



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

(11) PI 0809752-6 B1

(22) Data do Depósito: 09/04/2008

(45) Data de Concessão: 16/05/2017



(54) Título: "ADESIVO ESTRUTURAL DE UM COMPONENTE E MÉTODO"

(51) Int.Cl.: C09J 163/00; C08G 59/06

(30) Prioridade Unionista: 11/04/2007 US 60/922,877

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC

(72) Inventor(es): GLENN G. EAGLE; ANDREAS LUTZ

"ADESIVO ESTRUTURAL DE UM COMPONENTE E MÉTODO".

Esta invenção refere-se a um adesivo baseado em resina epóxi.

Usam-se adesivos baseados em resina epóxi para unir uma
5 variedade de substratos diferentes. Na indústria
automotiva, os adesivos de resinas epóxi são usados para
unir determinadas peças. Os adesivos estruturais vem
sendo crescentemente usados para ligar metal-metal em
carrocerias e outras estruturas em automóveis. A ligação
10 adesiva pode reduzir o número de soldas que são
necessárias para construir a carroceria, e por isso o uso
destes adesivos pode reduzir custos de montagem.

Adesivos estruturais para estas aplicações estão sujeitos
a exigências de desempenho muito rígidas. Eles necessitam
15 aderir bem em metais que são comumente usados em
estruturas de carrocerias automotivas, muito comumente
aço laminado a frio (CRS), vários tipos de metais
galvanizados, e em alguns casos alumínio. Qualquer um
destes materiais de substratos pode ser revestido com um
20 ou mais materiais de revestimento, incluindo material de
primer depositado cationicamente que é comumente
conhecido como um "eletorrevestimento". O adesivo deve
ser resistente a forças de impacto que podem ser
experimentadas em colisões. Adesivos deste tipo são
25 algumas vezes referidos como "adesivos duráveis ao
choque", ou "CDAs". Além disso, o adesivo deve manter boa
ligação ao substrato e boa resistência ao impacto por
toda uma faixa de temperatura que pode ser de tão baixo
quanto -40°C e até 80°C .

30 Conferem-se propriedades de impacto à composição adesiva
através do uso de várias borrachas e endurecedores.
Tipicamente, a borracha é um polímero ou copolímero de um
monômero diênico líquido, tal como um copolímero de
butadieno/acrilonitrila do tipo descrito na patente U.S.
35 n° 6.586.089 e no pedido de patente U.S. publicado n°
2005/0070634. Um endurecedor comumente usado é um
poliuretano e/ou poliuréia capeado tal como descrito na

patente U.S. nº 5.278.257.

No processo de montagem automotiva, a carroceria é ligada e soldada, e depois submetida a uma ou mais etapas de revestimento. Os revestimentos automotivos são
5 freqüentemente cozidos a fim de curá-los para produzir um acabamento duro. As temperaturas de cozimento podem variar de 140°C a cerca de 200°C. Descobriu-se que a exposição a estas temperaturas pode causar uma deterioração de propriedades de impacto e aderência,
10 particularmente se o tempo de exposição a estas temperaturas for longo. Isto tende a ser mais evidente em baixas temperaturas. Seria desejável prover um adesivo estrutural que se ligue bem a vários metais (incluindo, substratos de aço laminado a frio e de vários metais
15 galvanizados) por toda uma ampla faixa de temperatura, e que seja mais resistente à exposição a temperaturas elevadas.

Outra característica desejada destes adesivos estruturais é o modo de falha. O modo de falha preferido é o de falha
20 coesiva (isto é, falha dentro da camada adesiva ou na interface de substrato ou por delaminação do substrato). Em muitos casos, medidas que conferem o modo de falha desejado tendem a reduzir resistência ao impacto. Seria desejável prover um adesivo que falhe
25 principalmente de modo coesivo quando ligado a metais tais como CRS, metais galvanizados e alumínio e que tenha boas propriedades de impacto, particularmente em baixa temperatura.

Esta invenção é um adesivo estrutural de um componente,
30 compreendendo: (A) uma ou mais resinas epóxi modificadas com borracha, nas quais pelo menos uma porção da borracha tem uma temperatura de transição vítrea de -40°C ou menor; e (B) um ou mais compostos bisfenol, sendo que o componente (B) pode pré-reagir com todo ou com uma porção
35 do componente (A) para formar uma resina epóxi modificada com borracha aumentada, e o adesivo estrutural compreende ainda: (C) um endurecedor reativo; e (D) um ou mais

agentes de cura de epóxi; sendo que o adesivo estrutural é curável numa temperatura de 80°C ou maior.

O adesivo estrutural da invenção, quando curado, é surpreendentemente resistente às elevadas temperaturas. O
5 componente bisfenol pode ser dissolvido na composição de adesivo estrutural, ou dispersado na mesma na forma de partículas finas. Alternativamente, o composto bisfenol pode pré-reagir com todo ou com uma porção das resinas modificadas com borracha para formar um material
10 aumentado que pode ser usado como um componente na composição de adesivo estrutural. Em qualquer desses casos, o adesivo estrutural curado é mais resistente à degradação de suas propriedades ligantes devido à exposição às temperaturas elevadas. Estas vantagens são
15 percebidas especialmente nas propriedades do adesivo em baixa temperatura, que são bem retidas após o adesivo estrutural ter sido exposto a condições de temperatura elevada.

Esta invenção também é um adesivo estrutural de um
20 componente compreendendo: (A) uma ou mais resinas epóxi modificadas com borracha, nas quais pelo menos uma porção da borracha tem uma temperatura de transição vítrea de -40°C ou menor; (B) um ou mais endurecedores reativos; (C) de 1 a 5% em peso do adesivo estrutural de micro-
25 balões expandidos tendo um tamanho médio de partícula de até 200 microns e densidade de até 0,2 g/cm³; e (D) um ou mais agentes de cura de epóxi; sendo que o adesivo estrutural é curável numa temperatura de 80°C ou maior.

A presença dos micro-balões expandidos ajuda o adesivo
30 curado atingir falha coesiva quando ligado a vários substratos, incluindo CRS e mateis galvanizados. Os micro-balões expandidos tendem a ter menos efeito adverso sobre a aderência e propriedades de impacto que outras cargas particuladas.

35 O adesivo estrutural da invenção inclui pelo menos uma resina epóxi modificada com borracha. Preferivelmente, a resina epóxi modificada com borracha é um aduto terminado

por epóxi de uma resina epóxi e pelo menos uma borracha líquida que tenha grupos reativos com epóxido, tais como grupos amino ou preferivelmente grupos carboxila. Pelo menos uma porção da borracha tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) de -40°C ou menor, preferivelmente de -50°C ou menor. Preferivelmente, cada uma das borrachas (quando se usa mais que uma) tem uma temperatura de transição vítrea de -25°C ou menor. A T_g de borracha pode ser tão baixa quanto -100°C ou até mesmo menor.

Preferivelmente, a borracha é um homopolímero de um dieno conjugado ou copolímero de dieno conjugado, especialmente copolímero de dieno/nitrila. A borracha de dieno conjugado é preferivelmente butadieno ou isopreno, sendo especialmente preferido o butadieno. O monômero nitrílico preferido é acrilonitrila. Os copolímeros preferidos são copolímeros de butadieno/acrilonitrila. Preferivelmente, as borrachas contêm no agregado, não mais que 30 por cento em peso de monômero de nitrila insaturado polimerizado, e preferivelmente não mais que cerca de 26 por cento em peso de monômero de nitrila polimerizado.

Preferivelmente, a borracha contém, em média, de cerca de 1,5, mais preferivelmente de cerca de 1,8 a cerca de 2,5, mais preferivelmente a cerca de 2,2 grupos terminais reativos com epóxido por molécula. Preferem-se borrachas terminadas por carboxila. O peso molecular (M_n) da borracha é apropriadamente de cerca de 2000 a cerca de 6000, mais preferivelmente de cerca de 3000 a cerca de 5000.

Borrachas de butadieno/acrilonitrila e de butadieno com funcionalidade carboxila apropriadas são obteníveis comercialmente de Noveon sob as denominações comerciais: homopolímero de butadieno terminado por carboxila HYCAR® 2000X162 e copolímeros de butadieno terminado por carboxila/acrilonitrila HYCAR® 1300X31, HYCAR® 1300X8, HYCAR® 1300X13, HYCAR® 1300X9 e HYCAR® 1300X18. Um copolímero de butadieno terminado por amina/acrilonitrila

é vendido sob a denominação comercial HYCAR® 1300X21.

A borracha é formada em aduto terminado por epóxi por reação com um excesso de uma resina epóxi. Provê-se resina epóxi suficiente para reagir com todos os grupos reativos com epóxi na borracha e para prover grupos epóxi livres no aduto resultante sem aumentar significativamente o aduto para formar espécies de alto peso molecular. Prefere-se uma razão de pelo menos dois equivalentes de resina epóxi por equivalente de grupos reativos com epóxi na borracha. Mais preferivelmente, usa-se composto de resina epóxi suficiente tal que o produto resultante seja uma mistura do aduto e algum composto de resina epóxi livre. Tipicamente, misturam-se a borracha e um excesso da resina epóxi juntamente com um catalisador de polimerização e se aquece até uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 250°C a fim de formar o aduto. Os catalisadores úteis para executar a reação entre a borracha e a resina epóxi incluem aqueles descritos abaixo. Os catalisadores preferidos para formar a resina epóxi modificada com borracha incluem fenil dimetil uréia e trifenil fosfina.

Pode-se usar uma variedade de resinas epóxi para produzir a resina epóxi modificada com borracha, incluindo qualquer uma daquelas descritas abaixo. As resinas epóxi preferidas são éteres de glicidila líquidos ou sólidos de um bisfenol tal como bisfenol A ou bisfenol F. Se desejado, podem ser usadas resinas halogenadas, particularmente bromadas, para conferir propriedades retardadoras de chama. Resinas epóxi líquidas (tais como resinas DER 330 e DER 331, que são éteres de glicidila de bisfenol A obteníveis de The Dow Chemical Company) são especialmente preferidas para facilitar o manuseio.

As resinas epóxi modificadas com borracha constituem, preferivelmente, pelo menos cerca de 4 por cento em peso do adesivo estrutural, mais preferivelmente pelo menos cerca de 5 por cento em peso. A resina epóxi modificada com borracha pode constituir até cerca de 30 por cento em

peso do adesivo estrutural, mais preferivelmente até cerca de 20 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente até cerca de 15 por cento em peso.

5 O componente bisfenol é qualquer composto tendo dois ou mais, preferivelmente dois grupos hidroxílicos fenólicos por molécula. O componente bisfenol tem, preferivelmente, um peso molecular de 500 ou menos, preferivelmente de 300 ou menos. Exemplos de compostos bisfenol apropriados incluem, por exemplo, resorcinol, catecol, hidroquinona, 10 bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil etano), bisfenol F, bisfenol K, tetrametil-bifenol e similares.

O componente bisfenol pode ser dissolvido na composição de adesivo estrutural ou estar presente na forma de 15 partículas finamente divididas. Preferivelmente, o componente bisfenol pré-reage com uma ou mais das resinas epóxi modificadas com borracha para aumentar um pouco a resina. Em algumas incorporações da invenção, usa-se uma mistura de resinas epóxi modificadas com borracha. Em 20 tais casos, é normalmente necessário aumentar apenas uma das resinas epóxi modificadas com borracha, embora qualquer número delas (ou todas elas) possam ser aumentadas desta maneira. Em algumas incorporações, uma mistura de resinas epóxi modificadas com borracha 25 incluirá pelo menos um componente que se prepara a partir de uma borracha tendo uma T_g maior que -40°C , e outra borracha tendo uma T_g de -40°C ou menor. Em tais casos, qualquer uma delas ou ambas as resinas epóxi modificadas com borracha podem ser aumentadas.

30 Preferivelmente, usa-se o componente bisfenol numa quantidade de cerca de 3 a cerca de 35 partes em peso por 100 partes em peso da borracha componente na resina epóxi modificada com borracha. Uma quantidade preferida é de cerca de 5 a cerca de 25 partes em peso por 100 partes em 35 peso da borracha componente na resina epóxi modificada com borracha. Quando o componente bisfenol for adicionado diretamente no adesivo estrutural, ele constituirá

usualmente de 0,25 a 2 por cento em peso, especialmente de 0,4 a 1,5 por cento em peso do adesivo.

O endurecedor reativo é um material elastomérico líquido ou de baixo ponto de fusão tendo grupos isocianato, amino, hidroxila ou tiol capeados ou bloqueados. Ele deve ser solúvel ou dispersável no restante dos componentes reativos do adesivo estrutural. Os grupos isocianato podem ser capeados ou bloqueados com, por exemplo, um composto fenólico, um composto aminofenólico, uma amina alifática ou cicloalifática primária ou secundária, um álcool benzílico, uma amina aromática, uma benzilamina ou um composto tiol. Grupos hidroxila e tiol pode ser capeados ou bloqueados com, por exemplo, um composto isocianato, um uretano ou carbamato cíclico, um ácido hidroxí carboxílico aromático ou um ácido amino carboxílico aromático. Grupos amino podem ser capeados, por exemplo, com um composto isocianato ou um anidrido tal como anidrido isatóico. Em todos os casos, o grupo capeador ou bloqueador pode conter grupos funcionais tais como grupos fenol, amino aromático, -OCN, epóxido, ou grupos similares, mas ao invés disso, o grupo capeador ou bloqueador pode ser desprovido de tais grupos. Endurecedores deste tipos e métodos para prepará-los estão descritos, por exemplo, na patente U.S. n° 5.202.390, na patente U.S. n° 5.278.257, em WO 2005/118734, no pedido de patente U.S. publicado n° 2005/0070634, no pedido de patente U.S. publicado n° 2005/0209401 e no pedido de patente U.S. publicado n° 2006/0276601. A porção elastomérica do endurecedor reativo inclui, vantajosamente, um segmento de poliéter, poliamina ou poliéster. O segmento de poliéter, poliamina ou poliéster pode formar parte de uma cadeia principal de poliuretano e/ou poliuréia.

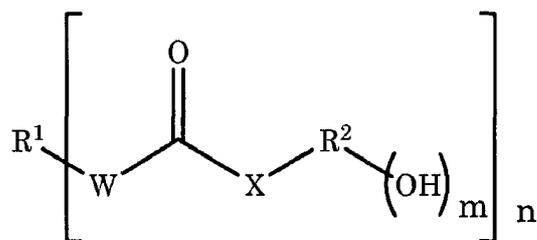
O endurecedor reativo tem, preferivelmente, uma viscosidade a 45°C que não é maior que 1000 Pa.s e mais preferivelmente não maior que cerca de 800 Pa.s. Preferivelmente, o peso molecular médio ponderal do

endurecedor é de cerca de 8.000 ou maior, e mais preferivelmente de cerca de 10.000 ou maior. Preferivelmente, o peso molecular médio ponderal do endurecedor é de cerca de 70.000 ou menor, e mais preferivelmente de cerca de 40.000 ou menor. Quando usados aqui, determinam-se os pesos moleculares de acordo com análise por GPC.

Preferivelmente, o endurecedor reativo contém em média não mais que 6 grupos terminais capeados ou bloqueados por molécula. Preferivelmente, o número médio de tais grupos é de pelo menos 1, mais preferivelmente de pelo menos 2 até cerca de 4 por molécula.

O endurecedor é preferivelmente não-reticulado ou ligeiramente reticulado, tendo preferivelmente uma densidade de reticulação de cerca de 2 ou menos e preferivelmente de cerca de 1 ou menos. A densidade de reticulação é o número de ligações entre cadeias de polímeros.

Uma classe preferida de endurecedores inclui aqueles correspondendo à Fórmula I:

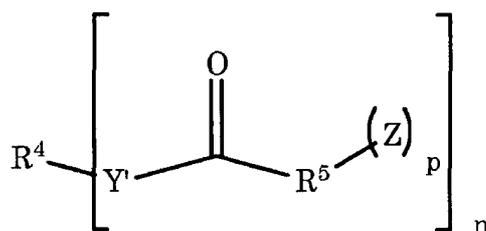


(I)

na qual m é 1 ou 2, n é de 2 a 6, R¹ é um radical n-valente de um pré-polímero elastomérico após a remoção dos grupos terminais isocianato, amino ou hidroxila, o pré-polímero elastomérico sendo solúvel ou dispersável em resina epóxi, W e X são, independentemente, -O- ou -NR³-, pelo menos um de W e X sendo -NR³-, R² é um radical (m+1)-valente de um polifenol ou aminofenol após a remoção do grupo hidroxila fenólico quando X for -O- e do grupo amino quando X for -NR³-, e R³ é hidrogênio, alquila de C₁ a C₆ ou fenila. Descrevem-se mais

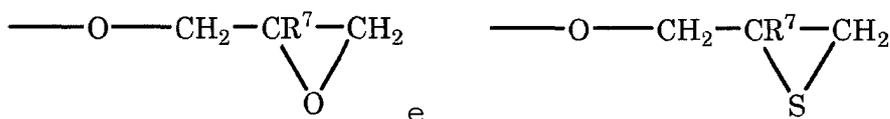
detalhadamente tais endurecedores em EP-A-0 308 664 (página 5, linha 14 até a página 13, linha 24), e na patente U.S. n° 5.278.257 (na coluna 2, linhas 14 a 33 e coluna 4, linha 19 e coluna 16, linha 18), as divulgações das quais aqui se incorporam por referência.

Outro endurecedor apropriado corresponde à Fórmula II:



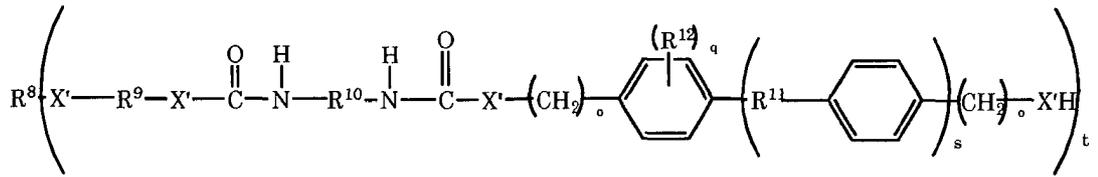
(II)

na qual p é 1 ou 2, n é de 2 a 6, Y' é -O-, -S- ou -NR⁶-, Z é um radical selecionado do grupo consistindo de -OH, -NHR⁶, -OCN,

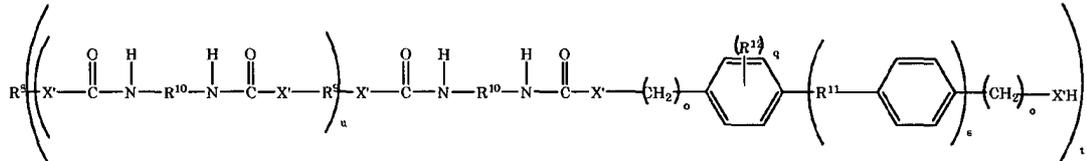


R⁴ é um resíduo de um pré-polímero de poliéster terminado por hidroxila, mercapto ou amino ou de poliéster, politioéster ou poliamida segmentado pré-polimérico terminado por hidroxila, mercapto ou amino, R⁵ é um radical (p+1)-valente aralifático ou aromático carbocíclico com grupos Z ligados diretamente ao anel aromático, R⁶ é hidrogênio, alquila de C₁ a C₆ ou fenila, e R⁷ é metila ou hidrogênio. Descrevem-se mais detalhadamente os endurecedores correspondendo à Formula II em EP-A-0 353 190 (página 3, linha 51 até a página 6, linha 62), e na patente U.S. n° 5.202.390 (na coluna 1, linhas 59 a 33 a coluna 2, linha 16 e coluna 3, linha 60 a coluna 9, linha 21), as divulgações das quais aqui se incorporam por referência.

Ainda outros endurecedores reativos apropriados correspondem às Fórmulas III e/ou IV



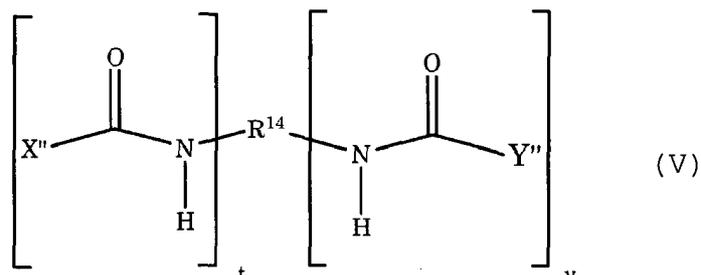
(III)



(IV)

ns quais, em cada ocorrência R^8 é independentemente uma
 parcela alquila m-valente de C_{2-20} ; em cada ocorrência, R^9
 5 é, independentemente, uma parcela alquilenos, cicloalquilenos ou alquilenos misturados e cicloalquilenos,
 contendo opcionalmente um ou mais átomos de oxigênio ou
 enxofre; R^{11} é uma ligação direta ou uma parcela
 alquilenos, carbonila, oxigênio, carboxiloxi ou amido; em
 10 cada ocorrência, R^{12} é, independentemente, uma parcela
 alquila, alquênica, alcoxi ou ariloxi com a condição que
 se $s=1$, então $q=0$; X' é O ou $-NR^{13}$ com a condição que X'
 seja O onde s é 0, X' é O em pelo menos uma ocorrência;
 em cada ocorrência, R^{13} é, independentemente, hidrogênio
 15 ou alquila; em cada ocorrência, t é, independentemente,
 um número de cerca de 1 a cerca de 6; em cada ocorrência,
 u é, independentemente, um número igual ou maior que 1;
 em cada ocorrência, o é, independentemente, 0 ou 1 ou 1
 se s for 0 e 0 se s for 1; em cada ocorrência, s é,
 20 independentemente, 0 ou 1; e em cada ocorrência, q é,
 independentemente, um número de 0 a 1.

Ainda outra classe útil de endurecedores reativos
 corresponde à Fórmula V:



na qual R^{14} é o resíduo de pré-polímero elastomérico, o dito resíduo tendo uma valência de $(t+v)= 2$ a 6 com $t= 1$ a 6 e $v= 0$ a 5, X'' é o resíduo da amina primária alifática, cicloalifática, heteroaromática e/ou aralifática e/ou da amina secundária alifática, cicloalifática, aromática, heteroaromática e/ou aralifática, do tiol e/ou da alquilamida e Y'' é o resíduo do fenol e/ou do polifenol.

Os endurecedores reativos preferidos são pré-polímeros terminados por isocianato formados a partir de um poliéter poliálcool e de um poliisocianato alifático, nos quais os grupos terminais isocianato são bloqueados com um fenol, aminofenol, polifenol ou um alil fenol, tal como o,o-dialil bisfenol A.

O endurecedor reativo está presente em quantidade suficiente para melhorar o desempenho de composições adesivas contendo-o sob carga dinâmica. Preferivelmente, o endurecedor reativo constitui pelo menos cerca de 5 por cento em peso do adesivo estrutural, preferivelmente pelo menos cerca de 8 por cento em peso e muito preferivelmente pelo menos cerca de 12 por cento em peso. Preferivelmente, o endurecedor reativo constitui até cerca de 40 por cento em peso do adesivo estrutural, preferivelmente até cerca de 30 por cento em peso e mais preferivelmente até cerca de 25 por cento em peso.

O adesivo estrutural contém ainda um agente de cura. O agente de cura é selecionado juntamente com quaisquer catalisadores que curem o adesivo quando aquecido a uma temperatura de 80°C , preferivelmente de pelo menos 100°C ou maior, mas curem muito lentamente se todo em temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$) e em temperaturas de até pelo menos 50°C . Tais agentes de cura apropriados incluem complexos de tricloreto de boro/amina e de trifluoreto de boro/amina, dicianodiamida, melamina, dialil melamina, guanaminas tais como acetoguanamina e benzoguanamina, aminotriazóis tal como 3-amino-1,2,4-triazol, hidrazidas tais como di-hidrazida adípica, di-hidrazida esteárica,

di-hidrazida isoftálica, semi-carbazida, cianoacetamida, e poliaminas aromáticas tais como diamino difenil sulfonas. É particularmente preferido o uso de: dicianodiamida, di-hidrazida de ácido isoftálico, di-
5 hidrazida de ácido adípico e 4,4'-diamino difenil sulfona.

Usa-se o agente de cura em quantidade suficiente para curar a composição. O agente de cura constitui, apropriadamente, pelo menos cerca de 1,5 por cento em
10 peso do adesivo estrutural, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 2,5 por cento em peso. O agente de cura constitui, preferivelmente, até cerca de 15 por cento em peso da composição adesiva, mais preferivelmente até cerca de 10 por cento em peso, e muito preferivelmente
15 cerca de 6 por cento em peso.

Na maioria dos casos, o adesivo estrutural conterá um catalisador para a cura do adesivo. Entre os catalisadores de epóxi preferidos estão uréias tais como p-clorofenil-N,N-dimetil-uréia (Monuron), 3-fenil-1,1-dimetil-uréia (Fenuron), 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-uréia (Diuron), N-(3-cloro-4-metilfenil)-N',N'-dimetil-uréia (Clorotoluron), terciocacril ou alquilenos aminas como benzil dimetilamina, 2,4,6-tris(dimetilamino metil)fenol, piperidina ou derivados da mesma, derivados
25 de imidazol, em geral (alquilenos de C₁-C₁₂)imidazol ou N-aril-imidazóis, tais como 2-etil-2-metil-imidazol, ou N-butil-imidazol, 6-caprolactama, um catalisador preferido é 2,4,6-tris(dimetilamino metil)fenol integrado numa matriz de poli(p-vinilfenol) (tal como descrito na
30 patente europeia EP 0 197 892). O catalisador pode ser encapsulado ou diferentemente ser de um tipo latente que se torna ativo somente quando exposto a temperaturas elevadas. Preferivelmente, o catalisador está presente na composição adesiva na quantidade de pelo menos cerca de
35 0,1 por cento em peso do adesivo estrutural, e muito preferivelmente de cerca de 0,2 por cento em peso. Preferivelmente, o catalisador de cura de epóxi está

presente numa quantidade de até cerca de 2 por cento em peso do adesivo estrutural, mais preferivelmente de até cerca de 1,0 por cento em peso, e muito preferivelmente de cerca de 0,7 por cento em peso.

5 O adesivo estrutural da invenção pode conter vários componentes opcionais. Entre estes, são particularmente preferidos: cargas, modificadores de reologia ou pigmentos, uma ou mais resinas epóxi adicionais e uma borracha núcleo-película.

10 Uma carga, modificador de reologia e/ou pigmento estão preferivelmente presentes no adesivo estrutural. Estes podem executar várias funções, tais como (1) modificar a reologia do adesivo de um jeito desejável, (2) reduzir o custo global, (3) absorver umidade ou óleos do adesivo ou
15 do substrato ao qual ele é aplicado, e/ou (4) promover falha coesiva em vez de falha adesiva. Exemplos destes materiais incluem carbonato de cálcio, óxido de cálcio, talco, alcatrão mineral, negro de fumo, betume, fibras têxteis, fibras ou partículas de vidro, fibras de
20 asbesto, fibras de boro, silicatos minerais, mica, quartzo em pó, óxido de alumínio hidratado, bentonita, volastonita, caulim, sílica coloidal pirogenada, aerogel de sílica ou pós de metais tais como alumínio em pó ou ferro em pó. Entre estes, preferem-se carbonato de
25 cálcio, talco, óxido de cálcio, sílica coloidal pirogenada e volastonita, ou individualmente ou em alguma combinação, uma vez que, freqüentemente, estes promovem o modo de falha coesiva desejado.

Uma carga de interesse particular é um micro-balão tendo
30 um tamanho médio de partícula de até 200 microns e densidade de até 0,2 g/cm³. Preferivelmente, o tamanho de partícula é de cerca de 25 a 150 microns e, preferivelmente, a densidade é de cerca de 0,05 a cerca de 0,15 g/cm³. Micro-balões expandidos que são
35 apropriados incluem aqueles obteníveis comercialmente de Dualite Corporation sob a designação comercial DUALITE™, e também de Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemanha. Exemplos

específicos de micro-balões poliméricos apropriados incluem micro-balões DUALITE™ E065-135 e DUALITE™ E130-40D. Descobriu-se que micro-balões do tipo promovem fortemente a falha coesiva desejada quando usados num nível de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente de 1,5 a 3 por cento em peso do adesivo estrutural. Preferivelmente, usam-se os micro-balões juntamente com uma ou mais cargas adicionais, tais como talco, óxido de cálcio, volastonita, carbonato de cálcio, sílica coloidal pirogenada ou misturas dos mesmos. Preferivelmente, usam-se cargas, modificadores de reologia e pigmentos numa quantidade agregada de cerca de 5 partes por cem partes de composição adesiva ou mais, mais preferivelmente cerca de 10 partes por cem partes de composição adesiva ou mais. Preferivelmente, eles estão presentes numa quantidade de até cerca de 25 por cento em peso do adesivo estrutural, mais preferivelmente de até cerca de 20 por cento em peso, e muito preferivelmente de até cerca de 15 por cento em peso.

Preferivelmente, o adesivo estrutural contém pelo menos uma resina epóxi que não seja modificada por borracha, além da resina epóxi modificada por borracha, descrita anteriormente. Como notado, em alguns casos a resina epóxi modificada por borracha pode conter alguma quantidade de resina epóxi que não reage com a borracha, e alguma quantidade de resina epóxi adicional pode ser usada no adesivo estrutural daquela maneira. Alternativamente ou além disso, a resina epóxi adicional pode ser adicionada separadamente no adesivo estrutural.

A resina epóxi adicional pode ser a mesma ou diferente daquela usada para preparar a resina epóxi modificada por borracha. Pode-se usar uma ampla faixa de resinas epóxi como a resina epóxi adicional incluindo aquelas descritas na coluna 2, linha 66 até a coluna 4, linha 24 da patente U.S. n° 4.734.332, aqui incorporada por referência.

Resinas epóxi apropriadas incluem os compostos diglicidil éteres de fenóis poliídricos tais como resorcinol,

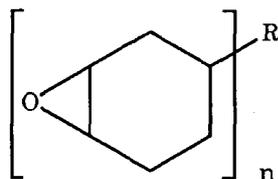
catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil etano), bisfenol F, bisfenol K, bisfenol M, tetrametil-bifenol; diglicidil de glicóis alifáticos e de poliéteres glicóis tais como
 5 diglicidil éteres de alquilenos de C₂₋₂₄ glicóis e poli(óxido de etileno) ou poli(óxido de propileno) glicóis; poliglicidil éteres de resinas novolac fenol/formaldeído, resinas fenol/formaldeído substituídas com alquila (resinas novolac epóxi), resinas de
 10 fenol/hidroxibenzaldeído, resinas de cresol/hidroxibenzaldeído, resinas de di-ciclopentadieno/fenol e resinas de di-ciclopentadieno/fenol substituído, e qualquer combinação dos mesmos.

15 Diglicidil éteres apropriados incluem resinas de diglicidil éteres de bisfenol A tais como são vendidas por Dow Chemical sob as denominações comerciais de resinas D.E.R.® 330, D.E.R.® 331, D.E.R.® 332, D.E.R.® 661 e D.E.R.® 662.

20 Diglicidil éteres de poliglicóis obteníveis comercialmente aqueles vendidos como D.E.R.® 732 e D.E.R.® 736 por Dow Chemical.

Podem ser usadas resinas novolac epóxi. Tais resinas são obteníveis comercialmente como D.E.N.® 354, D.E.N.® 431,
 25 D.E.N.® 438 e D.E.N.® 439 de Dow Chemical.

Outras resinas epóxi adicionais apropriadas são epóxidos cicloalifáticos. Um epóxido cicloalifático inclui um anel carbônico saturado tendo um oxigênio de epóxi ligado a dois átomos vicinais no anel carbônico, tal como
 30 ilustrado pela estrutura III seguinte:



(III)

na qual R é um grupo alifático, cicloalifático e/ou

aromático e n é um número de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 4. Quando n for 1, o epóxido cicloalifático será um mono-epóxido. Resinas di ou epóxi são formadas quando n for 2 ou mais. Podem ser usadas misturas de resinas mono, di ou epóxi. Resinas epóxi cicloalifáticas descritas na patente U.S. n° 3.686.359, aqui incorporada por referência, podem ser usadas na presente invenção. São resinas epóxi cicloalifáticas de particular interesse: carboxilato de (3,4-epoxi-ciclo-hexil-metil)-3,4-epoxi-ciclo-hexano, adipato de bis-(3,4-epoxi-ciclo-hexila), monóxido de vinil-ciclo-hexeno e misturas dos mesmos.

Outras resinas epóxi apropriadas incluem compostos contendo oxazolidona descritos na patente U.S. n° 5.112.932. Além disso, pode-se usar um copolímero de epóxi/isocianato aumentado tais como aqueles vendidos comercialmente como D.E.R.® 592 e D.E.R.® 6508 (Dow Chemical).

Preferivelmente, a resina epóxi adicional é uma resina epóxi tipo bisfenol ou mistura da mesma com até 10 por cento em peso de um outro tipo de resina epóxi. Preferivelmente, a resina epóxi tipo bisfenol é uma resina epóxi líquida ou uma mistura de uma resina epóxi sólida dispersada numa resina epóxi líquida. As resinas epóxi muito preferidas são resinas epóxi baseadas em bisfenol A e resinas epóxi baseadas em bisfenol F.

Usa-se a resina epóxi ou resina de epóxido adicional em quantidade suficiente para conferir propriedades adesivas e de resistência desejáveis. Preferivelmente, a resina epóxi adicional constitui pelo menos cerca de 10 por cento em peso do adesivo estrutural, mais preferivelmente pelo menos cerca de 15 por cento em peso, e muito preferivelmente pelo menos cerca de 20 por cento em peso. Preferivelmente, a resina epóxi adicional constitui até cerca de 60 por cento em peso do adesivo estrutural, mais preferivelmente até cerca de 50 por cento em peso, e muito preferivelmente até cerca de 40 por cento em peso. Outro componente muito preferido mas opcional é uma

borracha núcleo-película. As borrachas núcleo-película são bem conhecidas. Elas contêm pelo menos uma porção núcleo que é um material borrachoso tendo preferivelmente uma T_g menor que -10°C , mais preferivelmente menor que -40°C , mais preferivelmente menor que -50°C e ainda mais preferivelmente menor que -70°C , e pelo menos uma porção película que tem preferivelmente uma T_g de pelo menos 50°C . A T_g do núcleo borrachoso pode estar bem abaixo de -100°C . "Núcleo" significa uma porção interna da borracha núcleo-película. O núcleo pode formar o centro da partícula núcleo-película, ou uma película interna ou domínio da borracha núcleo-película. "Película" é uma porção da borracha núcleo-película que é externa ao núcleo borrachoso. A porção (ou porções) película forma, tipicamente, a porção mais distante da partícula de borracha núcleo-película. Preferivelmente, o material de película é enxertado sobre o núcleo ou é reticulado. O núcleo borrachoso pode constituir de 50 a 95%, especialmente de 60 a 90% do peso da partícula de borracha núcleo-película.

O núcleo da borracha núcleo-película pode ser um polímero ou copolímero de um dieno conjugado tal como butadieno, ou um acrilato de alquila inferior tal como acrilato de n-butila, de etila, de isobutila ou de 2-etil-hexila. Além disso, o polímero de núcleo pode conter até 20% em peso de outros monômeros mono-insaturados copolimerizados tais como estireno, acetato de vinila, cloreto de vinila, metacrilato de metila, e similares. O polímero de núcleo é opcionalmente reticulado. Opcionalmente, o polímero de núcleo pode conter também até 5% de um monômero de enxertio copolimerizado tendo dois ou mais sítios de insaturação de reatividade desigual, tais como maleato de dialila, fumarato de monoalila, metacrilato de alila, e similares, pelo menos um dos sítios reativos sendo não-conjugado.

O polímero núcleo também pode ser uma borracha de silicone. Frequentemente, estes materiais têm

temperaturas de transição vítrea abaixo de -100°C . Borrachas núcleo-película tendo um núcleo de borracha de silicone incluem aquelas obteníveis comercialmente de Wacker Chemie, Munique, Alemanha, sob a denominação comercial GENIOPERL™.

O polímero película, que opcionalmente é reticulado ou enxertado quimicamente no núcleo borrachoso, é preferivelmente polimerizado a partir de pelo um metacrilato de alquila inferior tais como metacrilato de metila, de etila ou de terciobutila. Podem ser usados homopolímeros de tais monômeros de metacrilatos. Além disso, até 40% em peso do polímero película podem ser formados a partir de outros monômeros de monovinilideno tais como estireno, acetato de vinila, e cloreto de vinila, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, e similares. O peso molecular do polímero película enxertado está geralmente entre 20.000 e 500.000.

Um tipo preferido de borracha núcleo-película tem grupos reativos no polímero película que podem reagir com uma resina epóxi ou com um endurecedor de resina epóxi. Grupos glicidila tais como são providos por monômeros tal como metacrilato de glicidila são apropriados.

Um tipo particularmente preferido de borracha núcleo-película é do tipo descrito em EP 1 632 533 A1. Partículas de borracha núcleo-película descritas em EP 1 632 533 A1 incluem um núcleo de borracha reticulada, na maioria dos casos sendo um copolímero reticulado de butadieno, e uma película que, preferivelmente, é um copolímero de estireno, metacrilato de metila, metacrilato de glicidila e, opcionalmente, acrilonitrila. Preferivelmente, a borracha núcleo-película está dispersa num polímero ou numa resina epóxi, igualmente descrito em EP 1 632 533 A1.

As borrachas núcleo-película preferidas incluem aquelas vendidas por Kaneka Corporation sob a denominação comercial KANEKA KANE ACE, incluindo KANEKA KANE ACE MX

156 e KANEKA KANE ACE MX 120. Estes materiais são pré-dispersos numa resina epóxi, que se torna uma resina epóxi adicional descrita anteriormente.

5 As partículas de borracha núcleo-película podem constituir de 0 a 30 por cento em peso do adesivo estrutural. Preferivelmente, as partículas constituem pelo menos 1 por cento em peso e mais preferivelmente pelo menos 1,25 por cento em peso do adesivo estrutural. Preferivelmente, as partículas de borracha núcleo-
10 película não constituem mais que 10 por cento em peso, mais preferivelmente não mais que 5 por cento em peso do adesivo estrutural.

A quantidade de partículas de borracha núcleo-película (se houver) e a quantidade de resina epóxi modificada com
15 borracha são selecionadas conjuntamente tal que o conteúdo total de borracha do adesivo estrutural seja de pelo menos 4 por cento em peso. O conteúdo total de borracha pode ser de tanto quanto 30 por cento em peso, preferivelmente de 6 a 20 por cento em peso e mais
20 preferivelmente de 8 a 15 por cento em peso do adesivo estrutural.

Para os propósitos desta invenção, calcula-se o conteúdo total de borracha determinando o peso de partículas de borracha núcleo-película (se houver), mais o peso
25 contribuído pela porção de borracha líquida das resinas epóxi modificadas com borracha. Em cada caso, não se inclui o peso de resinas epóxi (não modificadas com borracha) não reagidas e/ou outros transportadores, diluente, dispersantes ou outros ingredientes que podem
30 estar contidos na borracha núcleo-película produto ou resina epóxi modificada com borracha. Para os propósitos desta invenção, conta-se o peso da porção película da borracha núcleo-película como parte do conteúdos total de borracha.

35 Adesivos estruturais particularmente preferidos da invenção têm um conteúdo total de borracha de pelo menos 6 por cento em peso, especialmente de 8 a 20 por cento em

peso, e contêm também 10% ou mais, especialmente 12% ou mais, do endurecedor reativo.

O adesivo estrutural pode conter ainda outros aditivos tais como diluentes, plastificantes, extensores, pigmentos e corantes, agentes retardadores de chama, agentes tixotrópicos, agentes controladores de fluxo, tais como silicones, ceras e estearatos, que podem, em parte, também serem usados como agentes desmoldantes, promotores de aderência, antioxidantes e estabilizadores de luz.

Adesivos estruturais especialmente preferidos têm as seguintes composições:

Componente	Por cento em peso
Partículas de borracha núcleo-película, T_g de porção de borracha $< -70^\circ\text{C}$	0-10, preferivelmente 1,25-5
Resinas epóxi modificadas com borracha	4-25, preferivelmente 5-20
Componente bisfenol	0,25-2,0, preferivelmente 0,4-1,5
Endurecedor reativo	5-25, preferivelmente 10-20
Diluyente reativo	0-8
Agente de cura	2,5-8, preferivelmente 3-6
Catalisador	0,2-2, preferivelmente 0,4-0,8
Talco	0-5, preferivelmente 0,4-2
Óxido de cálcio	0-10, preferivelmente 1-8
Micro-balões expandidos	0-4, preferivelmente 1-2
Volastonita	0-15, preferivelmente 2-15
Carbonato de cálcio	2-20, preferivelmente 8-15
Sílica coloidal pirogenada	1-12, preferivelmente 2-8
Resina epóxi adicional	0-60, preferivelmente 15-40
Cargas totais	5-25
% total de borracha	8-15

A composição adesiva pode ser aplicada por qualquer técnica conveniente. Ela pode ser aplicada fria ou ser aplicada aquecida se desejado. Ela pode ser aplicada extrudando-a com um robô em forma de conta sobre o substrato, ela pode ser aplicada usando métodos mecânicos de aplicação tal como pistola de vedação, ou qualquer outro meio de aplicação manual, ela também pode ser aplicada usando uma técnica de redemoinho. Aplica-se a

técnica de redemoinho usando um aparelho bem conhecido daqueles habilitados na técnica tais como bombas, sistemas de controle, conjuntos de pistola dosadoras, dispositivos remotos de dosagem e pistolas de aplicação.

5 O adesivo pode ser aplicado no substrato usando um processo de corrimento. Geralmente, se aplica o adesivo em um ou em ambos os substratos. Contatam-se os substratos tal que o adesivo se localize entre os substratos a serem unidos.

10 Após aplicação, cura-se o adesivo estrutural por aquecimento até uma temperatura na qual o agente de cura inicia a cura da composição de resina epóxi. Geralmente, esta temperatura é de cerca de 80°C ou mais, preferivelmente de 100°C ou mais. Preferivelmente, a
15 temperatura é de cerca de 220°C ou menor, e mais preferivelmente de cerca de 180°C ou menor.

O adesivo da invenção pode ser usado para unir uma variedade de substratos incluindo madeira, metal, metal revestido, alumínio, uma variedade de substratos
20 plásticos e plásticos carregados, fibra de vidro e similares. Numa incorporação preferida, usa-se o adesivo para unir peças de automóveis ou peças para automóveis. Tais peças podem ser substratos de aço, aço revestido, aço galvanizado, alumínio, alumínio revestido, substratos
25 plásticos e de plásticos carregados.

Uma aplicação de interesse particular é a união de componentes de carroceria automotiva entre si ou a outros componentes. Freqüentemente, os componentes de carroceria são de metais tais como aço laminado a frio, metais
30 galvanizados, ou alumínio. Os componentes que serão ligados aos componentes de carroceria também podem ser de metais há pouco descritos, ou podem ser de outros metais, plásticos, materiais compósitos, e similares.

A aderência a metais quebradiços tal como galvaneal é de particular interesse na indústria automotiva. Galvaneal
35 tende a ter uma superfície de zinco-ferro que é um pouco rica em conteúdo de ferro e por aquela razão é

quebradiço. Uma vantagem particular desta invenção é que o adesivo curado se liga bem a metais quebradiços tal como galvaneal. Este é particularmente o caso quando as partículas de borracha núcleo-película constituem pelo menos 2,5 por cento em peso do adesivo estrutural, o conteúdo total de borracha do adesivo estrutural é de pelo menos 10% em peso e o adesivo estrutural contém pelo menos 10% em peso do endurecedor reativo.

Membros de carroceria automotiva montada são usualmente revestidos com um material de revestimento que requer cura por cozimento. Tipicamente, o revestimento é cozido em temperaturas que podem variar de 140°C até o torno de 200°C. Em tais casos, é freqüentemente conveniente aplicar o adesivo estrutural nos componentes de carroceria, depois aplicar o revestimento, e curar o adesivo ao mesmo tempo em que o revestimento é cozido e curado.

Em aplicações automotivas, a degradação térmica de um adesivo estrutural tende a vir de duas causas principais. A primeira causa é o tempo excessivo e/ou condições de temperatura durante a cura do adesivo estrutural (que pode ser feita ao mesmo tempo em que o revestimento é cozido e curado). Pode ocorrer ainda exposições a elevadas temperaturas quando o processo de cozimento pode ser repetido uma ou mais vezes durante o processo de manufatura de veículo, quando se aplicam e curam diferentes revestimentos durante diferentes estágios de fabricação. Portanto, um bom adesivo estrutural para estas aplicações deve ser capaz de suportar estas temperaturas e reter ainda boas propriedades adesivas. Propriedades adesivas em temperaturas baixas (tais como, -30°C ou -40°C) são usualmente muito afetadas por degradação térmica que ocorre durante estas etapas de cozimento.

Descobriu-se que a inclusão do composto bisfenol, quando usado juntamente com pelo menos uma resina epóxi modificada com borracha na qual a resina tem uma T_g de

-40°C ou menor, tende a tornar o adesivo estrutural curado mais resistente a temperaturas elevadas, a fim de que o adesivo curado, após exposição a temperaturas elevadas, retenha mais de sua resistência adesiva, especialmente em baixas temperaturas. Um método útil para avaliar isto é o método de teste de película de impacto ISO 11343 que está descrito mais completamente nos exemplos. Um adesivo estrutural preferido da invenção exibe uma resistência pelicular de impacto de pelo menos 25 N/mm, preferivelmente de pelo menos 30 N/mm, quando medida em temperatura ambiente após cozimento a 190°C por 60 minutos ou mais. Um adesivo estrutural preferido da invenção exibe também uma resistência pelicular de impacto de pelo menos 15 N/mm, preferivelmente de pelo menos 18 N/mm, quando medida a -40°C após cozimento a 190°C por 60 minutos ou mais.

Um adesivo estrutural especialmente preferido da invenção exibe também (quando curado) principalmente falha coesiva quando avaliado num método de teste de película T descrito abaixo nos exemplos. Balancear falha coesiva com elevada resistência pelicular de impacto é usualmente difícil, uma vez que mudanças que favorecem falha coesiva, tal como a inclusão de níveis mais elevados de cargas, tendem, freqüentemente, a reduzir película de impacto.

Uma vez curada, a composição adesiva tem, preferivelmente um módulo de Young de cerca de 1200 MPa medido de acordo com DIN EM ISO 527-1. Mais preferivelmente, o módulo de Young é de cerca de 1400 MPa ou maior. Preferivelmente, o adesivo curado mostra um limite de resistência à tração de cerca de 30 MPa ou maior, mais preferivelmente de cerca de 35 MPa ou maior, e muito preferivelmente de cerca de 40 MPa ou maior. Preferivelmente, o adesivo exibe uma elongação de cerca de 3 por cento ou maior, mais preferivelmente de cerca de 5 por cento ou maior, e muito preferivelmente de cerca de 9 por cento ou maior medida de acordo com DIN EM ISO 527-1. Preferivelmente, a

resistência ao cisalhamento sobreposto de uma camada de adesivo curada com espessura de 1,5 mm é de cerca de 15 MPa ou maior, mais preferivelmente de cerca de 20 MPa ou maior, e muito preferivelmente de cerca de 25 MPa ou maior medida de acordo com DIN EM 1465.

Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar a invenção mas sem a intenção de limitar a abrangência da mesma. Todas as partes e porcentagens são em peso salvo de indicado diferentemente.

Os produtos usados nos exemplos seguintes são identificados como se segue:

D.E.R.[™] 330 é um diglicidil éter de bisfenol A líquido, obtenível de The Dow Chemical Company. Ele tem um peso equivalente de epóxi de aproximadamente 180.

D.E.R.[™] 331 é um diglicidil éter de bisfenol A líquido, obtenível de The Dow Chemical Company. Ele tem um peso equivalente de epóxi de aproximadamente 187.

STRUKTOL 3611 é um produto de reação de aproximadamente 50% de diglicidil éter de bisfenol F líquido, 40% de borracha HYCAR 1300X13 (um copolímero de butadieno/acrilonitrila terminado por carboxi tendo uma T_g maior que -40°C, obtenível de Noveon) e de 2 a 5% de bisfenol A. Ele é obtenível comercialmente de Schill & Seilacher.

STRUKTOL 3604 é um produto de reação de aproximadamente 60% de diglicidil éter de bisfenol A líquido, 40% de borracha HYCAR 1300X8 (um copolímero de butadieno/acrilonitrila terminado por carboxi tendo uma T_g de cerca de -52°C, obtenível de Noveon). Ele é obtenível comercialmente de Schill & Seilacher.

STRUKTOL[™] 3604 aumentado é o produto de reação de STRUKTOL[™] 3604 com bisfenol A, numa razão ponderal de cerca de 10:0,6.

Endurecedor reativo RAM 965 é um pré-polímero de poliuretano terminado por isocianato preparado a partir de um poliéter polioliol e um diisocianato alifático, no qual os grupos isocianato são capeados com o,o-dialil

bisfenol A, e preparado tal como descrito no Exemplo 13 de EP 308 664.

Endurecedor reativo RAM B é um pré-polímero de poliuretano terminado por isocianato preparado a partir de um poliéter poliol e um diisocianato alifático, no qual os grupos isocianato são capeados com bisfenol A. Ele é descrito como Endurecedor B no pedido patente U.S. publicado nº 2005/0070634.

CARDURA™ E10 é um mono-epóxi éster de ácido versático, obtenível de Shell Chemicals.

SYNQUEST SILANE A187 é um epóxi silano obtenível de GE Silicones.

AMICURE™ CG-1200 é um endurecedor de epóxi de cianoguanidina obtenível de Air Products and Chemicals.

EP796 é tris(2,4,6-dimetilamino etil)fenol numa matriz polimérica, obtenível de Huntsman Chemicals.

DUALITE™ E065-135 é um micro-balão expandido tendo uma densidade aparente de 0,065 g/cm³ e um tamanho médio de partícula de 135 microns.

DUALITE™ E136-040D é um micro-balão expandido tendo uma densidade aparente de 0,13 g/cm³ e um tamanho médio de partícula de 40 microns.

NYAD™ M400 é uma volastonita particulada de Nyco.

MICROTHENE™ FE53200 é um copolímero de etileno/acetato de vinila em pó de densidade 0,926, índice de fusão 8 e 20 microns de Equistar Chemicals.

AEROSIL™ R202 e AEROSIL™ R805 são produtos de sílica coloidal pirogenada particulada de Degussa.

KANEKA KANE ACE MX 156 é uma dispersão de cerca de 25% de uma borracha núcleo-película numa resina epóxi. A borracha núcleo-película tem um núcleo de polibutadieno reticulado. Ela é obtenível comercialmente de Kaneka Corporation.

Exemplos 1 e 2

Os Exemplos 1 e 2 de adesivo estrutural são preparados a partir dos componentes mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Componentes	Partes em peso	
	Exemplo n°	
	1	2
Resina epóxi D.E.R. 330	34,2	34,2
STRUTKOL 3611	17,1	17,1
STRUTKOL 3604	11,5	11,5
RAM 965	18,9	18,9
CARDURA E10	1,2	1,2
Colorantes	0,4	0,4
SINQUEST SILANE A187	0,7	0,7
AMICURE CG-1200	3,8	3,8
EP796	0,9	0,9
DUALITE E065-135	1,0	1,0
NYAD M400	0	15,0
Carbonato de cálcio	15,0	0
MICROTHENE FE53200	2,0	2,0
AEROSIL R202	4,0	4,0

Misturam-se a resina epóxi, resinas epóxi modificadas com borracha, endurecedor e colorantes, RAM 1086, AMICURE CG-1200 e EP 796 num misturador planetário por cerca de 5 minutos. O calor residual eleva a temperatura da mistura para cerca de 50°C. Metade de cada um dos ingredientes restantes é então adicionada e a mistura agitada a cerca de 50°C por cerca de 10 minutos. Adiciona-se então o restante dos componentes e a mistura resultante é agitada por mais 10 minutos a cerca de 50°C. Executa-se uma raspagem, e misturam-se ainda os componentes por 30 minutos a vácuo.

Executa-se teste pelicular de impacto com cada um dos Exemplos 1 e 2, de acordo com o método de impacto de cunha ISO 11343. Executa-se o teste usando um dispositivo Instron Dynatup 8250 operado a 2 mm/s. O substrato é aço galvanizado por imersão a quente, Advanced Coatings Technology ACT HDB G70 70U somente cortado em grau não-polido.

Preparam-se múltiplas amostras de teste usando cada um dos Exemplos 1 e 2. Os corpos de teste são de 100 mm x 20 mm com uma área ligada de 20 x 30 mm. Preparam-se as amostras limpando-as com acetona. Aplica-se uma fita de

Teflon de 0,15 mm x 10 mm de largura nos corpos de prova para definir uma área de ligação de 20 x 30 mm. Aplica-se um óleo (Quaker Ferrocoate 61 AUS) num corpo de prova. Aplica-se um nível mais leve de óleo no outro corpo de prova. Depois, aplica-se o adesivo estrutural na área de ligação do segundo corpo de prova e comprime-se sobre o primeiro corpo de prova para preparar cada amostra de teste.

Amostras de teste duplicadas para cada um dos Exemplos 1 e 2 são cozidas a 170°C por 30 minutos. Outras amostras de teste duplicadas para cada um dos Exemplos 1 e 2 são cozidas a 190°C por 100 minutos. Uma das amostras de teste de cada um dos cozimentos a 170°C e 190°C é resfriada até temperatura ambiente e mede-se sua resistência pelicular ao impacto. Outras amostras de teste de cada temperatura de cozimento são resfriadas até ~-40°C por uma hora, e depois testadas imediatamente.

Os Exemplos 1 e 2 são avaliados separadamente para modo de falha de acordo com a especificação de teste de General Motors GMW15200, numa taxa de 50 mm/minuto. Corpos de teste de 25 mm x 100 mm são dobrado a 90 graus para formar um "T" com a extremidade de comprimento 75 mm a ser testada. Aplica-se o adesivo entre os corpos de prova e cura-se tal como descrito para o teste de impacto pelicular. O teste continua até a amostra quebrar. Avalia-se visualmente o modo de fratura, com a falha coesiva sendo indicada pela ausência de metal visível na área de ligação.

Os resultados dos testes de película por impacto e de película T estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2

	Ex. 1	Ex. 2
Película de impacto		
170°C de cozimento, teste a RT, N/mm	25	30
170°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	19	30
190°C de cozimento, teste a RT, N/mm	19	21
190°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	12	19
Modo de falha em película T, coz. a 170°C	ND	Coesiva
Modo de falha em película T, coz. a 190°C	Coesiva	Coesiva

ND= Não determinado

Exemplos 3-6

Exemplos de adesivo estrutural 3-6 são preparados e testados da mesma maneira geral descrita para os Exemplos 1 e 2, exceto que o teste de película por impacto é executado somente em amostras cozidas a 190°C por 100 minutos, e avaliações de película T são feitas em amostras cozidas a 160°C por 15 minutos, a 170°C por 30 minutos e a 190°C por 100 minutos. Os componentes usados para preparar os Exemplos 3-6 estão indicados na Tabela 3. Os resultados estão indicados na Tabela 4.

Tabela 3

Componentes	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
KANEKA KANE ACE MX 156	15,0	15,0	0	15,0
Resina epóxi DER 330	21,2	21,2	21,2	21,2
STRUTKOL 3611	10,6	10,6	10,6	0
STRUTKOL 3604	10,0	10,0	19,4	10,0
ADAVANCED STRUTKOL 3604	0	0	0	10,6
RAM 965	16,7	0	16,7	16,7
RAM B	0	16,7	0	0
CARDURA E10	1,1	1,1	1,1	1,1
Colorantes	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente umectante	0,3	0,3	0,3	0,3
SYNQUEST SILANE A187	0,7	0,7	0,7	0,7
AMICURE CG-1200	4,4	4,4	4,4	4,4
EP796	0,7	0,7	0,7	0,7
Óxido de cálcio	0,5	0,5	0,5	0,5
DUALITE E065-135	0	0	0	0
NYAD M400	2,2	2,2	2,2	2,2
Carbonato de cálcio	12,0	12,0	12,0	12,0
contas de vidro de 10 mil.	0,5	0,5	0,5	0,5
AEROSIL R805	3,3	3,3	3,3	3,3
AEROSIL R202	1,7	1,7	1,7	1,7

Tabela 4

	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
Película de impacto				
170°C de cozimento, teste a RT, N/mm	ND	33	34	ND
170°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	ND	25	27	ND
190°C de cozimento, teste a RT, N/mm	ND	34	32	ND
190°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	28	24	21	31
Modo de falha em película T, cozimento a 160°C	Coesi va	Coesi va	Coesi va	ND
Modo de falha em película T, cozimento a 170°C	Coesi va	Coesi va	Coesi va	Adesi va
Modo de falha em película T, cozimento a 190°C	Coesi va	Coesi va	Coesi va	Pelí cula fina

ND= Não determinado. Falha de película fina é uma falha coesiva principalmente próxima da linha de ligação entre o adesivo e o substrato.

5 Exemplos 7-9

Exemplos de adesivo estrutural 7-9 são preparados e testados da mesma maneira geral descrita para os Exemplos 1 e 2, exceto que o teste de película por impacto e o teste de película T são executados somente em amostras cozidas a 170°C por 30 minutos. Os componentes usados para preparar os Exemplos 7-9 estão indicados na Tabela 5. Os resultados estão indicados na Tabela 6.

Tabela 5

Componentes	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
KANEKA KANE ACE MX 156	15,0	15,0	15,0
Resina epóxi DER 330	21,2	21,2	21,2
STRUTKOL 3611	10,6	10,6	10,6
STRUTKOL 3604	10,0	10,0	10,0
RAM 965	16,7	16,7	16,7
CARDURA E10	1,1	1,1	1,1
Colorantes	0,3	0,3	0,3
Agente umectante	0,3	0,3	0,3
SYNQUEST SILANE A187	0,7	0,7	0,7
AMICURE CG-1200	4,4	4,4	4,4
EP796	0,7	0,7	0,7
Óxido de cálcio	0,5	0,5	0,5
DUALITE E065-135	0	2	0
DUALITE E136-040D	0	0	2
NYAD M400	2,2	2,2	2,2
Carbonato de cálcio	12,0	12,0	12,0
AEROSIL R805	3,3	3,3	3,3
AEROSIL R202	1,7	1,7	1,7

Tabela 6

Película de impacto	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
170°C de cozimento, teste a RT, N/mm	36	33	30
170°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	27	26	18
Modo de falha em película T, cozimento a 170°C	Adesiva	Coesiva	37% de coesiva

Exemplos 10 e 11

Exemplos de adesivo estrutural 10 e 11 são preparados e testados da mesma maneira geral descrita para os Exemplos 1 e 2, exceto que o teste de película por impacto e o teste de película T são executado em amostras cozidas a 160°C por 25 minutos, a 170°C por 40 minutos e a 190°C por 60 minutos. Os componentes usados para preparar os Exemplos 10 e 11 estão indicados na Tabela 7. Os resultados estão indicados na Tabela 8.

Tabela 7

Componentes	Partes em peso	
	Exemplo n°	
	10	11
KANEKA KANE ACE MX 156	12	14,7
Resina epóxi D.E.R. 330	23,0	0
Resina epóxi D.E.R. 331	0	19,2
STRUTKOL 3611	11,5	0
STRUTKOL 3604	10,9	20,3
RAM B	14,0	16,6
CARDURA E10	1,1	1,1
Colorantes	0,3	0,3
Agente umectante	0,3	0,3
SINQUEST SILANE A187	0,7	0,6
AMICURE CG-1200	3,1	4,3
EP796	0,8	0,7
DUALITE E065-135	0	1,5
Talco	0,8	0
NYAD M400	2,4	2,2
Carbonato de cálcio	8,0	7,9
AEROSIL R805	3,6	3,3
AEROSIL R202	1,8	1,6

Tabela 8

	Exemplo 10	Exemplo 11
Película de impacto		
160°C de cozimento, teste a RT, N/mm	30	31
160°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	27	29
190°C de cozimento, teste a RT, N/mm	39	35
190°C de cozimento, teste a -40°C, N/mm	36	29
Modo de falha em película T, cozimento a 170°C	Coesiva	Coesiva
Modo de falha em película T, cozimento a 190°C	Adesiva	Coesiva

REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo estrutural de um componente, caracterizado pelo fato de compreender: (A) uma ou mais resinas epóxi modificadas com borracha, nas quais pelo menos uma porção da borracha tem uma temperatura de transição vítrea de -40°C ou menor; e (B) um ou mais compostos bisfenol, o componente (B) poder pré-reagir com todo ou com uma porção do componente (A) para formar uma resina epóxi modificada com borracha aumentada, e o adesivo estrutural compreender ainda: (C) um endurecedor reativo que é um material elastomérico líquido ou de baixa temperatura de fusão tendo grupos isocianato, amino, hidroxila ou tiol capeados ou bloqueados; e (D) um ou mais agentes de cura de epóxi; e o adesivo estrutural ser curável numa temperatura de 80°C ou maior.
2. Adesivo estrutural, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o componente (B) poder pré-reagir com todo ou com uma porção do componente (A) para formar uma resina epóxi modificada com borracha aumentada e o adesivo estrutural conter de 5 a 30 por cento em peso do componente (A).
3. Adesivo estrutural, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de cerca de 5 a 25 partes em peso dos compostos bisfenol pré-reagirem com a resina epóxi modificada com borracha, por 100 partes em peso da borracha na dita resina epóxi modificada com borracha e conter pelo menos 8 por cento em peso do componente (C).
4. Método, caracterizado pelo fato de compreender aplicar o adesivo estrutural conforme definido por qualquer uma das reivindicações de 1 a 3 entre as superfícies de dois metais, e curar o adesivo estrutural para formar uma ligação adesiva entre os dois metais.