



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

(21) **PI0621355-3 A2**

(22) Data de Depósito: 21/11/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)



(51) *Int.Cl.:*
C09J 5/00

(54) **Título:** ADESIVO, MÉTODO PARA LIGAÇÃO
ADESIVA DE MATERIAIS E SEU USO

(30) **Prioridade Unionista:** 16/02/2006 DE 10 2006 007 563.3

(73) **Titular(es):** EVONIK ROHM GMBH

(72) **Inventor(es):** Andreas Huther, Gerd Lohden, Guido
Zimmermann, Jan Hendrik Schattka, Manfred Braum, Markus Pridohl,
Sebastian Roos

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006068707 de
21/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/093237 de
23/08/2007

(57) **Resumo:** ADESIVO, MÉTODO PARA LIGAÇÃO ADESIVA
DE MATERIAIS E SEU USO. A presente invenção refere-se a um
método para ligar diferentes materiais de construção empregando
materiais híbridos compreendendo pós em escala nanométrica,
superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou
paramagnéticos encapsulados ou parcialmente não encapsulados por
poli(met)acrilatos e ao seu emprego.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ADESIVO,
MÉTODO PARA LIGAÇÃO ADESIVA DE MATERIAIS E SEU USO**".

Descrição da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um método para ligação adesiva de uma variedade de materiais híbridos compreendendo pós em escala nanométrica, superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou paramagnéticos encapsulados ou parcialmente não encapsulados por poli(met)acrilatos e ao seu emprego.

Técnica Antecedente

10 Na DE 100 37 883 (Henkel) 0,1% em peso – 70% em peso de partículas magnéticas são empregados a fim de aquecer um substrato por meio de radiação de microondas. O substrato empregado é um adesivo, que assenta como resultado do aquecimento. O aquecimento do adesivo também pode ser utilizado para amolecer o adesivo. A interação entre partículas e polímero não é descrita.

15 A DE 100 40 325 (Henkel) descreve um método envolvendo aplicação de um iniciador ativável por microondas e um adesivo de fusão a quente aos substratos e o emprego de microondas para realizar aquecimento e ligação.

20 A DE 102 58 951 (Sus Tech GmbH) descreve uma folha de adesivo compreendendo um composto de partículas de ferrita (modificado na superfície com ácido oléico) e PE, PP, EVA e copolímeros. As partículas de ferrita também podem ter sido modificadas com silanos, compostos de amônio quaternário e ácidos graxos saturados/insaturados e sais de ácidos inorgânicos fortes.

25 A DE 199 24 138 (Henkel) descreve uma composição adesiva com partículas em escala nanométrica.

30 A EP 498 998 descreve um método de aquecimento de um polímero por microondas, onde partículas ferromagnéticas são dispersas na matriz polimérica e microondas são irradiadas. As partículas ferromagnéticas

são meramente dispersas na matriz polimérica.

O WO 01/28 771 (Loctite) descreve uma composição curável compreendendo 10% em peso – 40% em peso de partículas que podem absorver microondas, um componente curável, e um agente de cura. Os componentes são meramente combinados.

O WO 03/04 2315 (Degussa) revela uma composição adesiva para produção termocuras, compreendendo uma combinação polimérica e partículas reticuladoras, as partículas reticuladoras sendo compostas de cargas, que são ferromagnética, ferrimagnética, superparamagnética ou paramagnética, e unidades reticuladoras ligadas quimicamente às partículas de carga. As partículas de carga também podem ter sido modificadas na superfície. As partículas de carga podem ter uma estrutura de núcleo/revestimento. A associação adesiva obtida pode ser dividida novamente por aquecimento da mesma a uma temperatura superior à temperatura máxima ou a uma temperatura suficiente para romper as ligações térmicas dos grupos termicamente lábeis das partículas de carga de superfície modificadas.

A DE-A-101 63 399 descreve a preparação de nanoparticulado que possui uma fase coerente e, dispersa na mesma, pelo menos uma fase particulada de partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas. As partículas possuem um diâmetro de partícula médio em volume na faixa de 2 a 100 nm e contêm pelo menos um óxido de metal misto da fórmula geral $MII MIII O_4$, onde MII representa um primeiro componente de metal que compreende pelo menos dois metais divalentes diferentes e MIII representa um componente de metal adicional que compreende pelo menos um metal trivalente. A fase coerente pode ser composta de água, um solvente orgânico, um monômero polimerizável, uma mistura de monômero polimerizável, um polímero e misturas. As preparações na forma de uma composição adesiva são as preferidas.

A DE 10116721 (BMW) descreve adesivos de dois componentes para uso na construção de "bodywork", especificamente para vedação de uma costura de flange. Esse adesivo reage em dois estágios, a primeira rea-

ção é realizada em uma reação química de dois componentes conduzindo a um produto que é firme ao toque e resiste à lavagem. A reação prossegue à temperatura ambiente ou com aquecimento brando. O aquecimento é realizado indutivamente ou através de irradiação de IV. A segunda reação, provavelmente química, é realizada no forno de iniciação.

A EP 1186642 (Sika) descreve sistemas de dois componentes caracterizando um componente de resina e um componente de cura, onde a cura parcial é realizada por exemplo, através de radiação de UV, a fim de prover a resistência precoce desejada e capacidade de manuseio. O sistema passa através de duas operações de cura diferentes, uma operação de cura sendo uma reação que prossegue à temperatura ambiente e estando presente em pelo menos um sistema de reticulação adicional que reticula por meio de uma operação de cura.

É um objetivo da invenção prover um método para ligar adesivamente materiais diferentes, preferivelmente um método de dois estágios.

Esse objetivo é obtido através de um método para ligar adesivamente material híbrido compreendendo partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas por polímeros ou por meio de materiais híbridos compreendendo misturas de partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas e não encapsuladas, o material híbrido estando presente em uma matriz adesiva. As partículas são encapsuladas usando, preferivelmente, poli(met)acrilatos.

Através do uso de partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas com o polímero, é obtida interação aperfeiçoada da partícula com um encapsulamento polimérico e, portanto, é possível se obter o aquecimento do adesivo com menos partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas que as necessárias na técnica anterior.

Com os adesivos da invenção compreendendo materiais híbridos é possível preparar adesivos de 2 estágios, que em um material, promo-

vem um efeito de ligação adesiva simples (ligação adesiva preliminar, fixação) e ligação adesiva final através da introdução de energia alta. O primeiro estágio é uma conversão física, o segundo estágio é uma conversão química. Os materiais híbridos da invenção são preferivelmente envolvidos na matriz epóxi de um adesivo epóxi. Nos adesivos epóxi, a introdução da energia, preferivelmente energia indutiva, produz os estágios de dois adesivos, em virtude do fato de que, em um primeiro estágio, as partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas inventivamente pelos polímeros sofrem gelação, e conseqüentemente, permitem ligação adesiva preliminar, e em uma segunda etapa, como resultado da introdução de energia adicional, a reticulação da matriz epóxi, a ligação adesiva final se realiza.

Foi verificado que é possível realizar a ligação adesiva destacada de materiais que não são aquecidos indutivamente. A energia indutiva é empregada especificamente para aquecer o adesivo e conseqüentemente, causar sua pré-gelação e/ou cura. Na primeira etapa (pré-gelação) a introdução da energia, preferivelmente energia indutiva, é usada para obter o intumescimento incipiente ou dissolução dos polímeros que encapsulam as partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas. Em conjunto com os plastificantes presentes na matriz circundante, é formada uma pasta que possui um comportamento elástico-de borracha, similar aquele de um gel. A pré-gelação é realizada em temperaturas entre 50°C e 100°C. O adesivo pré-transformado em gel produz uma ligação de qualidade suficiente entre os materiais a serem ligados adesivamente. Mesmo nesse estágio, portanto, é produzido um produto que é firme ao toque e resiste ao ser lavado, como é necessário, por exemplo, na indústria automotiva. Na etapa de cura subsequente, o fornecimento renovado de energia inicia as reações de reticulação que produzem o sistema material integrado de forma final. A etapa de cura é realizada em temperatura de 140°C a 200°C.

O aquecimento do material a ser ligado adesivamente é desnecessário. Fenômenos indesejados, tais como, distorção do material (compo-

nentes de "bodywork") como um resultado do aquecimento, por exemplo, podem portanto ser evitados. Além disso, também é possível, naturalmente, realizar a ligação adesiva de materiais que são aquecidos indutivamente. Uma vantagem aqui, por sua vez, é que mesmo camadas de adesivo espessas podem ser ativadas, sem com isso requerer a realização de aquecimento severo desnecessário do material a ser ligado, o que poderia conduzir, da mesma forma, aos casos de distorção. O uso de camadas adesivas relativamente espessas é desejável, especificamente quando existem tolerâncias dimensionais variadas. A gelação insuficiente ou momentos de superaquecimento com óleos resinados, dificulta a remoção, sendo essa a consequência no caso de técnicas de ligação adesiva convencionais.

Os adesivos da invenção podem ser ativados diretamente por meio de energia indutiva. Como uma consequência, é possível ligar todas as combinações concebíveis dos materiais, uma vez que a capacidade de aquecimento do material a ser ligado não interfere. É possível ligar materiais que podem ser indutivamente aquecidos a um outro material ou aos materiais que não são indutivamente aquecidos, ou também ligar aos materiais que não são indutivamente aquecidos um ao outro.

As partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas são emulsionadas, sem ativação anterior ou pré-revestimento, em um sistema constituído de um ou mais monômeros, água e um solvente inerte, quando apropriado, com a ajuda de um emulsificante e/ou de um agente hidrófobo e a polimerização é subsequentemente iniciada pelo emprego dos métodos típicos. As partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas podem ser circundadas em uma construção de núcleo/revestimento com um ou mais revestimentos poliméricos ou combinações poliméricas. Os núcleos podem ser encapsulados com um revestimento ou também com dois ou mais revestimentos ou com um revestimento com gradientes. Os revestimentos podem possuir composições poliméricas similares ou diferentes ou a composição polimérica pode mudar dentro de um revestimento (gradientes).

Em uma primeira etapa, por meio de polimerização em miniemulsão, um primeiro revestimento do sistema de núcleo/revestimento é aplicado ao núcleo. Os revestimentos adicionais, caso apropriado, são formados *in situ* por adição medida da corrente monomérica.

5 Os monômeros empregados são misturas de (met)acrilatos.

Os metacrilatos de polimetila são geralmente obtidos por polimerização de radical livre das misturas compreendendo metacrilato de metila. Em geral, essas misturas contêm pelo menos 40% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso e com preferência específica pelo menos 80% em peso, com base no peso dos monômeros, de metacrilato de metila. Além disso essas misturas para a preparação de metacrilatos de polimetila podem compreender, adicionalmente, (met)acrilatos que são copolimerizáveis com metacrilato de metila. A expressão (met)acrilatos aqui indica não apenas metacrilato, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, etc., por exemplo, porém também acrilato, tais como acrilato de metila, acrilato de etila, etc., por exemplo, e adicionalmente misturas de ambos.

Esses monômeros são amplamente conhecidos. Eles incluem, entre outros, (met)acrilatos que derivam de álcoois saturados, tais como acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, n-butil (met)acrilato, (met)acrilato de t-butila, (met)acrilato de pentila e (met)acrilato de 2-etilexila, por exemplo; (met)acrilatos que derivam de álcoois insaturados, tais como (met)acrilato de oleila, (met)acrilato de 2-propinila, (met)acrilato de alila, (met)acrilato de vinila, por exemplo; (met)acrilatos de arila, tais como (met)acrilato de benzila ou (met)acrilato de fenila, sendo possível para os radicais arila em cada caso serem não substituídos ou substituídos até quatro vezes; (met)acrilatos de cicloalquila, tais como (met)acrilato de 3-vinilcicloexila, (met)acrilato de bornila; hidroxialquila (met)acrilatos, tais como (met)acrilatos de 3-hidróxi propila, (met)acrilato de 3,4-diidróxibutila, (met)acrilato de 2-hidróxi etila, (met)acrilato de 2-hidróxi propila; di(met)acrilatos de glicol, tais como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de álcoois éter, tais como (met)acrilato de tetraidrofurfurila, (met)acrilato viniloxietóxi etila; amidas e nitrilas de ácido (met)acrílico, tais

como (met)acrilato de N-(3-dimetilaminopropil), (met)acrilamida de N-(diethylfosfono), 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos contendo enxofre, tais como (met)acrilato de etilsulfiniletila, (met)acrilato de 4-tiocianatobutila, (met)acrilato de etilsulfoniletila, (met)acrilato de tiocianotomoetila, (met)acrilato de metilsulfinilmetila, sulfeto de bis((met)acriloilóxi-
 5 (met)acrilatos polifuncionais, tais como, tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Além dos (met)acrilatos estabelecidos acima, as composições para polimerização também podem conter monômeros insaturados adicionais que são copolimerizáveis com metacrilato de metila e com os
 10 (met)acrilatos mencionados anteriormente. Tais monômeros incluem, entre outros, 1-alcenos, tais como hex-1-eno, hept-1-eno; alcenos ramificados, tais como vinilcicloexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metilpent-1-eno, por exemplo; acrilonitrila; ésteres vinila, tais como acetato de vinila; estireno, estirenos substituídos possuindo um substituinte alquila na cadeia lateral, tais como [alfa]-metilestireno e [alfa]-etilestireno, por exemplo, estirenos substituídos com um substituinte alquila no anel, tais como, viniltolueno e p-metilestireno, estirenos halogenados, tais como, monoclороestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos e tetrabromoestirenos, por exemplo; compostos vinila heterocíclicos, tais como 2-vinilpiridina, 3-
 20 vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazóis
 25 e viniltiazóis hidrogenados, viniloxazóis e viniloxazóis hidrogenados; éteres vinílico e isoprenílico; derivados de ácido maléico, tais como, anidrido maléico, anidrido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida, por exemplo; e dienos, tais como divinilbenzeno, por exemplo.

Em geral esses comonômeros são empregados em uma quantidade
 30 0% a 60% em peso, preferivelmente 0% a 40% em peso e com preferência específica 0% a 20% em peso, com base no peso dos monômeros, sendo possível para os compostos serem usados individualmente ou como

uma mistura.

A polimerização é geralmente iniciada com o emprego de iniciadores de radical livre conhecidos. Os iniciadores preferidos incluem, entre outros, os iniciadores azo amplamente conhecidos na técnica, tais como, AIBN e 1,1-azobiscicloexano-carbonitrila, iniciadores de radical livre solúveis em água, tais como, peroxosulfatos ou peróxido de hidrogênio, por exemplo, e também compostos peróxi, tais como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurila, per-2-etilexanoato de *t*-butila, peróxido de cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de cicloexanona, peróxido de dibenzoila, peroxibenzoato de *t*-butila, peroxiisopropil carbonato de *t*-butila, 2,5-bis(2-etilexanoilperóxi)-2,5-dimetilexano, peróxi-2-etilexanoato de *t*-butila, peróxi-3,5,5-trimetilexanoato de *t*-butila, peróxido de dicumila, 1,1-bis(*t*-butilperóxi)cicloexano, 1,1-bis(*t*-butil-peróxi)-3,3,5-trimetilcicloexano, hidroperóxido de cumila, hidroperóxido de *t*-butila, bis(4-*t*-butilcicloexil) peróxidicarbonato, misturas de dois ou mais compostos mencionados anteriormente um com o outro e também misturas dos compostos mencionados anteriormente com compostos não declarados que podem do mesmo modo formar radicais livres.

Esses compostos são empregados, freqüentemente, em uma quantidade 0,01% a 10% em peso, preferivelmente de 0,1% a 3% em peso, com base no peso dos monômeros. Nesse contexto, é possível usar diferentes poli(met)acrilatos que diferem, por exemplo, no peso molecular ou na composição monomérica.

Agentes hidrófobos podem ser adicionados ao material híbrido. Exemplos apropriados incluem hidrófobos do grupo dos hexadecanos, tetraetilsilanos, oligoestirenos, poliésteres ou hexafluorobenzenos. É dada preferência específica aos hidrófobos copolimerizáveis, uma vez que eles não exudam no curso do uso subsequente.

É dada preferência específica aos (met)acrilatos que derivam dos álcoois saturados possuindo 6-24 átomos de carbono, sendo possível ao resíduo de álcool ser linear ou ramificado.

Assim, por exemplo, uma composição monomérica compreende

monômeros etilenicamente insaturados da fórmula (I)



onde R é hidrogênio ou metila, R¹ é um radical alquila linear ou ramificado possuindo 6 a 40 átomos de carbono, preferivelmente 6 a 24 átomos de carbono, R² e R³ são independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR', onde R' representa hidrogênio ou um radical alquila linear ou ramificado possuindo 6 a 40 átomos de carbono.

Os compostos éster com resíduo alcoólico de cadeia longa podem ser obtidos, por exemplo, por reação de (met)acrilatos, fumaratos, maleatos e/ou os ácidos correspondentes com álcoois graxos de cadeia longa, o produto geralmente compreendendo uma mistura de ésteres, tais como, por exemplo, (met)acrilatos com resíduos de álcool cujas cadeias diferem em comprimento. Esses álcoois graxos incluem, entre outros, Oxo Alcohol[®] 7911 e Oxo Alcohol[®] 7900, Oxo Alcohol[®] 1100 da Monsanto; Alfa-nol[®] 79 da ICI; Nafol[®] 1620, Alfol[®] 610 e Alfol[®] 810 da Condea; Epal[®] 610 e Epal[®] 810 da Etil Corporation; Linevol[®] 79, Linevol[®] 911 e Dobanol[®] 25L da Shell AG; Lial 125 da Augusta[®] Milan; Dehydral[®] e Lorol[®] da Henkel KGaA, e Linopol[®] 7-11 e Acropol[®] 91 Uguine Kuhlmann.

Os monômeros etilenicamente insaturados mencionados acima podem ser usados individualmente ou como misturas. Nas concretizações preferidas do método da invenção pelo menos 50% em peso dos monômeros, preferivelmente pelo menos 60% em peso dos monômeros, com preferência específica mais de 80% em peso dos monômeros, com base no peso total dos monômeros etilenicamente insaturados, são (met)acrilatos.

É dada preferência, contudo, as composições monoméricas que contêm pelo menos 60% em peso, com preferência específica mais de 80% em peso, de (met)acrilatos possuindo cadeias alquila ou heteroalquila que contêm pelo menos 6 átomos de carbono, com base no peso total dos monômeros etilenicamente insaturados. Além dos (met)acrilatos, também é da-

da preferência aos maleatos e fumaratos que possuem, adicionalmente, resíduos alcoólicos de cadeia longa.

Por meio de exemplo é possível empregar hidrófobos que são derivados do grupo dos (met)acrilatos de alquila possuindo 10 a 30 átomos de carbono no grupo álcool, especialmente (met)acrilato de undecila, (met)acrilato de 5-metilundecila, (met)acrilato de dodecila, (met)acrilato de 2-metildodecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de 5-metiltridecila, (met)acrilato de tetradecila, (met)acrilato de pentadecila, (met)acrilato de hexadecila, (met)acrilato de 2-metilexadecila, (met)acrilato de heptadecila, (met)acrilato de 5-isopropileptadecila, (met)acrilato de 4-*t*-butiloctadecila, (met)acrilato de 5-etiloctadecila, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecila, (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de nonadecila, (met)acrilato de eicosila, (met)acrilato de cetileicosila, (met)acrilato de estearileicosila, (met)acrilato de docosila, (met)acrilato de eicosiltetatriacontila, (met)acrilatos de laurila, (met)acrilatos de estearila, (met)acrilatos de beenila e/ou ésteres metacrílicos e misturas dos mesmos.

A fim de controlar o peso molecular dos polímeros é possível realizar a polimerização, se desejado, na presença de reguladores. Exemplos de reguladores apropriados incluem aldeídos, tais como aldeído fórmico, acetaldeído, propionaldeído, *n*-butiraldeído e isobutiraldeído, ácido fórmico, formato de amônio, sulfato de hidroxiamônio e fosfato de hidroxiamônio. Adicionalmente é possível empregar reguladores que contêm enxofre na forma organicamente ligada, tais como compostos orgânicos contendo Grupos SH, tais como ácido tioglicolacético, ácido mercaptopropiônico, mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, mercaptoexanol, dodecil mercaptano e *t*-dodecil mercaptano. Como reguladores também é possível empregar sais de hidrazina, tais como, sulfato de hidrazínio. As quantidades de regulador, com base nos monômeros a serem polimerizados, são de 0% a 5%, preferivelmente de 0,05% a 0,3% em peso.

Os núcleos da invenção, as partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas, são compostos de uma matriz e um domínio. As partículas são compostas

de domínios de óxido de metal magnético possuindo um diâmetro de 2 a 100 nm em uma matriz de óxido de metal não magnético ou matriz de dióxido de metal. Os domínios de óxido de metal magnético podem ser selecionados do grupo das ferritas, com preferência específica do grupo dos óxidos de ferro. Eles podem ser circundados, por sua vez, completa ou parcialmente, por uma matriz não magnética, por exemplo, do grupo de óxidos de silício. As partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas estão na forma de pó. O pó pode ser composto de partículas primárias agregadas. Agregadas no sentido da invenção significa estruturas tridimensionais de partículas primárias confundidas. Dois ou mais agregados podem se ligar para formar os aglomerados. Esses aglomerados podem ser facilmente separados novamente. Ao contrário, a ruptura dos agregados em partículas primárias geralmente não é possível.

O diâmetro do agregado do pó superparamagnético pode ser, preferivelmente, superior a 100 nm e inferior a 1 μ m. Preferivelmente os agregados do pó superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnético ou paramagnético podem ter um diâmetro pelo menos em uma direção espacial de não mais de 250 nm. Domínios significam regiões dentro de uma matriz que são espacialmente separadas uma da outra. Os domínios do pó superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnético ou paramagnético possuem um diâmetro entre 2 e 100 nm.

Os domínios também podem conter regiões não magnéticas que não contribuem para as propriedades magnéticas do pó.

Além disso é também possível a existência de domínios magnéticos que, em virtude do seu tamanho, não exibem superparamagnetismo, e que induzem a remanência. Isso leva a um aumento na magnetização com saturação específica em volume. Contudo, a proporção desses domínios, em comparação ao número de domínios superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou paramagnéticos é baixa. De acordo com a presente invenção o número de domínios superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou paramagnéticos presentes no pó superparamagnético, fer-

romagnético, ferrimagnético ou paramagnético é tal, permitindo que a preparação da invenção seja aquecida por meio de um campo magnético ou eletromagnético alternado. Os domínios do pó superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnético ou paramagnético podem ser circundados completamente ou apenas parcialmente pelo englobamento da matriz inorgânica. Parcialmente circundados significa que os domínios individuais podem se salientar da superfície de um agregado.

Os domínios podem conter um ou mais óxidos de metal. Os domínios magnéticos podem conter preferivelmente os óxidos de ferro, cobalto, níquel, cromo, európio, ítrio, samário ou gadolínio. Nesses domínios os óxidos de metal podem estar presentes em uma modificação uniforme ou em modificações diferentes. Um domínio magnético especificamente preferido é o óxido de ferro na forma de gama- Fe_2O_3 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Fe_3O_4 , misturas de gama- Fe_2O_3 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e/ou Fe_3O_4 .

Os domínios magnéticos podem estar presentes, adicionalmente, na forma de um óxido misturado contendo pelo menos dois metais, com os componentes de metal sendo ferro, cobalto, níquel, estanho, zinco, cádmio, magnésio, manganês, cobre, bário, magnésio, lítio ou ítrio.

Os domínios magnéticos podem ser adicionalmente, substâncias com a fórmula geral MIIFe_2O_4 , onde MII representa um componente de metal que compreende pelo menos dois metais diferentes, divalentes. Preferivelmente um dos metais divalentes pode ser manganês, zinco, magnésio, cobalto, cobre, cádmio ou níquel.

Adicionalmente é possível que os domínios magnéticos sejam compostos de sistemas ternários da fórmula geral $(\text{Ma}_{1-x-y} \text{Mb}_x \text{Fey})\text{IIFe}_2\text{O}_4$, onde Ma e Mb, respectivamente, são os metais manganês, cobalto, níquel, zinco, cobre, magnésio, bário, ítrio, estanho, lítio, cádmio, magnésio, cálcio, estrôncio, titânio, cromo, vanádio, nióbio, molibdênio, com $x = 0,05$ a $0,95$, $y = 0$ a $0,95$ e $x + y \leq 1$.

Pode ser dada preferência específica aos ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$ ou $\text{Mn}_{0,39}\text{Zn}_{0,27}\text{Fe}_{2,34}\text{O}_4$, MgFe_2O_3 , $\text{Mg}_{1,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$,

$\text{Mg}_{1,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1,8}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_4$.

A escolha do óxido de metal da matriz não-magnética não é adicionalmente restrita. Pode ser dada preferência aos óxidos de titânio, zircônio, zinco, alumínio, silício, cério ou estanho.

5 Para os fins da invenção os óxidos de metal também incluem dióxidos de metal, tais como, dióxido de silício, por exemplo.

Além disso é possível que a matriz e/ou os domínios estejam na forma amorfa e/ou cristalina.

10 A proporção dos domínios magnéticos no pó não é restrita, con-
tanto que exista separação espacial da matriz e domínios. A fração dos do-
mínios magnéticos no pó superparamagnético, ferromagnético, ferrimagnéti-
co ou paramagnético pode ser preferivelmente de 10% a 100% em peso.

15 Pós superparamagnéticos apropriados são descritos, por exem-
plo, na EP-A-1284485 e também na DE 10317067, pelo que, incorporadas
aqui em sua totalidade como referência. A preparação da invenção pode ter,
preferivelmente, uma fração de pó superparamagnético em uma faixa de
0,01% a 60% em peso, preferivelmente uma faixa de 0,05% a 50% em peso
e específica e preferivelmente em uma faixa de 0,1% a 10% em peso.

20 Os pós superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos
ou paramagnéticos são processados adicionalmente com um processo de
polimerização em miniemulsão para fornecer os materiais híbridos da inven-
ção.

A polimerização em miniemulsão pode ser realizada como se
segue:

25 a) Em uma primeira etapa o pó em escala nanométrica é disper-
so nos monômeros ou na mistura monomérica ou em água.

b) Na segunda etapa, um monômero ou mistura monomérica é
dispersa com agentes hidrófobos e emulsionante em água.

30 c) Na terceira etapa, as dispersões de a) e b) são dispersas com
o auxílio de um emulsionante por meio de ultra-som, membrana, ro-
tor/sistema estator, agitador e/ou pressão alta.

d) A polimerização da dispersão de c) é iniciada termicamente.

A fração dos pós superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou paramagnéticos nos polímeros pode estar entre 1-99% em peso.

Os exemplos fornecidos a seguir são fornecidos para ilustrar melhor a presente invenção, porém não devem limitar a invenção às características descritas aqui.

Exemplo

A alteração na viscosidade foi investigada como um parâmetro importante para as propriedades dos adesivos. Um adesivo convencional (Betamate 1020, Dow, Suíça) foi lentamente aquecido da temperatura ambiente para 93°C e resfriado novamente para a temperatura ambiente. Isso corresponde ao perfil de temperatura para pré-gelação no caso dos adesivos de dois estágios. A energia foi introduzida por força de aquecimento elétrico convencional, como resultado do aparelho específico. A viscosidade a 35°C e 65°C foi investigada no Exemplo (C).

Em uma série investigativa idêntica, esse material adesivo é misturado com partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas da invenção, encapsuladas por poli(met)acrilatos, em uma quantidade 12% em peso. Aqui, novamente, a viscosidade é investigada a 35°C e 65°C (Exemplo I1).

Em uma série experimental adicional, menos agente tixotrópico e novamente 12% em peso das partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas da invenção, encapsuladas por poli(met)acrilatos foram adicionados ao adesivo convencional (Betamate 1020, Dow, Suíça) (Exemplo I2).

	Viscosidade a 35°C [Pa s]		Viscosidade a 65°C [Pa s]	
	Antes do aquecimento	Após o aquecimento	Antes do aquecimento	Após o aquecimento
Exemplo C	300	400	45	45
Exemplo I1	750	1100	100	400
Exemplo I2	350	1050	50	380

No caso dos adesivos convencionais (C), as viscosidades antes do aquecimento e após o aquecimento são muito próximas uma da outra. Com a adição das partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas da invenção encapsuladas por poli(met)acrilatos surge um aumento significativo nas viscosidades. Se os agentes tixotrópicos forem omitidos (I2), a viscosidade inicial ainda será relativamente baixa, porém permanecerá em um nível afastado maior após aquecimento. No caso do uso do agente tixotrópico e partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas da invenção encapsuladas por poli(met)acrilatos (I1), as viscosidades antes do aquecimento e após o aquecimento estão bem acima das viscosidades dos adesivos convencionais.

Em temperaturas de 35°C e de 65°C é obtida uma ligação adesiva preliminar aperfeiçoada sendo um resultado das viscosidades maiores.

Ligação por meio de fornecimento de energia de indução

Materiais híbridos a 12% em peso são incorporados a uma matriz de adesivo epóxi convencional. Uma microesfera do adesivo compreendendo essa mistura, com uma largura de 1 cm e uma altura de 0,5 cm, foi aplicada a um material não-aquecido indutivamente. De modo a introduzir energia de indução, uma bobina de cilindro de enrolamento triplo (IFF, Ismaning) com a gerador do tipo STS M260S com 100% de energia foi empregada. A bobina é operada uma vez sobre a microesfera do adesivo, a uma distância de 5 mm e velocidade de 1,25 mm/s. O perfil da temperatura foi medido usando um termômetro de fibra óptica, que foi disposto no centro da microesfera de adesivo. Foi possível mostrar que o adesivo seria aquecido de 25°C a 90°C dentro de 20 segundos, por meio da energia de indução.

REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo, caracterizado pelo fato de que compreende partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas por poli(met)acrilatos.
- 5 2. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas por poli(met)-acrilatos e partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas não encapsuladas por poli(met)acrilatos.
- 10 3. Adesivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas encapsuladas por poli(met)-acrilatos e partículas em escala nanométrica, superparamagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas ou paramagnéticas não encapsuladas por poli(met)acrilatos em uma matriz de resina epóxi.
- 15 4. Método para ligação adesiva de materiais, caracterizado pelo fato de ser com os adesivos, como definidos nas reivindicações 1 a 3.
5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que, em uma primeira etapa, o adesivo é pré-gelado por meio de energia de indução, através do aumento da temperatura e, em uma segunda etapa, o adesivo é curado através de um aumento de temperatura adicional.
- 20 6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a pré-gelação é realizada em temperaturas de 50 a 100°C.
7. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a cura é realizada em temperaturas de 140 a 200°C.
- 25 8. Uso do método, como definido na reivindicação 4, caracterizado pelo fato de ser para ligar de forma adesiva os materiais a pelo menos um material que não pode ser aquecido de forma indutiva.
9. Uso do método, como definido na reivindicação 4, caracterizado pelo fato de ser para construção de automóveis, aeronaves, navios, vagões de trens, e tecnologia espacial.
- 30

RESUMO

Patente de Invenção: "ADESIVO, MÉTODO PARA LIGAÇÃO ADESIVA DE MATERIAIS E SEU USO".

5 A presente invenção refere-se a um método para ligar diferentes materiais de construção empregando materiais híbridos compreendendo pós em escala nanométrica, superparamagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou paramagnéticos encapsulados ou parcialmente não encapsulados por poli(met)acrilatos e ao seu emprego.