



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

(21) **PI0804499-6 A2**

(22) Data de Depósito: 19/02/2008  
(43) Data da Publicação: 30/08/2011  
(RPI 2121)



**(51) Int.Cl.:**

C08G 18/10

C08G 18/28

C09J 5/02

C09J 175/04

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE PRIMER DE LONGO TEMPO ABERTO MONOCOMPONENTE, MÉTODO PARA LIGAR UM PAINEL DE VIDRO À UMA ESTRUTURA DE VEÍCULO E ESTRUTURA LIGADA**

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2007 US 60/913,700

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

(72) Inventor(es): ARCANGELO BIGHETTI, DIRK SCHWOEPPE

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2008054273 de 19/02/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/134110 de 06/11/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE PRIMER DE LONGO TEMPO ABERTO MONOCOMPONENTE, MÉTODO PARA LIGAR UM PAINEL DE VIDRO A UMA ESTRUTURA DE VEÍCULO E ESTRUTURA LIGADA. A presente invenção refer-se a composições de primer monocomponentes de longo tempo aberto melhorados para ligar substratos, métodos e artigos feitos destes. As composições de primer incluem um ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo destes.



PI0804499-6

"COMPOSIÇÃO DE PRIMER DE LONGO TEMPO ABERTO MONOCOMPONENTE, MÉTODO PARA LIGAR UM PAINEL DE VIDRO A UMA ESTRUTURA DE VEÍCULO E ESTRUTURA LIGADA".

Campo da invenção

- 5 Esta invenção refere-se a um primer, e mais particularmente a um primer para ligar um ou mais vedantes a um substrato não poroso, tal como para ligar um painel de vidro a um veículo automotor.

Antecedentes da invenção

- 10 No campo de ligamento de vidro, há uma necessidade de um primer que possa ser usado sob uma gama de condições. Uma função desejada do primer é tratar a superfície do vidro para assegurar um ligamento tenaz entre o vidro e o vedante (p.ex., adesivo). Em uma aplicação, adesivo ou  
15 outro vedante será aplicado pouco depois do primer ter sido aplicado. Em outras aplicações, o adesivo ou outro vedante é aplicado após um período considerável de tempo ter-se passado. É importante em todas essas aplicações que o primer seja funcional ao tempo quando o adesivo ou  
20 vedante é aplicado. É comum se referir à vida funcional útil do primer como seu tempo aberto. Este geralmente se refere ao tempo entre a aplicação do primer e o tempo no qual um adesivo ou outro vedante não possa mais ser aplicado ao primer e usado otimamente para ligar. Isto é,  
25 para uma aplicação envolvendo a instalação de vidro em um veículo automotor, se o primer curar demasiadamente rápido e ficar intratável para trabalho adicional, então um instalador de janela não terá tempo suficiente para instalar e adequadamente posicionado o vidro dentro do  
30 quadro do veículo. Para os presentes propósitos de ligamento de vidros (particularmente em aplicações automotivas), um ligamento ótimo geralmente requer que o modo de falha do adesivo ou outro vedante ao primer seja predominantemente coesivo e, mais especificamente,  
35 substancialmente totalmente coesivo.

Exemplos da literatura referentes a materiais de primers neste campo incluem as publicações de pedidos de patente

U.S. n<sup>os</sup> US20010041782A1, 20030100676A1; patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.010.202, 4.874.805, 4.396.681, 4.367.313, 6.875.470; patente EP n<sup>o</sup> 1217049A1; publicação de pedidos de patente JP n<sup>os</sup> JP2003-336008, JP2003-128988, JP2002-309182 e  
5 JP2002-309163, todos os quais estão sendo expressamente incorporados aqui por referência. Primers bicomponentes poderão ser empregados e muitos são conhecidos por exibir tanto propriedades de longo tempo aberto quanto de curto tempo aberto. Entretanto, os primers bicomponentes  
10 geralmente requerem etapas adicionais de trabalho e manuseio.

A patente U.S. n<sup>o</sup> 6.133.398, incorporada por referência, descreve uma composição adesiva monocomponente incluindo um prepolímero de poliuretano, que poderá empregar um  
15 composto contendo pelo menos uma parcela de oxazolidina.

#### Sumário da invenção

A presente invenção é direcionada geralmente a uma composição de primer de longo tempo aberto monocomponente que compreende uma composição de primer base  
20 (preferivelmente dispersa ou dissolvida em um solvente volátil) incluindo (a) um prepolímero com funcionalidade isocianato ("prepolímero (a)") derivado do produto de reação de um poliisocianato alifático e um poliol, e que é parcialmente reagido com um grupo amino de um  
25 aminossilano secundário, sendo que o aminossilano inclui dois ou três grupos metóxi ligados a silício, dois ou três grupos etóxi ligados a silício, ou uma combinação destes; (b) um prepolímero com funcionalidade isocianato ("prepolímero (b)") com um teor de isocianato maior que  
30 cerca de 1%, que seja o produto de reação de um poliisocianato aromático e um poliol de  $M_n > 300$  (p.ex., um produto de reação de um diisocianato aromático e um poliéter triol); e um ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo deste, sendo que o  
35 primer exibe um tempo aberto de pelo menos cerca de 1 semana, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1 mês, e ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 3 meses ou

mais.

A composição de primer poderá também incluir um ou uma combinação dentre (1) um primeiro aduto de (i) um isocianato alifático e (ii) um mercaptossilano, um amino-silano (p.ex., um aminossilano secundário) ou ambos (p.ex., particularmente um silano tendo dois ou três desses grupos metóxi e/ou etóxi ligados ao átomo de Si); ou (2) um promotor de adesão, tal como um incluindo um segundo aduto de (i) um poliisocianato aromático e (ii) um mercaptossilano, um amino-silano (p.ex., um aminossilano secundário) ou ambos (p.ex., particularmente um silano tendo dois ou três desses grupos metóxi e/ou etóxi ligados ao átomo de Si). Por exemplo, para uso no promotor de adesão, um possível poliisocianato aromático inclui um tiofosfato, um fosfato, uma parcela tiofosfano, ou qualquer combinação destes. Especificamente, poderá ser um tiofosfato de tris(isocianatofenila).

As composições poderão adicionalmente incluir um corante ou um pigmento (p.ex., negro-de-fumo). Os ingredientes são dispersados e/ou dissolvidos em um solvente adequado, e opcionalmente poderão incluir um catalisador adequado. O ingrediente incluindo um anel de oxazolidina, ou derivado ou análogo deste, inclui uma bisoxazolidina e está presente em uma quantidade de cerca de 2 a cerca de 8% p/p da composição global. Por exemplo, ele poderá incluir um ácido carbâmico, 1,6-hexanodiil bis-, bis-(2-(2-(1-metiletil)-3-oxazolidinil)etil) éster, e estará presente em uma quantidade de cerca de 4 a cerca de 6% em peso da composição global.

É possível que a composição venha a empregar o segundo aduto em uma quantidade variando de cerca de 0 a cerca de 20% em peso da composição global, tal como de cerca de 2 a cerca de 10% em peso da composição global, ou ainda mais especificamente de cerca de 4 a cerca de 8% em peso da composição global. A composição poderá adicionalmente incluir uma ou qualquer combinação de um formador de película de (met)acrílico em uma quantidade de menos que

cerca de 10% em peso da composição global; uma carga; um estabilizante tal como malonato de dietila; ou um ácido tal como ácido fosfórico.

A invenção também contempla métodos para usar a  
5 composição aqui, que inclui as etapas de aplicar as composições de primer a um primeiro substrato; aguardar pelo menos cerca de 20 segundos, 1 minuto, 3 minutos ou mais; aplicar um adesivo sobre a composição de primer e ligar um segundo substrato ao adesivo. Por exemplo, um  
10 método para ligar um painel de vidro a uma estrutura de veículo, poderá incluir as etapas de (a) aplicar o primer aqui substancialmente ao longo da periferia de um lado de um painel de vidro; (b) sobrepor à composição de primer um filete de um adesivo; e (c) instalar o painel de vidro  
15 contatando o adesivo com uma estrutura de veículo definindo uma abertura para receber o painel de vidro. As etapas (a) e (b) poderão ser separadas por um período mais longo que 20 segundos e mais curto que 3 meses à temperatura ambiente; por um período mais longo que 1 dia  
20 à temperatura ambiente ou ainda durante um período mais longo que uma semana ou ainda um mês à temperatura ambiente. A invenção também contempla estruturas ligadas resultantes das outras estruturas que incluem primers descritos aqui.

#### 25 Descrição detalhada da invenção

Salvo afirmação em contrário (p.ex., como uma razão em peso), conforme usado aqui, todas as partes em peso são baseadas em 100 partes em peso da composição descrita. No caso da composição resultante, isto significa que os  
30 pesos são baseados em 100 partes em peso da composição global resultante. Será apreciado que concentrados ou diluições das quantidades reveladas aqui também poderão ser empregados. Em geral, as proporções relativas dos ingredientes revelados aqui permanecerão as mesmas. Daí,  
35 por exemplo, caso os ensinamentos requeiram 30 partes em peso de Compostos A e 10 partes de Componente B, aquele entendido no assunto reconhecerá que tais ensinamentos

também constituem um ensinamento do uso do Componente A e o Componente B em uma razão em peso de 3:1.

Em um aspecto, a presente invenção está direcionada a uma composição de primer base incluindo (a) um prepolímero com  
5 funcionalidade isocianato ("prepolímero (a)") derivado da reação de um poliisocianato alifático e um poliol, e que esteja pelo menos parcialmente reagido com um grupo amino secundário de um aminossilano secundário, sendo que o aminossilano inclui dois ou três grupos metóxi ligados a  
10 silício, dois ou três grupos etóxi ligados a silício, ou uma combinação destes; (b) um prepolímero com funcionalidade isocianato ("prepolímero (b)") com um teor de isocianato maior que cerca de 1% e (c) pelo menos um solvente para (a) e (b); e um ingrediente incluindo um  
15 anel de oxazolidina ou derivado ou análogo desta.

Em um outro aspecto, a presente invenção provê uma composição de primer de longo tempo aberto monocomponente melhorada que inclui uma composição de primer base em combinação com: um ingrediente tendo um ingrediente  
20 incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo deste; um primeiro aduto de (i) um isocianato alifático e (ii) um mercaptossilano, um amino-silano (p.ex., um aminossilano secundário) ou ambos (p.ex., particularmente um silano tendo dois ou três desses grupos metóxi e/ou  
25 etóxi ligados ao átomo de Si); e um promotor de adesão, incluindo um segundo aduto de (i) um poliisocianato aromático e (ii) um mercaptossilano, um amino-silano (p.ex., um aminossilano secundário) ou ambos (p.ex., particularmente um silano tendo dois ou três desses  
30 grupos metóxi e/ou etóxi ligados ao átomo de Si). A composição desejavelmente inclui ainda um corante ou pigmento (por exemplo, negro-de-fumo) e um solvente. Em uma abordagem a combinação de materiais acima é empregada em uma composição de primer base que inclui pelo menos um  
35 prepolímero de isocianato que inclui um silício (p.ex., ele é pelo menos parcialmente sililado, com um silano com funcionalidade amina).

O ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo deste da presente invenção poderá ser qualquer ingrediente adequado e desejavelmente poderá ser um que se hidrolise por exposição à umidade para dar

5 funcionalidades hidroxila e amina reativas para reagir com isocianatos presentes. Em uma ilustração específica, ele inclui uma bisoxazolidina. Entretanto, é possível que ele inclua uma isoxazolidina. Ademais, derivados ou análogos de oxazolidinas poderão ser empregados, tais com

10 aquele incluindo uma parcela oxazolidinona, parcela oxazolidinadiona, ou uma combinação destas. Em um aspecto particular da presente invenção, um azol preferido será baseado em uma bisoxazolidina, tendo funcionalidade de pelo menos 2, e mais especificamente uma funcionalidade

15 de 4. Desejavelmente, o ingrediente terá um ponto de fulgor maior que cerca de 50°C, p.ex., cerca de 60 ou até 75°C ou superior, e poderá adicionalmente ter um peso equivalente de NH/OH de cerca de 80 ou superior. Por exemplo, é possível que o ingrediente seja um poliamino

20 álcool alifático baseado em uma uretano bisoxazolidina. Um composto contendo oxazolidona ilustrativo é ácido carbâmico, 1,6-hexanodiil bis-, bis-(2-(2-(1-metiletil)-3-oxazolidinil)etil) éster. Exemplos de ingredientes comercialmente disponíveis úteis aqui incluem Incozol 4

25 ou Incozol LV, comercialmente disponíveis da Industrial Copolymers Ltd., ou Hardener OZ, comercialmente disponível da Bayer MaterialScience. O ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo desta geralmente estará presente em uma quantidade

30 variando de cerca de 1 a cerca de 10% em peso da composição total, mais particularmente cerca de 2 a cerca de 8% em peso da composição total. Opcionalmente, o ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo desta é provido como uma partícula ou gotícula

35 revestida ou encapsulada, p.ex., de acordo com os ensinamentos da patente U.S. nº 6.133.398 (incorporada por referência).

O prepolímero com funcionalidade isocianato (b) com um teor de isocianato maior que cerca de 1% geralmente é o produto de reação de um poliol tendo uma funcionalidade de mais que cerca de 2 e um peso molecular ( $M_n$ ) maior que  
5 cerca de 300 e um isocianato, e mais preferivelmente um poliisocianato aromático. Em um aspecto específico, o isocianato preferido será um diisocianato, tal como um diisocianato tendo uma funcionalidade de pelo menos 2 (p.ex., trifuncional). Por exemplo, o diisocianato poderá  
10 ser um diisocianato aromático, tal como um selecionado dentre TDI e MDI, ou uma combinação destes, tal como um que inclua aproximadamente 97% de diisocianato de 4,4'-difenilmetano e 3% de diisocianato de 2,4'-difenilmetano. Um exemplo comercialmente disponível de um tal isocianato  
15 é o MDI Isonate® M125, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company.

Apesar de outros polióis poderem ser selecionados, um particularmente preferido será um triol, e particularmente um tendo um número de hidroxila de pelo  
20 menos 200. um exemplo de um tal poliol está comercialmente disponível da The Dow Chemical Company, sob a designação VORANOL<sup>MR</sup> CP260.

O primeiro aduto será tipicamente um produto de reação de (I) um isocianato alifático e (II) um mercaptossilano, um  
25 amino-silano (p.ex., um aminossilano secundário) ou ambos (p.ex., particularmente um silano tendo dois ou mais grupos metóxi e/ou etóxi ligados ao átomo de Si). Um diisocianato preferido específico é um isocianato alifático, e particularmente um poliisocianato alifático  
30 trifuncional, tal como baseado em um diisocianato de hexametileno (HDI) (um exemplo do qual está comercialmente disponível sob a designação comercial Desmodur® N100 da Bayer MaterialScience). Apesar de outros mercaptossilanos poderem ser selecionados, um  
35 particularmente preferido será um mercaptopropil trimetoxissilano (p.ex., um tal como comercialmente disponível como Dynasilan<sup>MR</sup> MTMO da Degussa ou como



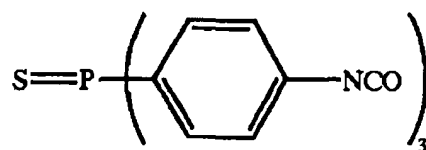
Silquest<sup>MR</sup>A-189 da General Electric. O peso molecular do mercaptossilano é desejavelmente de menos que cerca de 2000, mais especificamente de menos que cerca de 900, e ainda mais preferivelmente de menos que cerca de 500  
5 (p.ex., cerca de 200 ou até cerca de 80). O terceiro prepolímero, caso presente, estará geralmente presente em uma quantidade variando de cerca de 0 a cerca de 20% em peso da composição total, mais particularmente cerca de 1 a cerca de 10% em peso da composição total, e ainda mais  
10 particularmente cerca de 2 a cerca de 4% em peso da composição total.

O segundo aduto funciona tipicamente como um promotor de adesão, que geralmente é um produto de reação de um silano organofuncional e um isocianato. Mais  
15 especificamente, conforme será explicado, o promotor de adesão faz uso de um promotor de adesão que inclui pelo menos um poli-isocianato aromático que, mais particularmente, inclui fósforo.

Em uma concretização, um ingrediente do segundo aduto  
20 poderá incluir um amino-silano e, mais particularmente, um amino-silano secundário. Um silano atraente inclui pelo menos dois grupos silila, com três grupos metóxi ligados a cada um dos grupos silano um grupo amino secundário impedido ou qualquer combinação destes. Um  
25 exemplo de tal amino-silano comercialmente disponível é a bis-(trimetoxissililpropil)-amina, tal como Silquest A-1170, da GE Advanced Materials-Silicones. Informações adicionais sobre materiais de silano adequados para uso aqui são encontradas na patente U.S. nº 4.374.237, aqui  
30 incorporada por referência. Outros exemplos de silanos incluem, sem limitação (individualmente ou em combinação com bis-(trimetoxissililpropil)-amina), inclui silanos tendo uma funcionalidade hidróxi, uma funcional mercapto, ou ambas, tal como 3-aminopropiltrimetiloxissilano, 3-aminopropiltri-etiloxissilano, 3-aminopropil-trimetoxi-etoxietoxissilano, 3-aminopropil-metil-dietoxietoxissilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-butil-3-

aminopropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltriethoxissilano, 3-mercaptopropil-metil-dimetoxissilano, (N-ciclohexilaminometil)metildi-ethoxissilano, (N-ciclohexilaminometil)metiltriethoxissilano, (N-fenilaminometil)metildimetoxissilano, (N-fenilaminometil)metiltrimetoxissilano, N-etil-aminoisobutiltrimetoxissilano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxissilano, ou qualquer combinação destes.

O segundo aduto também inclui como um dos seus ingredientes um isocianato aromático, e particularmente um isocianato trifuncional. Em uma concretização particularmente preferida, ele inclui pelo menos um isocianato incluindo fósforo. Um exemplo de um tal isocianato é descrito geralmente na patente U.S. nº 6.974.500, aqui incorporada por referência, e sendo representada pela seguinte fórmula 1:



Fórmula 1

Um possível isocianato é o tris(p-isocianato)tiofosfano. Um isocianato particularmente preferido é um tiofosfato com um grupo isocianato tal como uma solução de tiofosfato de tris(p-isocianato-fenila) em acetato de etila vendido sob a designação comercial DESMODUR RFE e comercialmente disponível da Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa. Outros exemplos de isocianatos possíveis (que poderão ser empregados individualmente ou em combinação com tiofosfato de tris(p-isocianato-fenila) incluem isocianatos trifuncionais, que poderão ser aromáticos ou alifáticos (p.ex., um poliisocianato alifático baseado em HDI, e possivelmente tendo um teor de isocianato de cerca de 15 a cerca de 25 por cento). Exemplos de isocianatos trifuncionais adequados incluem aqueles comercialmente disponíveis sob as designações Desmodur N 100, Desmodur N 3300, ou Tolonate HDT.

Em geral, o segundo aduto é preparado misturando silano com o isocianato, particularmente em uma quantidade de cerca de 1 mol de isocianato para cerca de 1 a cerca de 3 moles de silano (p.ex., amino-silano, mercapto silano, ou combinação destes), e mais especificamente cerca de um mol de isocianato com cerca de 2,3 moles de silano (p.ex., amino-silano, mercapto silano, ou combinação destes).

Uma abordagem particular para fazer o segundo aduto é pelo menos parcialmente reagir um poliisocianato aromático tendo uma funcionalidade maior que cerca de 2 com um silano (p.ex., amino-silano (tal como um silano com funcionalidade de amino secundário), mercapto silano, ou combinação destes sendo que o silano inclui uma pluralidade de grupos alcóxi ligados a silício, dois ou três grupos etóxi ligados a silício, uma combinação destes ou semelhantes).

Em geral, as presentes composições são baseadas na combinação dos ingredientes com um primer base que inclui pelo menos um primeiro prepolímero (a) derivado da reação de pelo menos um poliisocianato e pelo menos um poliol, e particularmente um que terá um conteúdo de isocianato livre. Em um aspecto mais particular, o primer base inclui um prepolímero com funcionalidade isocianato derivado da reação de um poliisocianato alifático e um poliol. Em uma concretização altamente específica, o primer base inclui um prepolímero com funcionalidade isocianato derivado da reação de um poliisocianato alifático e um poliol, e é pelo menos parcialmente reagido com um grupo amino de um silano e, particularmente, um aminossilano (p.ex., um aminossilano secundário), sendo que o aminossilano inclui uma pluralidade de grupos alcóxi ligados a silício (p.ex., dois ou três grupos metóxi ligados a silício, dois ou três grupos etóxi ligados a silício, uma combinação destes ou semelhantes); e um segundo prepolímero (b), descrito aqui, e preferivelmente com pelo menos um

solvente para os dois prepolímeros. Um exemplo de primers comercialmente disponíveis que poderão ser empregados de acordo com o presente ensinamento inclui, sem limitação, Betaprime<sup>MR</sup> 5500.

- 5 Sem pretender-se ligar a nenhuma teoria, acredita-se que as presentes composições empregam vantajosamente uma estrutura molecular particular pela qual pelo menos uma porção da molécula inclui silício (p.ex., é silanada), e uma porção da molécula inclui uma funcionalidade, tal  
10 como uma funcionalidade isocianato, que seja capaz de ligar-se a um primer base tal como através de um reticulado molecular do primer base e da combinação de um prepolímero de isocianato alifático com um prepolímero de isocianato aromático. Tais prepolímeros poderão fazer  
15 parte de uma composição de primer base.

Os isocianatos úteis aqui poderão ser selecionados dentre diisocianatos, triisocianatos, ou qualquer combinação destes. Isocianatos adequados poderão incluir um isocianato alifático, cicloalifático, aralifático,  
20 heterocíclico, isocianato aromático, ou qualquer combinação destes. Exemplos particulares poderão incluir um isocianato selecionado dentre diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato de metileno difenila (MDI) ou qualquer  
25 combinação destes, e ainda mais particularmente um selecionado dentre diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato de metileno difenila (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), ou qualquer combinação destes. Conforme notado, derivados poliméricos de  
30 qualquer dos isocianatos aqui também são contemplados.

Preferivelmente, os poliisocianatos usados têm uma funcionalidade média de isocianato de pelo menos 2,0 e um peso equivalente de pelo menos cerca de 80. Preferivelmente, a funcionalidade isocianato do  
35 poliisocianato é de pelo menos 2,0, mais preferivelmente pelo menos cerca de 2,2, e o mais preferivelmente pelo menos cerca de 2,4; e é preferivelmente não maior que

cerca de 4,0, mais preferivelmente não maior que cerca de 3,5, e o mais preferivelmente não maior que cerca de 3,0. Uma funcionalidade mais alta também poderá ser usada, mas poderá causar excessiva reticulação, e o resultado é um

5 adesivo demasiadamente viscoso para fácil manuseio e aplicação, e poderá causar que o primer curado seja demasiadamente quebradiço. Preferivelmente, o peso equivalente do poliisocianato é de pelo menos cerca de 100, mais preferivelmente pelo menos cerca de 110, e o

10 mais preferivelmente pelo menos cerca de 120; e é preferivelmente não maior que cerca de 300, mais preferivelmente não maior que cerca de 250, e o mais preferivelmente não maior que cerca de 200.

Compostos reativos com isocianato exemplificativos

15 poderão ser um composto orgânico tendo pelo menos duas parcelas reativas com isocianato, tais como um composto contendo uma parcelas hidrogênio ativo ou um composto iminofuncional. Para os propósitos desta invenção, uma parcela contendo "hidrogênio ativo" refere-se a uma

20 parcela contendo um átomo de hidrogênio que, devido à sua posição na molécula, exibe atividade significativa de acordo com o teste de Zerewitnoff descrito por Wohler no Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, pág. 3181 (1927). Ilustrativos de tais parcelas hidrogênio

25 ativo são -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CONH<sub>2</sub>, -SH, e -CONH-. Compostos contendo hidrogênio ativo preferidos incluem polióis, poliaminas, polimercaptanas, e poliácidos.

Polióis adequados poderão incluir, por exemplo, poliéter polióis, poliéster polióis, poli(carbonato de

30 alquilenos)polióis, politioéteres contendo hidroxila, polióis poliméricos, e misturas destes. Poliéter polióis poderão incluir, por exemplo, um ou mais dióis, trióis ou tetrióis baseados em polioxietileno, polioxipropileno, polioxibutileno, e/ou politetrametileno éter. Em geral,

35 poliéter polióis são preparados polimerizando óxidos de alquilenos na presença de um composto iniciador contendo hidrogênio ativo. Mais preferido, entretanto, são polióis

capeados com óxido de alquilenos.

Preferivelmente, o composto reativo com isocianato tem uma funcionalidade de pelo menos cerca de 1,5, mais preferivelmente pelo menos cerca de 1,8, e o mais preferivelmente pelo menos cerca de 2,0; e é preferivelmente não maior que cerca de 4,0, mais preferivelmente não maior que cerca de 3,5, e o mais preferivelmente não maior que cerca de 3,0.

Preferivelmente, o peso equivalente do composto reativo com isocianato é de pelo menos cerca de 200, mais preferivelmente pelo menos cerca de 500, e é mais preferivelmente pelo menos cerca de 1.000; e é preferivelmente não maior que cerca de 5.000, mais preferivelmente não maior que cerca de 3.000, e o mais preferivelmente não maior que cerca de 2.500. Um exemplo particular emprega um composto reativo com isocianato poliol que tem um peso equivalente de cerca de 100 a cerca de 1500, e mais especificamente cerca de 300 a cerca de 1000.

O isocianato e o composto reativo com isocianato poderão ser reagidos na presença de um catalisador adequado. Catalisadores para uso aqui poderão incluir, por exemplo, um complexo metálico, tal como um composto estanoso ou estânico. Exemplos incluem um sal estanoso de ácido carboxílico (p.ex., octoato estanoso, oleato estanoso, acetato estanoso, e laurato estanoso), um óxido de trialquilestanho, um dicarboxilato de dialquilestanho (por exemplo, dilaurato de dibutil estanho, diacetato de dibutilestanho, diacetato de dietilestanho, e diacetato de dihexilestanho), um dihaletto de dialquilestanho, ou um óxido de dialquilestanho, tal como óxido de di-2-etilhexilestanho, ou dióxido de dioctilestanho, uma amina terciária, ou um mercapteto. Outros catalisadores também poderão ser usados. Por exemplo, catalisadores de amina terciária incluem trialquilaminas (p.ex., trimetilamina, trietilamina), aminas heterocíclicas, tais como N-alquilmorfolinas (p.ex., N-metilmorfolina, N-

etilmorfolina, dimetilaminodietil éter, etc.), 1,4-diimetilpiperazina, trietilenodiamina, etc. Poliaminas alifáticas, tais como N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina também poderão ser usadas como catalisadores. Um catalisador altamente preferido inclui um composto de dibutilestanho e, mais especificamente, inclui ou consiste essencialmente de dilaurato de dibutilestanho. Em uma concretização particular, entretanto, o catalisador empregado será um ou mais catalisadores selecionados dentre sais metálicos, tais como carboxilatos de estanho, titanatos de organosilício, titanatos de alquila, carboxilatos de bismuto, ou um éter, tal como dimorfolinodietil éter (DMDEE), ou dimorfolinodietil éteres substituídos com alquila. Dentre catalisadores preferidos estão dimorfolinodietil éter e (di-(2-(3,5-dimetilmorfolino)etil) éter. Tais catalisadores, quando empregados (individualmente ou em combinação) são preferivelmente empregados em uma quantidade de até cerca de 1% em peso da composição total, mais especificamente menos que cerca de 0,8% do peso da composição total (p.ex., cerca de 0,1 a cerca de 0,8% e, mais particularmente, cerca de 0,3 a cerca de 0,5%. Em um aspecto da invenção, o catalisador empregado estará isento de qualquer bismuto.

O isocianato e o composto reativo com isocianato poderão ser reagidos também na presença de um silano adequado, (p.ex., um aminossilano) para introduzir silício no primer base.

As composições resultantes aqui poderão incluir um ou mais outros ingredientes, tais como um solvente, um estabilizante, um formador de película, um corante ou pigmento (p.ex., negro-de-fumo, p.ex., Raven 420), uma carga; um protetor contra UV, ou qualquer combinação destes.

O componente solvente da composição de primer é volátil e é preferivelmente um solvente que dissolverá a resina a uma temperatura na faixa desde cerca de -10°C até cerca

de 10°C, mais preferivelmente desde cerca de 0°C até cerca de 40°C. O solvente é preferivelmente anidro, de maneira a auxiliar em evitar que os grupos isocianato reajam prematuramente com água. Exemplos de tais solventes incluem xileno, etilbenzeno, tolueno, acetato de etila, acetato de propila, acetato de butila, butanol, propanol, isopropanol, etanol, acetona, metil etil cetona, butoxila, 2-butoxietanol, acetato de 3-metoxibutila, NMP, n-heptano, petróleo, ou qualquer combinação destes, e é preferivelmente butoxilas, metil etil cetona, acetato de etila, ou uma mistura destes. O solvente poderá compreender o saldo de quaisquer das composições resultantes ou intermediárias e é preferivelmente usado em uma quantidade de pelo menos cerca de 40 por cento, mais preferivelmente pelo menos cerca de 50 por cento, e o mais preferivelmente pelo menos cerca de 60 por cento; e é preferivelmente não maior que cerca de 90 por cento, mais preferivelmente não maior que cerca de 85 por cento, e o mais preferivelmente não maior que cerca de 80 por cento, com base no peso da composição de primer total.

Em uma concretização, é adicionalmente contemplado que possa ser empregada uma resina formadora de película (met)acrílica. Resinas formadoras de película adequadas incluem resinas de poli(acrilato), resinas epóxi, resinas de poliéster (polímeros de um ácido carboxílico e um glicol), copolímeros de poliéster, resinas de poli(cloreto de vinila), borracha clorada, copolímeros de etileno acetato de vinila, copolímeros de poli(acrilato), ou qualquer combinação destes. A resina formadora de película é preferivelmente solúvel em qualquer solvente usado na composição. Em uma concretização preferida, a resina formadora de película preferivelmente tem um peso molecular de mais que cerca de 3.000 e mais preferivelmente de mais que cerca de 5.000. A resina formadora de película preferivelmente tem um peso molecular de menos que 50.000 e mais preferivelmente de



menos que cerca de 30.000. Uma resina formadora de película específica é uma resina de poli(met)acrilato. Um exemplo de uma resina formadora de película preferida particular é um copolímero acrílico com um peso equivalente de hidroxila de cerca de 2.000, comercialmente disponível em solução da Rohm and Haas Company como Paraloyd<sup>MR</sup> B48N. A resina formadora de película poderá estar presente em qualquer quantidade adequada. Por exemplo, ela poderá estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1 parte em peso, cerca de 1 parte em peso ou até cerca de 5 partes em peso, ou mais, com base no peso da composição de primer. Caso empregada, a concentração da resina formadora de película é preferivelmente de menos que cerca de 10 partes em peso da composição total, e mais preferivelmente menos que cerca de 5 partes em peso da composição total, e o mais preferivelmente menos cerca de 5 partes em peso da composição total, e ainda mais preferivelmente menos que cerca de 2 parte em peso (p.ex., até cerca de 0,5 parte em peso) da composição total.

Cargas comumente usadas em polímeros e primers de poliuretano poderão ser usadas nas composições desta invenção. Cargas adequadas poderão ser selecionadas dentre dióxido de titânio, carbonato de cálcio, sílica superficialmente tratada, mica, sílica pirogênica, talco, ou qualquer combinação destes. Caso empregada, a concentração da carga é geralmente de menos cerca de 40% em peso da composição total e, mais especificamente, de cerca de 5 a cerca de 20% em peso da composição total, p.ex., cerca de 7 a cerca de 15% em peso da composição total.

Outros ingredientes também poderão ser empregados, tais como (sem limitação), um catalisador, um iniciador, um agente de cura, um estabilizante de luz, um retardante de chamas, um plastificante, um tixotrópico, ou qualquer combinação destes. Ilustrações de aditivos são encontradas, sem limitação, na patente U.S. nº 6.133.398

(incorporada por referência).

Uma composição preferida particular inclui a composição de primer base, e o ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo desta, e  
5 adicionalmente poderá especificamente incluir um estabilizante (p.ex., malonato de dietila), um ácido (p.ex., ácido fosfórico), ou ambos.

Para fins ilustrativos, as concentrações dos ingredientes aqui são adicionalmente descritos. Por exemplo, o primer  
10 base poderá estar presente em uma quantidade de cerca de 20 a cerca de 90 por cento em peso e mais especificamente cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso (p.ex., cerca de 40 a cerca de 45 por cento em peso). O primeiro aduto, caso presente, estará presente em uma quantidade de até  
15 cerca de 20 por cento em peso, e mais especificamente até cerca de 10 por cento em peso (p.ex., cerca de 2 a cerca de 4 por cento em peso). O segundo aduto, caso presente, estará presente em uma quantidade de até cerca de 20 por cento em peso, e mais especificamente cerca de 2 a cerca  
20 de 10 por cento em peso (p.ex., cerca de 4 a cerca de 6 por cento em peso). O prepolímero com funcionalidade isocianato com um teor de isocianato maior que cerca de 1%, caso presente, estará presente em uma quantidade de até cerca de 50 por cento em peso, e mais especificamente  
25 cerca de 5 a cerca de 30 por cento em peso (p.ex., cerca de 15 a cerca de 20 por cento em peso). Uma composição específica poderá também incluir um catalisador (p.ex., DMEE) em uma quantidade de até cerca de 0,8 por cento em peso, mais especificamente cerca de 0,1 a cerca de 0,5  
30 por cento em peso, e ainda mais especificamente cerca de 0,13 a cerca de 0,3 por cento em peso. Para uma aplicação na qual um pigmento ou corante (p.ex., negro-de-fumo) seja empregado, este poderá ser empregado em uma quantidade de até cerca de 40 por cento em peso, mais  
35 especificamente, cerca de 5 a cerca de 20 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente cerca de 7 a cerca de 15 por cento em peso. A composição também poderá incluir

cerca de 0,1 a cerca de 0,5 por cento em peso de malonato de dietila (p.ex., cerca de 0,25%) e cerca de 0,01 a cerca de 0,05 por cento em peso de ácido fosfórico (p.ex., cerca de 0,03 por cento em peso).

5 Aquele entendido no assunto estará familiarizado com a maneira de preparar os ingredientes aqui. Vide, geralmente, a patente U.S. nº 6.133.398 (incorporada por referência). Em geral, as composições e seus respectivos ingredientes produtos de reação poderão ser preparados  
10 por qualquer método adequado, tal como por polimerização em massa e polimerização em solução. As etapas de reação, e também preferivelmente a etapa ou etapas de misturar todos os componentes com um ou mais ingredientes aqui são realizadas sob condições anidras, preferivelmente sob uma  
15 atmosfera inerte, tal como uma manta de nitrogênio, para auxiliar a evitar a reticulação dos grupos isocianato pela umidade atmosférica.

As composições de primer aqui poderão ser empregadas em qualquer uma de um número de aplicações. Uma abordagem  
20 particular é aplicar a composição de primer (p.ex., como uma composição de uma parte), usando procedimentos divulgados na técnica, a um substrato para uso em um pára-brisa, uma lanterna traseira, uma janela lateral, um teto solar de um veículo automotor, uma janela  
25 arquitetônica, uma clarabóia, uma escotilha, um quadro de porta, um estojo expositor, uma lente, dentre outros. Outra aplicação útil é para imprimir etiquetas, embalagens, recipientes (p.ex., garrafas de bebidas), dentre outros. Uma aplicação preferida é o uso das  
30 composições de primer aqui para fazer conjuntos de painéis substancialmente transparentes. Os conjuntos aqui poderão ser adaptados para montagem temporária ou permanente a uma estrutura. Os conjuntos poderão ser adaptados para abertura, fechamento, ou de outro modo  
35 para translação, p.ex., por deslizamento, por articulação, por pivotamento, por dobramento, ou qualquer combinação destes. Os conjuntos assim poderão

ser empregados em um ou mais aplicações tais como lanternas traseiras, janelas laterais, tetos solares automotivos, janelas arquitetônicas, clarabóias, escotilhas, quadros de portas, estojos expositores, dentre outros. As composições e métodos aqui também são particularmente úteis quando empregados em combinação com sistemas adesivos pré-aplicados.

Tipicamente, os substratos serão substancialmente planos ou conformados, p.ex., definindo superfícies curvas. Os substratos serão geralmente painéis que são transparentes através de pelo menos uma superfície, e particularmente através de ambas as superfícies confrontantes, ao longo de pelo menos 25% da área da superfície e, mais especificamente, pelo menos uma parte predominante (p.ex., pelo menos cerca de 60%, 75% ou até 90% da área da superfície). Os substratos aqui geralmente serão feitos de um material substancialmente amorfo, e particularmente uma cerâmica amorfa (tal como vidro), um plástico, ou uma combinação destes. Sem limitação, exemplos de materiais de substrato adequados incluem poli(met)acrilatos, policarbonatos, vinilas (p.ex., poli(cloretos de vinila), poliésteres ([.ex., poliésteres orientados), poliimidas, poliolefinas, poliamidas, vidro, quaisquer combinações destes (p.ex., vidros laminados), ou semelhantes. Em um exemplo particular, os substratos incluem ou até consistem essencialmente de um material selecionado dentre vidro, poli(met)acrilatos, policarbonatos ou quaisquer combinações destes. Substratos poderão ter uma camada laminada, uma tintura ou qualquer combinação destes. Substratos também poderão ser um plástico moldado por injeção de reação. Conjuntos que incluem peças moldadas por injeção de reação encapsulando um painel, tal como um painel substancialmente transparente, poderão ser ligados de acordo com os ensinamentos aqui. Um exemplo de uma possível abordagem para a manufatura de painéis encapsulados é divulgado no pedido de patente U.S. nº de

série 60/870.643 (intitulado "ENCAPSULATED PANEL ASSEMBLIES AND METHODS FOR MAKING SAME", incorporado por referência). As composições aqui também poderão ser empregadas para ligar uma superfície de um conjunto de gaxeta de travamento ("pinchweld").

Apesar de algumas aplicações requererem o revestimento de substancialmente toda uma superfície de um substrato com a composição de revestimento aqui, geralmente as composições de revestimento serão aplicadas aos substratos seletivamente, de acordo com um padrão predeterminado (p.ex., substancialmente ao longo de uma porção de borda do substrato, ao redor da periferia do substrato, dentre outros). Por exemplo, uma abordagem é aplicar o revestimento da borda do substrato para dentro em direção à porção central em uma largura de cerca de 2, 5, 8 ou mesmo 12 cm ou mais. Também é possível que a composição de revestimento possa ser aplicada para definir uma ou mais linhas, curvas, pontos, ou outras configurações geométricas compreendendo segmentos de largura, altura, comprimento ou outras dimensões constantes ou variáveis.

Qualquer um de uma variedade de padrões divulgados na técnica poderá ser aplicado. A composição de primer poderá ser aplicada a um substrato (p.ex., vidro, ou plástico revestido) usando qualquer meio divulgado na técnica, tal como usando um pincel, rolo, aspersão sobre a superfície, impressão por jato de tinta, impressão serigráfica, e semelhantes. Ela poderá ser aplicada usando dispositivos robóticos divulgados na técnica (p.ex., um tendo pelo menos 2 eixos geométricos de movimentação). Após a aplicação da composição de primer à superfície do substrato, esta é exposta a condições de polimerização.

Os substratos aqui tipicamente incluirão pelo menos uma superfície sobre a qual a composição é aplicada. A superfície poderá opcionalmente ser tratada melhorando a força de ligamento do revestimento ao substrato. P.ex.,

por um primer, uma aspersão com chama, um tratamento por corona, um tratamento por plasma, ou algum outro tratamento superficial. Conseqüentemente, quando aplicada, a composição de revestimento está em contato íntimo direto com o substrato, e particularmente na substancial ausência de qualquer camada de interface intermediária. Evidentemente que, após aplicar a composição ao substrato, também será possível aplicar, sobre um ou ambos entre a composição e o substrato, uma camada adicional (p.ex., um silicone, um acrílico, um poliuretano, ou outro, para realizar uma sobre-camada protetora). Também é possível que a composição de revestimento aqui possa ser empregada sobre, sob e/ou adjacente a uma frita inorgânica ou orgânica (p.ex., uma frita do tipo ensinado no pedido de patente co-pendente U.S. nº de série 11/472.119 depositado em 20 de junho de 2006 (prioridade do 60/692.318, depositado em 20 de junho de 2005)), de Baikerikar et al. (incorporado por referência).

Quando aplicadas, as composições aqui geralmente terão uma espessura de até cerca de 250 micra ou superior. Mais comumente, elas terão menos que 150 micra, menos que menos que cerca de 100 micra ou mesmo menos que cerca de 50 micra (p.ex., cerca de 10 a cerca de 30 micra ou menor).

Exemplos de adesivos ou vedantes adequados para uso em combinação com as composições de primer da presente invenção incluem, sem limitação composições de uretano monocomponentes ou multicomponentes que, por sua vez, poderão ser curáveis por umidade. Particularmente, uretanos preferidos são baseados em MDI, HMDI ou uma combinação destes. Exemplos de adesivos incluem, sem limitação, aqueles comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company sob a designação BETASEAL<sup>MR</sup>, tais como um ou mais dos tipos nºs 1759, 1841, 1843, 1965, 2002, ou 2002 LVRP. Outros exemplos comerciais adequados incluem, sem limitação, aqueles comercialmente disponíveis da The

Dow Chemical Company sob a designação BETASEAL<sup>MR</sup> (p.ex., tipos 15-625, 15-685, 15-845, ou semelhantes).

A invenção também contempla kits que incluem uma composição adesiva ou vedante e uma ou mais composições de primer. Por exemplo, um tal kit poderia incluir uma ou mais composições de primer de acordo com a presente invenção, com ou sem a composição adesiva ou vedante (p.ex., um adesivo de uretano monocomponente ou multicomponente). Ele também poderá incluir um ou mais limpadores, aplicadores, fitas, ferramentas ou quaisquer combinações destes. As composições aqui poderão ser providas em um cartucho, um pacote com laminado ou ambos. As composições aqui provêm um revestimento geralmente duro e resistência à abrasão. Também é esperado que as composições exibam excelente desempenho de adesão e resistência às intempéries. Espera-se que os materiais de primer resultantes recém-preparados de acordo com os ensinamentos aqui tenham uma boa estabilidade na armazenagem.

As composições aqui são úteis para imprimir um substrato ao qual um adesivo ou outro vedante seja em seguida aplicado. Conseqüentemente, um aspecto contempla contatar um substrato com as composições descritas aqui. Mais especificamente, as composições aqui são úteis em métodos para fixar um painel de vidro em uma estrutura de veículo, tal como um veículo automotor, que inclui as etapas de (a) aplicar (p.ex., usando qualquer método adequado divulgado na técnica, tal como por brochamento, pincelamento, imersão, esfregação, ou semelhantes) a composição de primer da invenção substancialmente ao longo da periferia de um lado do painel de vidro (p.ex., janela); (b) sobrepor à composição de primer um filete de um adesivo; e (c) instalar o painel de vidro contatando o vedante (p.ex., adesivo) com uma estrutura de veículo definindo uma abertura dentro da qual o painel deverá ser colocado e permitir que o adesivo e a composição de primer curem. Pretende-se que o primer aqui seja aplicado

sobre ou de outra maneira contatado com um substrato e posteriormente seja coberto com um vedante (p.ex., um adesivo). Substratos que poderão ser empregados incluem substratos não porosos, tais como vidro (p.ex., vidro plano, frita de vidro, vidro revestido, vidro entintado, vidro refletivo, vidro temperado, vidro recozido, ou qualquer combinação destes). Qualquer um de um número de outros substratos poderá ser empregado, tal como esmalte, poliuretano curado, materiais de encapsulamento de vidro, e-revestimentos, revestimentos de zinco galvânicos, alumínio, aços, tinta, plásticos, vitrificações orgânicas revestidas duras, ou qualquer combinação destes. A composição poderá ser aplicada ao substrato usando qualquer método adequado. Antes de aplicar a composição ao substrato, o substrato poderá ser submetido a uma etapa ou etapas de limpeza, secagem ou de outra maneira ser preparada a superfície para o primer. Qualquer número de adesivos ou outros vedantes poderá ser empregado.

A presente invenção permite que as etapas (a) e (b) acima sejam separadas por um período superior a 20 segundos e até cerca de 1 ano (p.ex., até cerca de 3 ou até 6 meses) à temperatura ambiente. Mais especificamente, um método da presente invenção contempla uma etapa de realizar a etapa (b) pelo menos um minuto, uma hora, um dia, uma semana ou até um mês após a etapa (a) ter sido realizada. A etapa (b) também poderá ser realizada dentro de um minuto a três meses da etapa (a), ou de uma hora a um mês da etapa (a). O lapso de tempo entre as etapas (a) e (b) não impacta as características de adesão resultantes do primer da invenção, com ligações resultantes sendo ainda capazes de suportar pelo menos 500, 1000, ou até 2000 horas de teste acelerado de intempéries sob um simulador de luz solar natural (p.ex., uma fonte de luz de arco de xenônio, tal como pelo uso de um ensaio de climatômetro ("WOM") de acordo com SAE J1885, ASTM D2565-99, SAE J1960 ou outro padrão adequado). Para tal ensaio de climatômetro ("weatherometer"), uma abordagem é prover



substratos de vidro tendo um esmalte preto de um lado. O polímero aplicado aqui é aplicado ao esmalte, e um vedante é aplicado sobre o primer. As substâncias são então ligadas entre si e envelhecidas (p.ex., durante 7 dias) para curar o vedante.

Será ainda apreciado que uma pluralidade de ingredientes ou etapas funcionais poderão ser combinados em um único ingrediente ou etapa, ou as funções ou estruturas de uma etapa ou ingrediente poderão ser divididos entre etapas ou ingredientes plurais. Por exemplo, deverá ser apreciado que o acima contempla o empregado de uma pluralidade de prepolímeros individuais ou outros ingredientes. Os ingredientes poderão ser combinados simultaneamente, em sequência ou uma combinação destes. Portanto, combinações de dois ou mais prepolímeros ou outros ingredientes poderão ser empregados, tal como combinando os produtos de reação de dois ou mais dos ingredientes após ter ocorrido a reação dando surgimento ao produto de reação ou empregando um único ingrediente que empregue as características funcionais de múltiplos ingredientes descritos. Alternativamente, funções realizadas por um dos ingredientes poderá ser dividido entre ou realizado por outros ingredientes. A presente invenção contempla todas essas combinações. Salvo afirmação em contrário, concentrações e quantidades das diversas características mostradas aqui não são pretendidas como restritivas da invenção, e outras são possíveis. Adicionalmente, conquanto uma característica da presente invenção possa ter sido descrita no contexto de apenas uma das concretizações ilustradas, tal característica poderá estar combinada com uma ou mais outras características de outras concretizações, para qualquer dada aplicação. Também será apreciado do acima que a fabricação das estruturas únicas aqui e a operação das mesmas também constituem métodos de acordo com a presente invenção.

Percentagens expressas aqui não são pretendidas para ser

limitativas. As quantidades declaradas poderão ser convertidas para proporcionar quantidades de alguns ou de todos os ingredientes, e tais quantidades são contempladas também. Por exemplo, se uma composição declara 10% em peso de A, 40% em peso de B e 50% em peso de C, aquele entendido no assunto reconhecerá que A e B estejam presente em uma proporção de 1:4 partes (p.ex., 1 parte de A e 4 partes de B). B e C estarão presentes em uma proporção de 4:5 (p.ex., 4 partes de B e 5 partes de C).

As seguintes ilustrações, que não são pretendidas para ser limitativas, demonstram as composições da presente invenção e certas concretizações preferidas da mesma. Os valores mostrados são aproximados e não deverão ser entendidas como limitativas da invenção. Variações nos parâmetros de processamento são possíveis. Adicionalmente, os resultados esperados mostrados também poderão variar (p.ex., de cerca de  $\pm$  10% dos valores declarados). Para estas ilustrações, são testados diversos vedantes de poliuretano, comercialmente disponíveis como classes BETASEAL<sup>MR</sup> da The Dow Chemical Company. Em geral, para o ciclo de cataplasma, as amostras são colocadas diretamente em uma câmara climática a 70°C, 100% de umidade relativa, durante 7 dias, ou embrulhadas em algodão, umidificadas com água suficiente e seladas em um saco de polietileno para serem armazenadas a seguir em uma estufa a 70°C durante 7 dias. Em seguida, as amostras são colocadas em um freezer durante 16 horas a -20°C, após o que a amostra é deixada em repouso à temperatura ambiente durante 2 horas. O ciclo poderá ser repetido múltiplas vezes, após o que as amostras são removidas do saco e submetidas ao ensaio rápido de adesão com faca. Desejavelmente, não haverá formação de bolhas e a falha será coesiva na camada vedante. Para os resultados de ensaios apresentados nas tabelas a seguir, apenas 1 ciclo de cataplasma é aplicado.

Um primer, referido como primer C, é preparado misturando um exemplo de um primer base, o composto de oxazolidina e o aduto e outros componentes nas seguintes proporções (em partes em peso):

Oxazolidina	500 partes
Betaprime <sup>MR</sup> 5500	6100 partes
Primeiro Aduto	310 partes
Segundo Aduto	500 partes
Ácido Fosfórico	1 parte
Negro-de-Fumo	750 partes
Resina Formadora de Película	40 partes
Solvente Metil Etil Cetona	1799 partes
	10.000 partes

- 5 O primer (C) do exemplo acima é aplicado ,ma um substrato revestido com um esmalte convencional (do tipo comumente empregado na manufatura de veículos automotores nos Estados Unidos), após o revestimento de esmalte ser limpo com Dow Betaclean<sup>MR</sup> BC 3300. Dow Sealant Betaseal<sup>MR</sup> 1759 é
- 10 aplicado imediatamente após 3 minutos de aplicação do primer. O conjunto é submetido a envelhecimento Weather-O-Meter de acordo com SAE J 1960 por exposição à radiação UV durante 2000 horas em um instrumento Ci65 da Atlas. Quando da aplicação do teste de descascamento (ensaio
- 15 rápido com faca) de acordo com a descrição abaixo, o ligamento do primer ao vedante falha totalmente no modo coesivo.

Visc. DIN Copo 53211 (4 mm)	Fresco	1 mês (40°C)	2 meses (40°C)	3 meses (40°C)
(s)	11,8	12,7	13,9	15,8

- Para os dados nas tabelas a seguir, é empregado um ensaio de descascamento (ensaio rápido com faca) de cerca de 4 a
- 20 6 cm, e um comprimento de cerca de 100 a 150 cm) é descascado para trás, a um ângulo de cerca de 90°, para um mínimo de 3 cm. Qualquer filete residual é cortado através do substrato, a um ângulo de 90° na direção do filete, a intervalos de aproximadamente 1 cm ao longo do
- 25 comprimento. Usando a Tabela de Códigos do Apêndice 1, o modo de falha observado após o descascamento, na superfície de fratura ou delaminação, é avaliado e

- classificado. Qualquer área com falha coesiva é estimada, como percentual da área testada, e classificada com um número de 1 a 5. Então, o restante da área é avaliado, contra os modos de falha listados na Tabela de Códigos do Apêndice 1, e é designado com as letras código relevantes. Os resultados são registrados usando o seguinte formato: número letra letra letra, com o número indicando o % de área de falha coesiva e as letras, em ordem descendente, indicando outros modos de falha observados. Por exemplo, uma reportagem de 2abv significa 25% de falha coesiva, o restante sendo delaminação que é mais do tipo "a" que de "b" e mais "b" do que "v"; 2<sup>a</sup>/b significaria 25% de falha coesiva, com o restante sendo proporções iguais de "a" e "b".
- 15 O substrato é vidro de flutuação e o primer é aplicado usando uma unidade de aplicação por aspersão padrão. Os tempos abertos referem-se ao tempo decorrido entre a aplicação ao substrato e a subsequente aplicação de vedante. Salvo afirmação em contrário, as condições de tempo aberto (especificado por exemplo em segundos (s), minutos (min), dias (d), ou mês (m)) são a uma temperatura de 32°C, e 80% de umidade relativa ("RH") ("32/80"). O protocolo de envelhecimento para um conjunto também é especificado, com 7dRT significando 7 dias à temperatura ambiente; +7dH2O significando 7 dias adicionais imerso em água (p.ex., água desmineralizada (23°C)); +7d90°C significando 7 dias à temperatura ambiente, seguido de mais 7 dias imerso em água (p.ex., água desmineralizada (23°C)), seguido de +7 dias a 90°C (em uma estufa com circulação de ar); +7dCata significando 7 dias à temperatura ambiente seguido de 7 dias adicionais imerso em água (p.ex., água desmineralizada (23°C)), seguido de 7 dias a 90°C (e, u, a estufa com circulação de ar), e um tratamento de cataplasma de t dias. Uma câmara climatizada adequada poderá ser usada para derivar as condições de ensaio apropriadas.

Na tabela 2, são reportados dados esperados para BETAPRIME<sup>MR</sup> 5500, que se acredita seja uma composição de primer de uma etapa representativo da técnica anterior aplicada a vidro de flutuação. Verifica-se que são resultados melhorados esperados usando os primers aqui comparativamente com primers monocomponentes da técnica anterior.

Na tabela 3 é mostrado como não se acredita que a variação de qualquer revestimento ou frita sobre o vidro impacte os resultados usando as composições daqui.

Tabela 1: Ensaios após diferentes tempos de abertos do primer C sobre vidro de flutuação

	Tempo Aberto	Vedante	7dRT	+7dH2O	+7d90°C	+7dCata
Primer C	20s	1	5	5	5	5
	20s	2	5	5	5	5
	20s	3	5	5	5	5
	20s	4	5	5	5	5
Primer C	3 min	1	5	5	2-3b	3-4b
	3 min	2	5	5	5	5
	3 min	3	5	5	5	5
	3 min	4	5	5	5	5
Primer C	7d3280	1	5	5	5	5
	7d3280	2	5	5	5	5
	7d3280	3	5	5	5	5
	7d3280	4	5	5	5	5
Primer C	1 Mt RT	1	-5 <sup>a</sup>	5	5	5
	1 Mt RT	2	-5ai	5	5	5
	1 Mt RT	3	5	5	5	5
	1 Mt RT	4	5	5	5	5
Primer C	1 Mt 32/80	1	5	5	5	5
	1 Mt 32/80	2	4bi	4i	4i	5
	1 Mt 32/80	3	5	5	5	5
	1 Mt 32/80	4	5	5	5	5
Primer C	3 Mt 32/80	1	5	5	5	5
	3 Mt 32/80	2	4i	5	-5i	5
	3 Mt 32/80	3	5	5	5	5
	3 Mt 32/80	4	5	5	5	5

Tabela 2 A: Exemplo comparativo: BP 5500

(tempo aberto 1 mês a 23°C, 50% RH)

Vedante	3d RT	7d RT	+ 7dH2O	+7d90°C	+ 7Cata
BS 1759	4-5z	4-5z	4z	2-3b	1-2b
BS 1842	4-5z	4-5z	4z	2-3b	1-2b
BS 1841	4z	4z	4z	2-3b	1-2b
BS 1801	2b	2b	1b	1bv	1b
BS NC1	5	5	5	5	5
BS 1845	5	5	5	5	5

Tabela 2 B: Exemplo comparativo: BP 5500

(tempo aberto 2 semanas a 32°C, 80% RH)

Vedante	3d RT	7d RT	+ 7dH2O	+7d90°C	+ 7Cata
BS 1759	2-3b	2-3b	2b	2b	1b
BS 1842	2-3b	2-3b	2b	2b	1b
BS 1841	2-3b	2-3b	2b	2b	1b
BS 1801	1b	1b	1b	1bv	1b
BS NC1	5	5	5	5	5
BS 1845	5	5	5	5	5

5

Tabela 3: Ensaio de adesão de Primer C

Em Diferentes Fritas Cerâmicas

Limpador	BC 3300				
Primer Tempo Aberto	Vedante	7d RT	+ 7dH2O	+7d90°C	+ 7Cata
3 min	BS 1759	5	5	5	-5 <sup>a</sup>
Primer Tempo Aberto	Vedante	7d RT	+ 7dH2O	+7d90°C	+ 7Cata
3 min	BS 15625	5	5	5	5
Esmalte 24-8337					
Limpador	BC 3300				
Primer Tempo Aberto	Vedante	7d RT	+ 7dH2O	+7d90°C	+ 7Cata
3 min	BS 1759	5	5	5	-5 <sup>a</sup>
3 min	BS 15625	5	5	5	5

As explanações e ilustrações apresentadas aqui são pretendidas para dar conhecimento àqueles entendidos no assunto da invenção, seus princípios, e sua aplicação prática. Aqueles entendidos no assunto poderão adaptar e aplicar a invenção nas suas numerosas formas, conforme poderá melhor se adaptar aos requisitos de um uso particular. Conseqüentemente, as concretizações

10

específicas da presente invenção conforme mostradas não são pretendidas como exaustivas ou limitativas da invenção. Daí, a abrangência da invenção deverá ser determinada não com referência à descrição acima, mas, ao invés, deverá ser determinada com referência às reivindicações apenas, juntamente com a plena abrangência de equivalentes aos quais as reivindicações fazem jus. As divulgações de todos os artigos e referências, incluindo pedidos e publicações de patentes, são incorporadas por referência para todos os propósitos. Referências a um acrílico ou (met)acrílico (ou termos derivados, tais como "acrilato") contemplam metacrílicos e acrílicos (e correspondentes termos derivados). Salvo afirmação em contrário, referências a "adesivo" ou "vedante" são intercambiáveis. Daí, a menção de um adesivo de uma composição em particular também abrange um vedante com tal composição.

Não obstante ser divulgado aqui geralmente no contexto do uso em uma composição de primer de uma etapa, o segundo aduto, também referido aqui como um promotor de adesão não está assim limitado. Este poderá ser empregado como parte de um sistema de primer que inclua componentes múltiplos, e poderá ser adicionado a qualquer um dos ou a todos os componentes. Por exemplo, o promotor de adesão poderá ser incorporado a uma composição ativadora de uretano, uma composição de preparação de frita, uma composição de primer de frita, um primer de PVC, um primer de gaxeta de travamento, ou outros, tal como um ou mais produtos da The Dow Chemical Company que têm sido comercializados sob as designações U-413, U-555, U-4000, U-401, U-402, ou semelhantes.

Os presentes ensinamentos poderão ser adequadamente empregados em combinação com um ou ambos: o pedido de patente U.S. co-pendente nº de série 60/913.703 (depositado em 24 de abril de 2007): "Universal Primer Compositions and Methods", ou pedido de patente co-pendente U.S. nº de série 60/913.706 (depositado em 24 de

abril de 2007): "Improved Primer Adhesion Promoters, Compositions and Methods", ambos aqui incorporados por referência.

#### Apêndice 1

- 5 1 0% de falha coesiva
- 2 aprox. 25% de falha coesiva
- 3 aprox. 50% de falha coesiva
- 4 aprox. 75% de falha coesiva
- 5 aprox. 100% de falha coesiva
- 10 a adesivo com ou sem primer exhibe delaminação do substrato
- b adesivo exhibe delaminação do primer
- c se cortado do substrato, alguma delaminação na incisão
- d separação de camadas no sistema de primer
- 15 e interface de adesivo/primer ou adesivo/substrato pegajosa
- f primer dissolve a superfície do substrato
- g bolhas ou descascamentos de primer da superfície de adesão próximo do filete de adesivo
- 20 h\* delaminação do substrato
- k corrosão sob o filete
- i bolhas no adesivo
- m migração de plastificante do adesivo para o substrato
- n migração de plastificante do substrato para o adesivo
- 25 r bolhas no revestimento sob o filete de adesivo
- s bolhas no revestimento próximo do filete de adesivo
- t bolhas no revestimento sob o filete de adesivo e próximo do filete de adesivo
- u delaminação no sistema de revestimento
- 30 v revestimento delamina do substrato
- w caso o revestimento do substrato esteja cortado, ele descasca ligeiramente do adesivo
- x falha coesiva próximo da interface adesivo/primer ou primer/adesivo
- 35 y fibras de reforço destacam-se do substrato
- z delaminação na borda
- L fendas no adesivo



T túneis no adesivo

\* = avaliação sempre provida com um número adicional.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de primer de longo tempo aberto monocomponente, caracterizada pelo fato de compreender uma composição de primer base incluindo (a) um  
5 prepolímero com funcionalidade isocianato derivado do produto de reação de um poliisocianato alifático e um poliol, e que é parcialmente reagido com um grupo amino de um aminossilano secundário, sendo que o aminossilano inclui dois ou três grupos metóxi ligados a silício, dois  
10 ou três grupos etóxi ligados a silício, ou uma combinação destes; (b) um prepolímero com funcionalidade isocianato com um teor de isocianato maior que cerca de 1%, que seja o produto de reação de um poliisocianato aromático e um poliol de  $M_n > 300$  e (c) pelo menos um solvente para os  
15 componentes (a) e (b) e um ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo deste, sendo que o primer exhibe um tempo aberto de pelo menos cerca de 1 mes.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda um aduto  
20 final de (i) um isocianato alifático e (ii) um mercaptossilano, um amino-silano ou ambos.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de compreender ainda um segundo  
25 aduto de (i) um poliisocianato aromático e (ii) um mercaptossilano, um amino-silano ou ambos.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o prepolímero com  
30 funcionalidade isocianato com um teor de isocianato maior que cerca de 1% ser um produto de reação de um diisocianato aromático e um polietertriol.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o poliisocianato aromático incluir uma parcela tiofosfato, fosfato ou tiofosfano.
- 35 6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o poliisocianato aromático ser tiofosfato de tris(isocianatofenila).

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição incluir ainda um corante ou pigmento, um solvente, ou um catalisador.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o ingrediente incluir um anel deoxazolidina, um derivado ou análogo deste, incluir uma bisoxazolidina e estar presente em uma quantidade de cerca de 2 a cerca de 8% em peso da composição total.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o ingrediente incluindo um anel deoxazolidina, um derivado ou análogo deste, incluir um ácido carbâmico, 1,6-hexanodiil bis-, bis-(2-(2-(1-metiletil)-3-oxazolidinil)etil) éster, e estar presente em uma quantidade de cerca de 4 a cerca de 6% em peso da composição total.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o primeiro aduto estar presente em uma quantidade variando até 20% em peso da composição total e o segundo aduto estar presente e uma quantidade variando de 0 a 20% em peso da composição total.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda uma película (met)acrílica em uma quantidade de menos que cerca de 10% em peso da composição total, uma carga, malonato de dietila, um ácido, ou qualquer combinação destes.

12. Método para ligar um painel de vidro a uma estrutura de veículo, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de (a) aplicar o primer aqui substancialmente ao longo da periferia de um lado de um painel de vidro; (b) sobrepor à composição de primer um filete de um adesivo; e (c) instalar o painel de vidro contatando o adesivo com uma estrutura de veículo definindo uma abertura para receber o painel de vidro, sendo que o primer inclui uma composição de primer base incluindo (a) um prepolímero com funcionalidade isocianato derivado do produto de reação de um poliisocianato alifático e um poliol, e que

é parcialmente reagido com um grupo amino de um aminossilano secundário, sendo que o aminossilano inclui dois ou três grupos metóxi ligados a silício, dois ou três grupos etóxi ligados a silício, ou uma combinação destes; (b) um prepolímero com funcionalidade isocianato com um teor de isocianato maior que cerca de 1%, que seja o produto de reação de um poliisocianato aromático e um poliol de  $M_n > 300$  e (c) pelo menos um solvente para os componentes (a) e (b) e um ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo deste, sendo que o primer exibe um tempo aberto de pelo menos cerca de 1 mês.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de as etapas (a) e (b) estarem separadas por um período de mais que 1 mês à temperatura ambiente.

14. Estrutura ligada, caracterizada pelo fato de incluir o primer curado conforme definido na reivindicação 1.

27. Estrutura ligada, caracterizada pelo fato de ser preparada pelo método conforme definido na reivindicação 12.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE PRIMER DE LONGO TEMPO ABERTO MONOCOMPONENTE, MÉTODO PARA LIGAR UM PAINEL DE VIDRO A UMA ESTRUTURA DE VEÍCULO E ESTRUTURA LIGADA".

- 5 A presente invenção refer-se a composições de primer monocomponentes de longo tempo aberto melhorados para ligar substratos, métodos e artigos feitos destes. As composições de primer incluem um ingrediente incluindo um anel de oxazolidina ou derivado ou análogo destes.