patente U.S. Nº 4.440.910 de O' Connor, que expõe certos polímeros orgânicos como aditivos
15 de reforço, que são elastoméricos (isto é, gomosos) em natureza, podem ser incorporados à composição. Tais polímeros elastoméricos podem ser selecionados, por exemplo, de copolímeros de um monômero alqueno inferior e (i) ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico ou (iii) acetato de vinila, Por exemplo, os aditivos de reforço podem ser uma ou mais
20 borrachas acrílicas; resina de poliéster; acetatos de etileno vinila; borrachas fluoradas; polímeros de isopreno-acrilonitrila; polietilenos clorossulfonados; e/ou homopolímeros de acetato de polivinila.

Os polímeros elastoméricos podem ser selecionados a partir de homopolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico; copolímeros de um
25 outro monômero polimerizável, tais que alquenos inferiores, com um éster alcóxi ou alquílico do ácido acrílico; e copolímeros de ésteres alcóxi ou alquílico de ácido acrílico. Outros monômeros insaturados, que podem ser copolimerizados com os ésteres alcóxi ou alquílicos de acrílico incluem dienos, compostos insaturados contendo halogênio reativos e outros

monômeros acrílicos, tais que acrilamidas.

Um grupo de polímeros elastoméricos, úteis nas composições da presente invenção, são copolímeros de acrilato de metila e etileno, manufaturados por DuPont, sob a marca VAMAC, tais que VAMAC N123 e VAMAC B-124. VAMAC N123 e VAMAC B-124 são relatados por DuPont como sendo uma batelada mestre de etileno/elastômero acrílico.

A Henkel Corporation (como sucessor à Loctite Corporation) vendeu, durante um número anos, desde o depósito da patente '910, produtos adesivos de cianoacrilato reforçados com borracha, sob a marca registrada BLACK MAX, que empregam, como o componente de reforço de borracha, os materiais DuPont denominados VAMAC B-124 e N-123. Deste modo, estes materiais DuPont podem ser usados de um modo a co-reforçar a composição de acordo com a invenção. Em adição, Henkel vendeu, no passado, produtos adesivos de cianoacrilato reforçados com borracha, claros e substancialmente incolores, ou seja, LOCTITE 4203, 4204, 4205 e 435, que empregam como um componente de reforço da borracha o material DuPont, VAMAC G e VAMAC MR, VAMAC G e VAMAC MR podem ser usados par co-reforçar a composição inventiva.

A borracha VAMAC VCS parece ser a borracha base, a partir da qual os membros remanescentes da linha de produto VAMAC são compostos. VAMAC VCS é um produto de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e de monômeros tendo sítios de cura de ácido carboxílico, os quais, uma vez formados, estão então substancialmente isentos de auxiliares de processamento, tais que os agentes de liberação octadecil amina, os ésteres de fosfato orgânico complexos e/ou ácido esteárico, e antioxidantes, tais que difenil amina substituída.

Recentemente, DuPont forneceu ao mercado, sob a designação VAMAC VMX 1012 e VCD 6200, borrachas, que são produzidas a partir de etileno e de acrilato de metila. Acredita-se que a borracha VAMAC VMX

1012 possui pouco ou nenhum ácido carboxílico na espinha dorsal do polímero. Tal como a borracha VAMAC VCS, as borrachas VAMAC VMX 1012 e VCD 6200 estão substancialmente isentas de auxiliares de processamento, tais que os agentes de liberação octadecil amina, os ésteres de fosfato orgânico complexo e/ou ácido esteárico, e antioxidantes, tais que difenil amina substituído, citado acima.

A composição de acordo com a invenção pode ser também reforçada com um componente de reforço de borracha tendo (a) produtos de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros tendo sítios de cura de ácido carboxílico, (b) dipolímeros de etileno e acrilato de metila, e combinações de (a) e (b), que, uma vez que os produtos de reação e/ou dipolímeros são formados, estão então substancialmente isentos de auxiliares de processamento, tais que os agentes de liberação octadecil amina (relatado por DuPont como estando comercialmente disponível de Akzo Nobel sob a marca registrada ARMEEN 18 D), ésteres de fosfato orgânico complexo (relatados por DuPont como estando comercialmente disponíveis de R. T. Vanderbilt Co., Inc. sob a marca registrada VANFRE VAM), cera de éter de polietileno glicol ou de ácido esteárico, e antioxidantes, tais que difenil amina substituída (relatada por DuPont como estando comercialmente disponível de Uniroyal Chemical sob a marca registrada NUGARD 445). Exemplos comerciais de tais espessantes de borracha incluem as borrachas VAMAC MR, VMX 1012 e VCD 6200, e estas podem ser também usadas.

O anidrido ftálico e outros plastificantes podem ser também adicionados ao componente cianoacrilato de um modo a auxiliar à durabilidade e à resistência ao impacto, calor e umidade. O plastificante está presente, de um modo preferido, em uma quantidade de cerca de 0,005% a cerca de 5,0%, de um modo desejável de cerca de 0,01% a cerca de 2,0%, em peso, com base no peso total d composição.

Perfumes, corantes, pigmentos e os similares podem ser

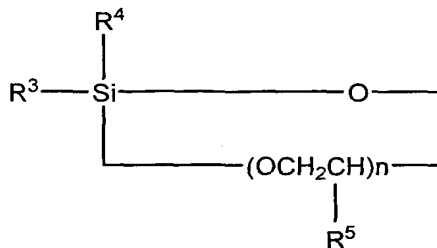
adicionados à composição de acordo com a invenção dependendo do uso proposto, em uma quantidade que não afeta, de um modo adverso, a estabilidade do monômero de cianoacrilato. O uso de tais aditivos está dentro da habilidade daqueles versados na prática da técnica do adesivo de cianoacrilato e não precisa ser aqui detalhado.

Os aceleradores, que podem ser úteis nas composições de cianoacrilato, incluem, por exemplo, calixarenos, oxacalixarenos, e combinações dos mesmos. Dos calixarenos e oxacalixarenos, muitos são conhecidos, e são relatados na literatura de patentes. Vide, as Patentes U. S. N°s 4.556.700, 4. 622. 414, 4. 636. 539, 4.695.615, 4.718. 966, e 4. 855. 461, cujas exposições de cada uma das quais são aqui expressamente incorporadas a esta, a título referencial.

Outro componente acelerador potencialmente útil é o éter coroa. Uma diversidade de éteres coroa são conhecidos. Por exemplo, exemplos que podem ser aqui usados, seja de um modo individual ou combinado, ou em combinação com os calixarenos e oxacalixarenos aqui descritos, incluem: 15-coroa-5, 18-coroa-6, dibenzo-18-coroa-6, assimdibenzo-22-coroa-6, dibenzo-14-coroa-4, dicroexil-18-coroa-6, dicroexil-24-coroa-8, cicloexil-12-coroa-4, 1,2-decalil-15-coroa-5, 1,2-nafto-15-coroa-5, 3, 4,5-naftil-16-coroa-5, 1,2-metil-benzo-18-coroa-6, 1,2-metilbenzo-5, 1,2-vinilbenzo-18-coroa-6, 1,2-t-butil-18-coroa-6, 1,2-vinilbenzo-15-coroa-5, 1,2-vinilbenzo-18-coroa-6, 1,2-t-butil-cicloexil-18-coroa-6, assim-dibenzo-22-coroa-6 e 1,2-benzo-1,4-benzo-5-oxigen-20-coroa-7. Vide Patente U.S. N° 4.837.260 (Sato), cuja exposição é aqui expressamente incorporada a título referencial.

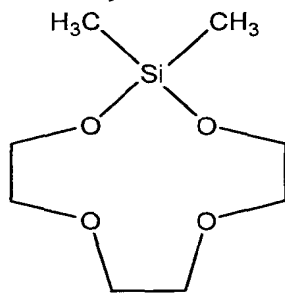
Outros acelerados adequados incluem aqueles descritos na Patente U.S. N° 5.312. 864 (Wenz), que são derivados do grupo hidroxila de uma α -, β -ou γ -ciclodextrina, que é pelo menos parcialmente solúvel no cianoacrilato; na Patente U.S. N ° 4. 906. 317 (Liu), que são compostos

silacoroa para acelerar a fixação e a cura de substratos de desativação, tais que madeira, cujos exemplos e estão de acordo com a estrutura que se segue:

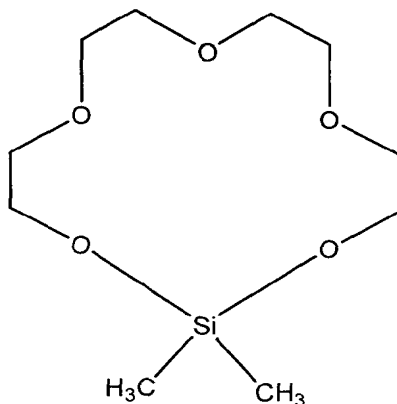


em que R³ e R⁴ são grupos organo, que, em si mesmos, não causam a polimerização do monômero cianoacrilato, R⁵ é H ou CH₃ e n é um inteiro de entre 1 e 4. Exemplos de grupos R³ e R⁴ são os grupos R, grupos alcóxi, tais que metóxi, e os grupos arilóxi, tais que fenóxi. Os grupos R³ e R⁴ podem conter halogênio ou outros substituintes, um exemplo sendo trifluoropropila. No entanto, os grupos que não são adequados como grupos R⁴ e R⁵ são os grupos básicos, tais que amino, amino substituído e alquilamino.

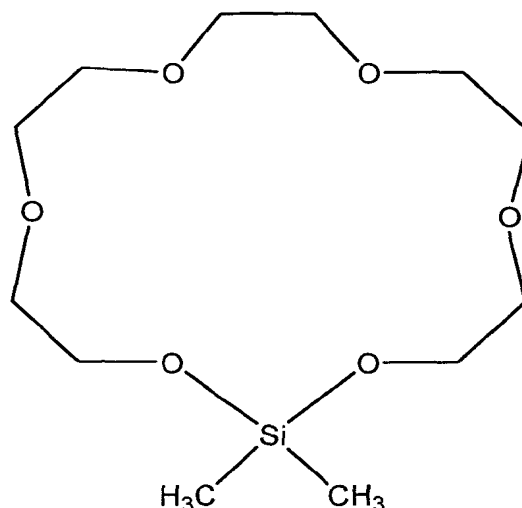
Exemplos específicos de compostos silacoroa, úteis nas composições de acordo com a invenção, incluem:



15 dimetilsilil-11-coroa-4;



dimetilsilil-14-coroa-5; e



dimetilsilil-17-coroa-6.

O componente acelerador pode ser incluído nas composições em uma quantidade em uma faixa de cerca de 0,1 % a cerca de 10%, com uma faixa de cerca de 0,5% a cerca de 5% sendo desejável. Vide as Patentes U.S. N^os. 4.170. 585; 4.450.265; 6. 294. 629; e 6.475. 331, cujos conteúdos são todos incorporados a esta, a título referencial.

As composições de cianoacrilato da presente invenção podem ser facilmente preparadas através da adição de quantidades pré-determinadas do componente grafita e do componente cianoacrilato e pelo fato de que a agitação seja conduzida, durante um período de tempo e temperatura suficientes, para que seja alcançada uma solução ou suspensão homogênea.

O componente grafita provê a composição com uma cor preta acinzentada metálica, dispersada de um modo uniforme. Como tal, o componente grafita atua como um pigmento para composição cianoacrilato, deste modo eliminando a necessidade quanto a outros pigmentos e colorantes adicionais, de um modo particular quando as composições adesivas acinzentadas sejam desejadas.

O componente grafita representa um alto nível de carbono

puro, com mais do que 95% de pureza de carbono. Quando este componente grafita é combinado com o monômero cianoacrilato, os altos níveis de carbono conferem uma cor distinta à composição, exibindo uma cor cinza muito escura a uma cor preta.

5 As composições de cianoacrilato da presente invenção são úteis na ligação de dois ou mais substratos. Um porção suficiente da composição pode ser colocada sobre uma superfície de um de dois ou mais substratos. O outro substrato é então posicionado sobre a composição de cianoacrilato e os dois substratos são contactados, de um modo conjunto, para formar um conjunto. O conjunto é então exposto, de um modo a favorecer as condições de cura para a cura da composição de cianoacrilato.

15 As composições da presente invenção exibem propriedades físicas intensificadas, tais que resistência melhorada, resistência à fratura, e resistência ambiental das composições, quando curadas. Tais intensificações são manifestados através de várias propriedades físicas, tais que a resistência ao destacamento a 180° e resistência à tração e ao cisalhamento em bloco, que são indicativos de forças de ligação úteis. Por exemplo, as composições de acordo com a presente invenção podem exibir melhoramentos na resistência ao destacamento da ordem de um aumento de mais do que 50% na resistência ao destacamento quando comparadas com as composições que não incluem qualquer componente grafita, mesmo em níveis de carga de grafita tão baixos quanto de 0,1 %. Níveis de carga de grafita de cerca de 1% são desejáveis, e proporcionam uma resistência ao destacamento melhorada de mais do que 20 400%, quando comparadas com composições que não incluem qualquer componente grafita. No caso de composições de cianoacrilato reforçadas, que incluem modificadores de borracha, melhoramentos na resistência ao destacamento da ordem de um aumento de mais do que 35% podem ser 25 exibidos, quando comparados com as composições que não incluem qualquer

componente grafita, em particular com níveis de carga de grafita de cerca de 1 %.

5 Melhoramentos na resistência ao cisalhamento em bloco da ordem de aumentos de mais do que 40%, quando comparados com composições que não incluem qualquer componente grafita podem ser exibidos, de um modo particular com níveis de carga de grafita de cerca de 1%. Aumentos significativos na resistência à fratura podem ser também exibidos, da ordem de um aumento de mais do que 100% na resistência à fratura, quando comparados com as composições que não
10 incluem qualquer componente grafita, em particular com níveis de carga de grafita de cerca de 1 %. De um modo adicional, melhoramentos na resistência ambiental podem ser exibidos, da ordem de um aumento na resistência ao cisalhamento de mais do que 20%, após a exposição a condições de cura ambientais, quando comparadas com composições que
15 não incluem qualquer componente grafita, em particular com níveis de carga de grafita de cerca de 1 %.

Os exemplos que se seguem têm a intenção de ilustrar, não de limitar, a invenção:

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

20 As composições de cianoacrilato identificadas como Amostras 1-13, foram preparadas através da incorporação de quantidades variáveis de materiais em plaqueta de grafita em composições de cianoacrilato, tal como exposto na Tabela 1.

25 As composições foram preparadas através da adição da quantidade indicada do material em plaquetas de grafita para o componente e cianoacrilato identificado, com aquecimento brando, se necessário, a composição sendo agitada até que o material em plaqueta de grafita tenha sido dispersado, de um modo homogêneo, dentro da composição.

TABELA 1

COMPONENTE	AMOSTRA N°												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Componente cianoacrilato ¹	99,9	99,5	99	97,5	95	99	-	-	-	-	-	-	-
Componente cianoacrilato ²	-	-	-	-	-	-	99	99,9	99,75	99,5	99,25	99	98
Plaqueta de grafita de pureza padrão ³	0,1	0,5	1	2,5	5	-	1	-	-	-	-	-	-
Plaqueta de grafita de alta pureza ⁴						1	-	0,1	0,25	0,5	0,75	1	2

1. Etil cianoacrilato estabilizado, baseado em uma composição de uma parte de adesivo, comercialmente disponível como LOCTITE 401 de Henkel Corporation, Rocky Hill, CT.
2. Etil cianoacrilato reforçado, baseado em uma composição de uma parte de adesivo, que incorpora modificadores de borracha, comercialmente disponíveis como LOCTITE 435, de Henkel Corporation, Rocky Hill, CT.
3. Plaquetas de grafita de alta pureza (-97% de conteúdo de carbono), disponíveis como TG-679 de Graftech Industries, Ltd., Cleveland, OH.
4. Plaquetas de grafita de alta pureza (-99% de conteúdo de carbono), disponíveis como TG-684 HP, de Graftech Industries, Ltd. Cleveland, OH.

As composições das Amostras 1-13 assim preparadas foram testadas quanto à resistência ao destacamento com os procedimentos do American Standard Test Methods (ASTM) N° D-903, o método de teste sendo incorporado a este, a título referencial. Os substratos usados para a determinação da resistência ao destacamento incluíram aço jateado com saibro a aparas de aço flexíveis jateadas com saibro. O saibro usado para preparar as amostras foi o carbureto de silício malha 80 (SiC). As medições de resistência ao destacamento para cada um das Amostras 1-13 foram comparadas com as medições de resistência ao destacamento para as composições de cianoacrilato comparativas, que incluíram o componente de cianoacrilato da Tabela 1, mas sem os componentes em plaqueta de grafita, tal como expostos na Tabela 1.

As vantagens de desempenho dos testes de resistência ao destacamento a 180° para as Amostras de acordo com a invenção 1-13, quando comparadas com as composições de cianoacrilato comparativas, estão sumariadas na Tabela 2 abaixo. Os valores relatados para a alteração na resistência ao destacamento representam a diferença percentual na resistência ao destacamento para as Amostras de acordo com a invenção 1-13, tal que comparadas com as composições de cianoacrilato comparativas, que não incluem quaisquer componentes em plaqueta de grafita.

TABELA 2

AMOSTRA N°	ALTERAÇÃO NA RESISTÊNCIA AO DESTACAMENTO (%)
1	50
2	61
3	503
4	189
5	265
6	440
7	36
8	27 a 35
9	-5 a -2
10	33
11	-19 a -9
12	64 a 70
13	27

Os resultados de desempenho das Amostras 1-6 demonstram que a adição do material em plaquetas de grafita a uma composição de cianoacrilato convencional aumenta, de um modo dramático, a resistência ao destacamento da composição adesiva curada resultante. Um aumento drástico é observado em um nível de carga de 1,0 ppct de material em plaqueta de grafita, com as Amostras 3 e 6 demonstrando aumentos de 503% e de 440%, respectivamente, na resistência ao destacamento, quando comparadas com a mesma composição de cianoacrilato sem quaisquer materiais em plaqueta de grafita.

Os resultados de desempenho das Amostras 7-13 demonstram que tais aumentos na resistência ao destacamento são também evidenciados nas composições de cianoacrilato, que incluem reforçadores de borracha. Tais resultados sugerem que um aumento na resistência ao destacamento é otimizado em certos níveis de carga em plaqueta de grafita, os testes demonstrando um nível de carga de 1,0 ppct de material em plaqueta de grafita alcança uma resistência ao destacamento otimizada, comparada com a mesma composição de cianoacrilato sem quaisquer materiais em plaqueta de grafita.

EXEMPLO 2

A resistência ao cisalhamento de composições de cianoacrilato, que incorporam materiais em plaqueta de grafita nas mesmas, foi medida. De um modo particular, as composições de cianoacrilato foram preparadas como as Amostras 14 e 15, através da incorporação de 0,1 e 1 %, respectivamente, de plaquetas de grafita de alta pureza (~ 99% de conteúdo de carbono, disponíveis como TG-684 HP de Graftech Industries, Ltd. Cleveland, OH) em uma composição adesiva de cianoacrilato, LOCTITE 435, comercialmente disponível de Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. As composições das Amostras 14 e 15 foram preparadas através da adição da quantidade indicada do material em plaqueta de grafita ao componente

cianoacrilato, com agitação, e sob condições de aquecimento brandas, até que o material em plaqueta de grafita fosse dispersado, de um modo homogêneo, na composição.

As composições assim preparadas foram testadas quanto à
 5 resistência ao cisalhamento por tração, de acordo com a ASTM N° D-1002, o método de teste sendo incorporado a este, a título referencial. A resistência ao cisalhamento por tração foi determinada através do uso de lascas cisalhadas de aço doce jateadas com saibro, ligadas uma à outra, e submetidas à tensão até a falha após 0,5, 3, 6, 24 e 72 horas de cura, em condições ambientes. As
 10 medições de resistência ao cisalhamento por tração para cada uma das Amostras 14 e 15 foram comparadas com as medições de resistência ao cisalhamento por tração para LOCTITE 435, sem os componentes em plaqueta de grafita expostos na Tabela 1.

Uma tal experimentação demonstrou que os valores para a
 15 resistência ao cisalhamento em sobreposição por tração para as amostras de acordo com a Invenção 14 e 15 foram muito similares à resistência ao cisalhamento em sobreposição por tração para as composições de cianoacrilato comparativas (que não incluem quaisquer componentes em plaqueta de grafita) em uma ampla faixa de períodos de tempo de cura, a partir de 0,5 horas a 72
 20 horas, tal como mostrado na Tabela 3. A inclusão dos materiais em plaqueta de grafita nas composições de cianoacrilato, portanto, não afeta, de um modo deletério, a resistência ao cisalhamento para tais composições. Uma tal experimentação também demonstrou que a incorporação dos materiais em plaqueta de grafita nas composições de cianoacrilato não diminuiu, de um
 25 modo significativo, o período de tempo de cura ou as velocidades de desenvolvimento de resistência para as composições.

TABELA 3

AMOSTRA	0.5 HR	3 HR	6 HR	24 HR	72 HR
LOCTITE 435	1743	2598	2912	3425	3397
14	1633	2643	2801	3177	3306
15	1645	2640	2836	3484	3110

EXEMPLO 3

A resistência ao cisalhamento em bloco para certos materiais poliméricos foi testada como se segue. Uma composição de cianoacrilato foi preparada como a Amostra 16 através da incorporação de 1 % de plaquetas de grafita de alta pureza (~ 97% de conteúdo de carbono, disponíveis como TG-679, de Graftech Industries, Ltd. Cleveland, OH) em uma composição adesiva de cianoacrilato, LOCTITE 435, comercialmente disponível de Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. A composição da Amostra 16 foi preparada através da adição da quantidade indicada do material em plaqueta de grafita ao componente cianoacrilato, com aquecimento brando, se necessário, agitação e sob condições de aquecimento brando, até que o material em plaqueta de grafita estivesse dispersado, de um modo homogêneo na composição. A composição da Amostra 16 foi aplicada entre os vários substratos, incluindo policarbonato e cloreto de polivinila, e testada quanto à resistência ao cisalhamento em bloco de acordo com a ASTM N° D-4501, o método de teste sendo incorporado a este, a título referencial.

As medições de resistência ao cisalhamento em bloco para a Amostra 16 entre os vários substratos foram comparadas com as medições de resistência ao cisalhamento em bloco para uma composição de cianoacrilato comparativa de LOCTITE 435, sem os componentes em plaqueta de grafita. Aumentos significativos na resistência ao cisalhamento em bloco foram demonstrados, com um aumento de 153% para os substratos de policarbonato e um aumento de 43% para os substratos de cloreto de polivinila, quando comparados com a mesma composição de cianoacrilato, sem quaisquer materiais em plaqueta de grafita.

EXEMPLO 4

A resistência à fratura foi testada como se segue. Uma composição de cianoacrilato foi preparada como a Amostra 17, através da incorporação de 1 % de plaquetas de grafita de pureza padrão (~97% de

conteúdo de carbono, disponível de TG-679 de Graftech Industries, Ltd., Cleveland, OH) em uma composição adesiva de cianoacrilato, LOCTITE 411, comercialmente disponível de Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. A composição da Amostra 17 foi preparada através da adição da quantidade
5 indicada de material em plaqueta de grafita ao componente de cianoacrilato, com agitação, e sob condições de aquecimento brandas, até que o material em plaqueta de grafita fosse dispersado, de um modo homogêneo, na composição. A composição da Amostra 17 foi aplicada entre alumínio 7075 gravado com ácido crômico, e testada quanto à resistência à fratura, de acordo
10 com o Padrão ASTM D-3433, o protocolo de teste sendo incorporado a este, a título referencial. Os testes envolveram um feixe em cantiléver duplo de alumínio, em um intervalo de ligação induzido de 0 mil.

As medições para a Amostra 17 foram comparadas com as medições de resistência à fratura com intervalo zero, para uma composição de
15 cianoacrilato comparativa de LOCTITE 411, sem o material em plaqueta de grafita. Um decréscimo significativo de 111% na resistência à fratura foi demonstrado, quando comparado com a mesma composição de cianoacrilato, sem quaisquer materiais em plaqueta de grafita.

EXEMPLO 5

20 A resistência ambiental para certos materiais poliméricos foi testada como se segue. As composições de cianoacrilato foram preparadas como as Amostras 18 e 19, através da incorporação de 1% de plaquetas de grafita de pureza padrão (~97% de conteúdo de carbono, disponível como TG-679, de Graftech Industries, Ltd., Cleveland, OH) e 1% de plaquetas de
25 grafita de alta pureza (~ 99% de conteúdo de carbono, disponível como TG-684 HP de Graftech Industries, Ltd., Cleveland, OH), respectivamente, em uma composição adesiva de cianoacrilato, LOCTITE 401, comercialmente disponível de Henkel Corporation, Rocky Hill, CT. As composições das Amostras 18 e 19 foram preparadas através da adição da quantidade indicada

do material de plaqueta de grafita ao componente cianoacrilato, com aquecimento brando, se necessário, a composição sendo agitada até que o material em plaqueta de grafita fosse dispersado, de um modo homogêneo, na composição. As composições das Amostras 18 e 19 foram aplicadas entre
5 materiais de cisalhamento em sobreposição de aço doce jateados com saibro, expostos a uma condição de cura ambiental acelerada de 40°C com 95% de umidade relativa durante 500 horas, e testadas quanto à resistência ao cisalhamento em sobreposição de acordo com a ASTM N° D-1002, o método de teste sendo incorporado a este, a título referencial.

10 As medições de resistência ao cisalhamento em sobreposição para as Amostras 18 e 19, após a exposição ambiente, foram melhoradas em 23 e 33 %, respectivamente, quando comparadas com as medições de resistência ao cisalhamento em sobreposição, após a exposição ambiente a uma composição de cianoacrilato comparativa de LOCTITE 401, sem os
15 componentes em plaqueta de grafita. Estes resultados demonstram que aumentos na resistência ambiental foram obtidos, quando comparados com a mesma composição de cianoacrilato sem quaisquer materiais em plaqueta de grafita.

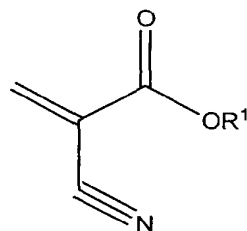
REIVINDICAÇÕES

1. Método para melhorar a resistência ao destacamento de uma composição de cianoacrilato com tenacidade de borracha, caracterizado pelo fato de compreender incorporar um material em plaqueta de grafita na
5 composição de cianoacrilato com tenacidade de borracha antes de afetar cura da composição de cianoacrilato, em que o material em plaqueta de grafita está presente em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 2,0% em peso com base no peso total da composição de cianoacrilato com tenacidade de borracha.

10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material em plaqueta de grafita está presente na composição em quantidades de cerca de 0,75% em peso a cerca de 1,5% em peso com base no peso total da composição de cianoacrilato.

15 3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material em plaqueta de grafita exibe uma morfologia de plaqueta tendo dimensões de comprimento e largura de cerca de 1 micrômetro a cerca de 100 micrômetros, e tendo uma espessura média menor que cerca de 1 micrômetro.

20 4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente de cianoacrilato compreende um composto representado pela fórmula:



em que, R¹ representa um grupo alquila substituído ou não-substituído de cadeia reta ou ramificada tendo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo alquenila substituído ou não substituído de cadeia reta ou
25 ramificada tendo de 2 a 12 átomos de carbono, um grupo alquinila substituído

ou não-substituído de cadeia reta ou ramificada tendo de 2 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila substituído ou não-substituído, um grupo aralquila substituído ou não-substituído ou um grupo arila substituído ou não-substituído.

5 5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que R¹ é selecionado partir do grupo que consiste de um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo isopropila, um grupo n-butila, um grupo isobutila, um grupo pentila, um grupo hexila, um grupo alila, um grupo metalila, um grupo crotila, um grupo propargila, um grupo cicloexila,
10 um grupo benzila, um grupo fenila, um grupo cresila, um grupo 2-cloroetila, um grupo 3-cloropropila, um grupo 2-clorobutila, um grupo trifluoroetila, um grupo 2-metoxietila, um grupo 3-metoxibutila, um grupo 2-etoxietila, e combinações dos mesmos.

15 6. Método de ligação de dois ou mais substratos, caracterizado pelo fato de que compreende os estágios de:

prover pelo menos dois substratos;

dispensar sobre uma superfície de um ou de ambos os pelo menos dois substratos, uma composição adesiva de cianoacrilato, que compreende:

20 (a) pelo menos um componente cianoacrilato; e

(b) cerca de 0,1 % a cerca de 2,0 %, em peso, de um material em plaqueta de grafita; e

(c) um agente que confere tenacidade selecionado para o grupo consistindo de (a) copolímeros de um monômero de alqueno inferior e (i)
25 ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico ou (iii) acetato e vinila; (b) copolímeros de acrilato de metila e etileno; (c) produto de reação da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros tendo sítios de cura de ácido carboxílico, os quais, uma vez formados, estão então substancialmente isentos de auxiliares de processamento; e combinações dos

mesmos;

contactar as superfícies dos pelo menos dois substratos tendo a composição adesiva de cianoacrilato sobre os mesmos; e

expor a composição adesiva de cianoacrilato a condições de cura, em que o cianoacrilato curado demonstra um ou mais de resistência ao destacamento melhorada, resistência ao cisalhamento em bloco melhorada, resistência à fratura melhorada, e resistência ambiental melhorada, quando comparada a uma composição adesiva de cianoacrilato similar, sem o material em plaqueta de grafita.

10 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a composição inclui cerca de 0,1 %, em peso, do material em plaqueta de grafita, e em que a composição curada demonstra um aumento de mais do que 50% na resistência ao destacamento, quando comparada com uma composição de cianoacrilato similar, que não inclui qualquer material em plaqueta de grafita.

15 8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a composição inclui cerca de 1,0%, em peso, de um material em plaqueta de grafita, e em que a composição curada demonstra um aumento de mais do que 40% na resistência ao cisalhamento em bloco, quando comparada com uma composição de cianoacrilato similar, que não inclui qualquer material em plaqueta de grafita.

20 9. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a composição inclui cerca de 1,0%, em peso, de material em plaqueta de grafita, e em que a composição curada demonstra um aumento de mais do que 100% na resistência à fratura, quando comparada com uma composição de cianoacrilato similar, que não inclui qualquer material em plaqueta de grafita.

25 10. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a composição inclui cerca de 1,0%, em peso, do material em plaqueta de grafita; e em que a composição curada demonstra uma resistência ambiental melhorada, baseada em um aumento de mais do que 20% na

resistência ao cisalhamento em sobreposição, após a exposição a condições de cura ambientais, quando comparada com uma composição de cianoacrilato similar, que não inclui qualquer material em plaqueta de grafita.

11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
5 pelo fato de que o agente que confere tenacidade de borracha tornando a
borracha de cianoacrilato com tenacidade é selecionado para o grupo
consistindo de (a) copolímeros de um monômero de alqueno inferior e (i)
ésteres de ácido acrílico, (ii) ésteres de ácido metacrílico ou (iii) acetato e
vinila; (b) copolímeros de acrilato de metila e etileno; (c) produto de reação
10 da combinação de etileno, acrilato de metila e monômeros tendo sítios de cura
de ácido carboxílico, os quais, uma vez formados, estão então
substancialmente isentos de auxiliares de processamento; e combinações dos
mesmos.

RESUMO

“MÉTODO PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO DESTACAMENTO DE UMA COMPOSIÇÃO DE CIANOACRILATO COM TENACIDADE DE BORRACHA, E, MÉTODO DE LIGAÇÃO DE DOIS OU MAIS SUBSTRATOS”

A presente invenção refere-se a composições adesivas de cianoacrilato reforçadas. De um modo mais particular, a presente invenção refere-se a composições adesivas de cianoacrilato reforçadas, que contêm um material de plaqueta de grafita, o que aumenta a resistência ao cisalhamento e a resistência ao destacamento das composições.