



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0412983-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0412983-0

(22) Data do Depósito : 19/08/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 03/03/2005

(51) Classificação Internacional : C08G 18/10; C08G 18/76; C09J 175/04

(30) Prioridade Unionista : 22/08/2003 US 60/497,277

(54) Título : Composição adesiva e método para unir dois ou mais substratos

(73) Titular : Dow Global Technologies Inc.. Endereço: Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Daniel P. Heberer, Químico(a). Endereço: 898 Ten Point, Rochester Hills, MI 48309, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Lirong Zhou, Químico(a). Endereço: 761 Panorama Rochester Hills, MI 48306, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 19/08/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 18 de Março de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Reis Moreira
Diretor de Patentes



"COMPOSIÇÃO ADESIVA E MÉTODO PARA UNIR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS"

A presente invenção refere-se a uma composição útil como adesivo que é útil para ligar vidros em veículos e edifícios. Em outra concretização, a invenção é um método para juntar dois ou mais substratos, sendo que tais substratos podem incluir vidro, edifícios e veículos. Em outra concretização, a invenção é um método para substituir uma janela num veículo utilizando a composição da invenção.

As composições adesivas são utilizadas para afixar (ligar) vidro (janelas) em edifícios e veículos; consulte Rizk, US 4.780.520; Bhat, US 5.976.305; Hsieh et al, US 6.015.475 e Zhou, patente americana 6.709.539, todas aqui incorporadas por referência. Nas indústrias automobilísticas as janelas são instaladas utilizando-se robôs e processamento computadorizado. Isso facilita o uso de uma variedade de adesivos de alto desempenho utilizados numa variedade de veículos, por exemplo, adesivos não-condutivos e adesivos de alto módulo. Além disso, veículos novos não são movimentados numa distância significativa por vários dias após instalação da janela, e assim a velocidade de cura não é uma questão significativa. Por outro lado, quando um veículo necessita de uma substituição de janela, esse trabalho é geralmente executado num local remoto por um instalador operando de um veículo. Nesse ambiente, a velocidade de cura é importante já que o proprietário do veículo deseja partir com o veículo assim que possível após a instalação da janela. Adesivos úteis para substituição de janelas de veículos, que facilitem tempos rápidos de partida com veículo, são conhecidos, consulte Bhat, US 5.976.305 e Zhou, Patente Americana 6.709.539. A introdução de diversas composições adesivas de alto desempenho utilizadas para instalação de janelas em indústrias automobilísticas apresenta um problema para os instaladores de janelas de reposição. Primeiramente,

adesivos que satisfaçam todos os requisitos de desempenho variados não estão disponíveis na praça. Em segundo lugar, é difícil formular muitas composições adesivas de alto desempenho que permitam tempos rápidos de partida com o veículo, tal como uma hora e mais preferivelmente 30 minutos. Assim, um instalador de janela de reposição precisa com frequência levar consigo uma variedade de adesivos para poder combinar o adesivo às propriedades do adesivo original. É também difícil formular um adesivo de alto desempenho que não deforme, ou seja, que não perca o formato do filete de adesivo aplicado ao veículo ou ao vidro.

Adesivos têm sido desenvolvidos para prover uma boa resistência à pré-cura inicial que permita que o adesivo mantenha o vidro no lugar sem fixação adicional para reter o vidro no lugar. Isto pode ser obtido através da inclusão de poliésteres cristalinos no adesivo. Estes adesivos não possuem propriedades de fundido a quente que exigem que o adesivo seja fundido e aplicado a quente. À medida que o adesivo esfria, a porção de poliéster cristaliza e provê resistência à pré-cura inicial para manter o vidro no lugar, consulte Proebster US 5.747.581, aqui incorporada por referência. O problema com estes adesivos é que eles exigem calor para serem aplicados e o uso de equipamentos complexos, inclusive de um aquecedor para seu uso. A resistência à pré-cura inicial provida não é suficiente para um tempo rápido de partida com o veículo. No segmento da indústria de vidro de reposição o desenvolvimento de resistência rápida é necessário para permitir tempos rápidos e seguros de partida com o veículo. Devido ao uso de adesivos de poliuretano baseados em poliéster no mercado de janela de reposição automotiva, muitos instaladores insistem em aquecer os adesivos antes de aplicá-los à janela ou ao flange da janela. Muitos adesivos, quando aquecidos, apresentam deflexão, ou seja, deformação como resultado de forças gravitacionais. Essa deformação, se muito severa, pode

interferir na instalação e vedação adequadas da janela no veículo.

Janelas em edifícios e veículos são instaladas e substituídas numa variedade de condições ambientais.

5 Muitas das atuais composições adesivas são limitadas com respeito às condições ambientais de aplicação. Como resultado, os instaladores de janela freqüentemente precisam utilizar diferentes adesivos com base nas condições ambientais.

10 O que se necessita é de uma composição que seja útil como adesivo para ligar vidro a um veículo que apresente uma variedade de propriedades de alto desempenho (tal como alto módulo e natureza não-condutora), que apresente
15 tempos rápidos de partida com o veículo quando aplicada sob uma variedade de condições, rápido desenvolvimento de resistência, que possa ser aplicada sem a necessidade de aquecer o adesivo, que possa ser aplicada numa ampla gama de condições ambientais e que não deforme quando aplicada. Além disso, o que se necessita é de uma
20 composição adesiva que não deforme quando aquecida antes da aplicação à temperatura de até 80°C.

Numa concretização, a invenção é uma composição compreendendo

- 25 a). um ou mais pré-polímeros baseados em poliéter com funcionalidade de isocianato;
- b). um ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de isocianato, sendo que um ou mais poliésteres utilizados para preparar o pré-polímero tem pontos de fusão de 45 a 59°C;
- 30 c). um ou mais poliisocianatos tendo uma funcionalidade nominal de 3 ou mais;
- d). um ou mais negros de carvão não-condutores;
- e). um ou mais catalisadores para a reação de porções de isocianato com grupos hidroxila. Numa concretização
35 preferida, a composição da invenção compreende ainda um ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de isocianato, sendo que um ou mais poliésteres utilizados

para preparar o pré-polímero tem um ponto de fusão de 60 a 90°C.

Em outra concretização, a invenção é um método de juntar dois ou mais substratos que compreende contatar os dois
5 ou mais substratos juntos com uma composição de acordo com a presente invenção dispostos ao longo de pelo menos uma porção da área onde os substratos estão em contato.

Em outra concretização, a invenção é um método de substituir a janela de um veículo, compreendendo:

- 10 i). remover a janela do veículo;
- ii). aplicar uma composição de acordo com a invenção numa janela de reposição ou num flange do veículo adaptado para reter a janela no veículo;
- iii). contatar o flange do veículo e a janela de
15 reposição com a composição descrita entre a janela de reposição e o flange do veículo; e
- iv). permitir a cura do adesivo.

A composição da invenção é útil como adesivo para ligar substratos. Uma variedade de substratos podem ser ligados
20 utilizando a composição, como por exemplo, plásticos, vidro, cerâmica, metal, substratos revestidos e similares. As composições da invenção podem ser utilizadas para unir substratos similares e diferentes. As composições são especialmente úteis para unir vidro a
25 outros substratos, tais como veículos e edifícios. As composições da invenção são também úteis para unir partes de componentes modulares, tais como componentes modulares de veículos. O vidro pode ser ligado a porções revestidas e não revestidas de veículos. Vantajosamente, o adesivo é
30 bombeável, resistente à deformação e funcional a temperaturas entre 5 e 80°C. Isso permite que os adesivos preparados a partir da composição da invenção sejam aplicados sob uma ampla gama de temperaturas ambiente. Não é necessário maquinário de aplicação a quente para
35 aplicação do adesivo. Além disso, o adesivo demonstra rápido desenvolvimento de resistência o que facilita tempos rápidos de partida com o veículo de

preferivelmente uma hora, preferivelmente 30 minutos, após aplicação do adesivo a temperaturas de 0°F (-18°C) a 115°F (46°C). Em particular, pára-brisas instalados sob tais condições atendem ao Padrão de Segurança Veicular Federal Americano (FMVSS) 212. As composições da invenção são não-condutoras e demonstram uma resistividade de volume de 5×10^{10} ohm.cm ou maior. As composições da invenção apresentam um módulo após aplicação para duas semanas de 2 MPa ou maior, preferivelmente de 2,2 MPa ou maior e o mais preferivelmente de 3 MPa ou maior, de acordo com ASTM D4065. As composições da invenção apresentam um módulo de armazenamento, G' , de $5,3 \times 10^5$ Pa ou maior, preferivelmente de 53 MPa ou maior e o mais preferivelmente de 1,0 MPa ou maior. A bombeabilidade da composição pode ser medida de acordo com o teste de viscosidade de fluxo de pressão adiante descrito, de acordo com tal teste a composição apresenta uma viscosidade de fluxo de pressão de 20 a 50 segundos. Um ou mais, conforme aqui utilizado, significa que pelo menos um ou mais do que um dos componentes citados podem ser utilizados, conforme descrito. O termo nominal aqui utilizado com respeito à funcionalidade significa a funcionalidade teórica, que geralmente pode ser calculada a partir da estequiometria dos ingredientes utilizados. Geralmente, a funcionalidade real é diferente devido a imperfeições na matéria prima, conversão incompleta dos reagentes e formação de sub-produtos. O um ou mais pré-polímeros baseados em poliéter com funcionalidade de isocianato estão presentes em quantidade suficiente para prover caráter adesivo à composição. Tais pré-polímeros possuem uma funcionalidade média de isocianato suficiente para permitir a preparação de um poliuretano reticulado mediante cura, que não é tão alta a ponto de tornar os polímeros instáveis. A estabilidade neste contexto significa que o pré-polímero ou adesivo preparado a partir do pré-polímero possui um tempo de armazenamento de pelo menos 6 meses a

temperaturas ambientes, sendo que não demonstra um aumento de viscosidade durante tal período que impeça sua aplicação ou uso. Preferivelmente, o pré-polímero ou o adesivo preparado com o mesmo não sofre aumento na viscosidade de mais de 50 por cento durante o período citado. Preferivelmente, a funcionalidade média de isocianato é de pelo menos 2,2 e preferivelmente de pelo menos 2,4. Quando abaixo de 2,2, a capacidade de o pré-polímero reticular suficientemente para atingir a resistência desejada fica comprometida. Preferivelmente, a funcionalidade média de isocianato do pré-polímero é de 3,0 ou menor e mais preferivelmente de 2,8 ou menor. Quando a funcionalidade média de pré-polímero é acima de 3,0, o pré-polímero e os adesivos preparados a partir do pré-polímero podem apresentar estabilidade inaceitável. O pré-polímero preferivelmente possui um teor de isocianato livre, que facilita a resistência aceitável em adesivos preparados a partir dos pré-polímeros após 60 minutos, bem como a estabilidade do pré-polímero. Preferivelmente, o teor de isocianato livre é de 0,8 por cento em peso ou maior, com base no peso do pré-polímero e mais preferivelmente de 0,9 por cento em peso ou maior, e preferivelmente de 2,2 por cento em peso ou menor, mais preferivelmente de 2,0 ou menor, e até mais preferivelmente de 1,4 por cento em peso ou menor e ainda mais preferivelmente de 1,1 por cento em peso ou menor e o mais preferivelmente de 1,0 por cento em peso ou menor. Acima de 2,2 por cento em peso, os adesivos preparados a partir do pré-polímero podem apresentar resistências ao cisalhamento interfacial após 60 minutos, que são baixas demais para o uso pretendido, podendo ocorrer formação de espuma durante a cura do adesivo preparado a partir do pré-polímero. Abaixo de 0,8 por cento em peso, a viscosidade do pré-polímero fica alta demais e o tempo de trabalho curto demais.

O teor de isocianato livre se altera com o tempo à medida que os grupos isocinato livre reagem com a umidade. Teor

de isocianato livre primário significa o teor de isocianato medido dentro de um curto período de tempo, menos de uma 1 hora, após produção do pré-polímero. Teor de isocianato livre secundário significa a porcentagem em

5 peso de grupos isocianato presentes no pré-polímero 24 horas após produção do pré-polímero. Os teores de isocianato preferidos acima referidos são teores de isocianato secundários.

O pré-polímero preferivelmente exibe uma viscosidade, que

10 facilita a formulação de um adesivo bombeável que possui boa resistência à pré-cura. Preferivelmente, a viscosidade do pré-polímero é de 100.000 centipoise (100 Pas) ou menor e mais preferivelmente 70.000 centipoise (70 Pa s), preferivelmente 30.000 centipoise (30Pa s) ou

15 maior, e mais preferivelmente 45.000 centipoise (45 Pa s) ou maior. A viscosidade aqui utilizada é a viscosidade Brookfield determinada utilizando-se um fuso de número 5. A viscosidade do adesivo pode ser ajustada com cargas, embora as cargas não possam melhorar a resistência à pré-

20 cura do adesivo final. Abaixo de 30.000 centipoise (30 Pa s) o adesivo preparado a partir do pré-polímero pode exibir resistência à pré-cura insatisfatória. Acima de 100.000 (100Pa s) o pré-polímero pode ser instável e de difícil liberação. O pré-polímero pode ser preparado

25 através de qualquer método adequado, tal como reagindo-se polióis, tais como dióis, trióis, e trióis de dispersão com um excesso acima da estequiometria de um ou mais poliisocianatos sob condições de reação suficientes para formar um pré-polímero com funcionalidade de isocianato e

30 teor de isocianato livre que atenda aos critérios discutidos acima. Num método preferível utilizado para preparar o pré-polímero, os poliisocianatos são reagidos com um ou mais dióis, um ou mais trióis e um triol de dispersão.

35 Poliisocianatos preferíveis para uso na preparação do pré-polímero incluem os descritos na patente americana No. 5.922.809, na coluna 3, linha 32 até a coluna 4,

linha 24 aqui incorporadas por referência. Preferivelmente, o poliisocianato é um poliisocianato aromático ou cicloalifático tal como o difenilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de isoforona, 5 diisocianato de tetrametilxileno e é o mais preferivelmente difenilmetano-4,4'-diisocianato. Os dióis e trióis são genericamente designados polióis. Polióis úteis na presente invenção são dióis e trióis correspondendo aos polióis descritos na patente americana 10 5.922.809 na coluna 4, linha 60, até coluna 5, linha 50, aqui incorporada por referência. Preferivelmente, os polióis (dióis e trióis) são poliéter polióis e mais preferivelmente polióis de óxido de polioxialquileno. Os trióis mais preferidos são polióis capeados com óxido de 15 etileno preparados reagindo-se glicerina com óxido de propileno, e em seguida reagindo-se o produto com óxido de etileno.

Preferivelmente, o pré-polímero também compreende um triol de dispersão tendo nele dispersadas partículas de 20 um polímero de base orgânica. Os trióis de dispersão preferidos estão descritos em Zhou, patente americana 6.709.539 na coluna 4, linha 13 até a coluna 6, linha 18, aqui incorporada por referência. Preferivelmente, o triol utilizado para dispersar as partículas orgânicas é um 25 poliéter triol e mais preferivelmente um triol baseado em polioxialquileno. Preferivelmente, tal triol de óxido de polioxialquileno compreende uma cadeia de polioxipropileno com capeamento extremo de polioxietileno. Preferivelmente, os trióis utilizados 30 possuem um peso molecular de 4.000 ou maior, mais preferivelmente 5.000 ou maior e o mais preferivelmente 6.000 ou maior. Preferivelmente, tal triol tem peso molecular de 8.000 ou menor, e mais preferivelmente 7.000 ou menor. Se o peso molecular for inferior a 4.000, as 35 propriedades de alongamento e impacto do adesivo finalmente curado tornam-se baixas demais para o uso pretendido. Quando o peso molecular for superior a 8.000,

o adesivo preparado a partir do pré-polímero torna-se elastomérico demais para o uso pretendido. O triol preferivelmente possui um número hidroxila que é alto o suficiente para que o adesivo preparado a partir do pré-

5 polímero cure rapidamente e possa prover os tempos de abertura desejados. Se o número hidroxila for baixo demais, o adesivo cura muito lentamente e os tempos de abertura desejados e tempos de partida com o veículo não poderão ser atingidos. O número hidroxila não pode ser

10 tão alto a ponto de reduzir o alongamento do adesivo curado preparado a partir do pré-polímero. Preferivelmente, o número hidroxila do triol é 30 ou maior, e mais preferivelmente 40 ou maior. Preferivelmente, o número hidroxila do triol é 75 ou

15 menor e mais preferivelmente 60 ou menor.

Preferivelmente, as partículas dispersadas no triol de dispersão compreendem um polímero termoplástico, polímero termoplástico modificado por borracha ou poliuréia dispersada num triol. A poliuréia preferivelmente

20 compreende o produto de reação de uma poliamina e de um poliisocianato. Polímeros termoplásticos preferidos são os baseados em monômeros aromáticos de monovinilideno e copolímeros de monômeros aromáticos de monovinilideno com dienos conjugados, acrilatos, metacrilatos, nitrilas

25 insaturados ou suas misturas. Os copolímeros podem ser copolímeros em bloco ou aleatórios. Mais preferivelmente, as partículas dispersadas no triol compreendem copolímeros de nitrilas insaturados, dienos conjugados e um monômero aromático de monovinilideno, um copolímero de

30 um nitrila insaturado e um monômero aromático de monovinilideno ou uma poliuréia. Ainda mais preferivelmente, as partículas compreendem uma poliuréia ou copolímero de poliestireno-acrilonitrila com os copolímeros de poliestireno-acrilonitrila sendo os mais

35 preferidos. As partículas de polímero orgânico dispersadas no triol preferivelmente têm um tamanho de partícula que é grande o suficiente para melhorar as

propriedades de impacto, bem como as propriedades elastoméricas do adesivo finalmente curado, porém não grande demais a ponto de reduzir a resistência final do adesivo após cura. Preferivelmente, o tamanho de partícula é de 10 microns ou maior, e mais preferivelmente o tamanho de partícula é de 20 microns ou maior. Preferivelmente, o tamanho de partícula é de 50 microns ou menor e mais preferivelmente o tamanho de partícula é de 40 microns ou menor. A dispersão de triol contém uma quantidade suficiente de partículas de polímero orgânico de forma que o adesivo quando da cura possui dureza suficiente para o uso desejado, porém não tanto a ponto de o adesivo curado apresentar demasiada elasticidade conforme definida pelo alongamento. Preferivelmente, a dispersão contém 20 por cento em peso ou mais de partículas de polímero orgânico com base na dispersão, preferivelmente 30 por cento em peso ou mais e mais preferivelmente 35 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, a dispersão contém 60 por cento em peso ou menos de partículas de polímero orgânico com base na dispersão, preferivelmente 50 por cento em peso ou menos e mais preferivelmente 45 por cento em peso ou menos. Os polióis (dióis e trióis e trióis de dispersão) estão presentes numa quantidade suficiente para reagir com a maioria dos grupos isocianato dos isocianatos deixando grupos isocianato suficientes para corresponder ao teor de isocianato livre do pré-polímero. Preferivelmente, os polióis estão presentes numa quantidade de 30 por cento em peso ou maior com base no pré-polímero, mais preferivelmente 40 por cento em peso ou mais e o mais preferivelmente 55 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, os polióis estão presentes numa quantidade de 75 por cento em peso ou menos com base no pré-polímero, mais preferivelmente 65 por cento em peso ou menos e o mais preferivelmente 60 por cento em peso ou menos. A relação de peso de dióis para trióis e trióis de

dispersão é importante para se atingir a taxa de cura e a resistência desejadas do adesivo. Se a relação de peso for baixa demais, a formulação será viscosa demais para se manusear e o adesivo resultante terá elasticidade insuficiente para reter o vidro num caixilho de janela automotiva sob condições de colisão. Se a relação for alta demais o adesivo não terá resistência à pré-cura adequada. A relação de peso de diol para triol e triol de dispersão é preferivelmente de 0,8 ou mais, e mais preferivelmente de 0,85 ou mais e o mais preferivelmente de 0,9 ou mais. A relação de peso de diol para triol e triol de dispersão é de 1,2 ou menos; mais preferivelmente de 1,0 ou menos e o mais preferivelmente de 0,95 ou menos. Na concretização em que os polióis compreendem uma mistura de dióis e trióis, a quantidade de trióis presentes é preferivelmente de 15 por cento em peso ou maior com base no pré-polímero, mais preferivelmente de 25 por cento em peso ou mais e o mais preferivelmente de 28 por cento em peso ou mais; e 40 por cento em peso ou menos com base no pré-polímero, mais preferivelmente de 35 por cento em peso ou menos e o mais preferivelmente de 30 por cento ou menos. Na concretização em que os polióis compreendem uma mistura de dióis e trióis, a quantidade de trióis (triol não de dispersão e triol de dispersão) presente é preferivelmente de 15 por cento em peso ou mais com base no pré-polímero, mais preferivelmente de 25 por cento em peso ou mais e o mais preferivelmente de 28 por cento em peso ou mais; e preferivelmente 45 por cento em peso ou menos, com base no pré-polímero, mais preferivelmente 35 por cento em peso ou menos e o mais preferivelmente 32 por cento em peso ou menos.

A dispersão de partículas de polímero orgânico num triol está presente no pré-polímero numa quantidade de 10 por cento em peso ou mais do pré-polímero e mais preferivelmente 12 por cento em peso ou mais, e 18 por cento em peso ou menos do pré-polímero e mais

preferivelmente 15 por cento em peso ou menos.

Os pré-polímeros de poliuretano da invenção podem ainda compreender um plastificante. Os plastificantes úteis no pré-polímero são plastificantes comuns úteis nas
5 aplicações de adesivo de poliuretano e bastante conhecidos pelos habilitados na técnica. O plastificante está presente numa quantidade suficiente para dispersar o pré-polímero na composição adesiva final. O plastificante pode ser adicionado ao adesivo seja durante a preparação
10 do pré-polímero ou durante a combinação da composição adesiva. Preferivelmente, o plastificante está presente em 1 por cento em peso ou mais da formulação de pré-polímero (pré-polímero mais plastificante), mais preferivelmente 20 por cento em peso ou mais e o mais
15 preferivelmente 30 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, o plastificante está presente em 45 por cento em peso ou menos da formulação de pré-polímero e mais preferivelmente 35 por cento em peso ou menos.

O pré-polímero de poliuretano pode ser preparado através
20 de qualquer método adequado, tal como polimerização em massa e polimerização em solução. Processos preferidos para a preparação dos pré-polímeros estão descritos na patente americana 5.922.809, coluna 9, linha 4 até 51, aqui incorporada por referência. Os pré-polímeros de
25 poliuretano estão presentes na composição adesiva numa quantidade suficiente, de forma que quando os adesivos resultantes curarem, os substratos sejam ligados. Preferivelmente, os pré-polímeros de poliuretano estão presentes numa quantidade de 25 partes em peso da
30 composição adesiva ou mais, mais preferivelmente de 30 partes em peso ou mais e o mais preferivelmente de 35 partes em peso ou mais. Preferivelmente, os pré-polímeros de poliuretano estão presentes numa quantidade de 55 partes em peso da composição adesiva ou menos, mais
35 preferivelmente de 50 partes em peso ou menos e ainda mais preferivelmente de 45 partes em peso ou menos.

A composição compreende ainda um pré-polímero com

funcionalidade de isocianato contendo um primeiro poliol baseado em poliéster. O primeiro poliol baseado em poliéster possui um ponto de fusão de forma que o pré-polímero possa prover suficiente resistência à pré-cura para impedir que os substratos se movimentem entre si devido a forças gravitacionais. Em termos de instalação de uma janela num veículo ou edifício, o pré-polímero baseado em primeiro poliéster impede que a janela deslize após instalação. O pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster possui um ponto de fusão suficiente para prover a necessária resistência à pré-cura. Preferivelmente, o primeiro poliéster poliol possui um ponto de fusão de 40°C ou mais, ainda mais preferivelmente 45°C ou mais e o mais preferivelmente 50°C ou mais. Preferivelmente, o primeiro poliéster poliol exibe um ponto de fusão de 59°C ou menos e o mais preferivelmente 55°C ou menos. O pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster pode ser preparado utilizando-se apenas o primeiro poliéster poliol ou pode ser preparado utilizando-se uma combinação do primeiro poliéster e de outros polióis. A quantidade do primeiro poliéster poliol no pré-polímero é uma quantidade suficiente para prover a necessária resistência à pré-cura à composição da invenção. Preferivelmente, o primeiro poliéster poliol está presente no pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster poliol numa quantidade de 70 por cento em peso ou mais, com base no peso do pré-polímero e mais preferivelmente 80 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, o primeiro poliéster poliol está presente no pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster poliol numa quantidade de 95 por cento em peso ou menos com base no peso do pré-polímero e mais preferivelmente 90 por cento em peso ou menos. Preferivelmente, o pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster poliol está presente na composição adesiva numa quantidade suficiente para prover a

necessária resistência à pré-cura. Preferivelmente, o pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster poliol está presente na composição adesiva numa quantidade de 1 por cento em peso ou mais com base no peso do pré-polímero e o mais preferivelmente 2 por cento em peso ou menos. Preferivelmente, o primeiro poliéster poliol está presente no pré-polímero de isocianato baseado no primeiro poliéster poliol numa quantidade de 5 por cento em peso ou menos, com base no peso do pré-polímero e mais preferivelmente 4 por cento em peso ou menos. O primeiro poliéster poliol pode ser qualquer composição de poliéster que satisfaça os requisitos de propriedade definidos, que seja cristalino à temperatura ambiente e que se funda na faixa de temperatura desejada. Poliéster polióis preferidos são preparados a partir de diácidos lineares e dióis lineares. Um diácido mais preferido é o ácido adípico. Dióis mais preferidos são o dióis C₂₋₆, com butano dióis, pentano dióis e hexano dióis sendo os mais preferidos. Os pré-polímeros de poliisocianato baseados no primeiro poliéster podem ser preparados utilizando-se os processos e os isocianatos adiante descritos.

Para prover uma composição adesiva que possa ser utilizada para substituir uma grande variedade de composições adesivas, e que possa ser utilizada sob uma variedade de condições de aplicação incluindo pré-aquecimento do adesivo sob temperaturas elevadas, é desejável incluir na composição da invenção um pré-polímero de isocianato baseado num segundo poliéster poliol. O segundo poliol baseado em poliéster utilizado em tal pré-polímero tem um ponto de fusão tal que o pré-polímero provê suficiente resistência à deformação para impedir a deformação da composição após aplicação a um substrato devido a forças gravitacionais. O pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster possui um ponto de fusão suficiente para prover a necessária resistência à deformação. Preferivelmente, o segundo

poliéster poliol possui um ponto de fusão de 60°C ou mais, ainda mais preferivelmente 70°C ou mais e o mais preferivelmente 80°C ou mais. Preferivelmente, o segundo poliéster poliol apresenta um ponto de fusão de 90°C ou menos e o mais preferivelmente 85°C ou menos. O pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster pode ser preparado utilizando-se apenas o segundo poliéster poliol ou pode ser preparado utilizando-se uma combinação do segundo poliéster poliol e de outros polióis. A quantidade do segundo poliéster poliol no pré-polímero é uma quantidade suficiente para prover a necessária resistência à deformação à composição da invenção. Preferivelmente, o segundo poliéster poliol está presente no pré-polímero baseado no segundo poliéster poliol numa quantidade suficiente para prover a necessária resistência à deformação. Preferivelmente, o segundo poliéster poliol está presente no pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster poliol numa quantidade de 65 por cento em peso ou mais com base no peso do pré-polímero e mais preferivelmente 70 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, o segundo poliéster poliol está presente no pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster poliol numa quantidade de 80 por cento em peso ou menos com base no peso do pré-polímero e mais preferivelmente 75 por cento em peso ou menos. A quantidade do pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster poliol na composição adesiva é uma quantidade suficiente para prover a necessária resistência à deformação à composição da invenção. Preferivelmente, o pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster poliol está presente na composição adesiva numa quantidade de 1 por cento em peso ou mais com base no peso do pré-polímero e o mais preferivelmente 2 por cento em peso ou menos. Preferivelmente, o segundo poliéster poliol está presente no pré-polímero de isocianato baseado no segundo poliéster poliol numa quantidade de 5 por cento em peso ou menos com base no

peso do pré-polímero e mais preferivelmente 4 por cento em peso ou menos. O segundo poliéster poliál pode ser qualquer composição de poliéster disponível que atenda aos requisitos de propriedades definidos. Os segundos
5 poliéster polióis são preparados pela Creanova sob a marca Dynacol e as designações 7330 e 7381, com a 7381 sendo a mais preferida. Os pré-polímeros de poliisocianato baseados no segundo poliéster podem ser preparados utilizando-se os processos e isocianatos
10 adiante descritos.

A composição da invenção compreende ainda um isocianato polifuncional com a finalidade de melhorar o módulo da composição na forma curada. O termo polifuncional, conforme utilizado no contexto dos isocianatos refere-se
15 a isocianatos tendo uma funcionalidade de 3 ou mais. Os poliisocianatos podem ser qualquer isocianato monomérico ou polimérico com uma funcionalidade nominal de 3 ou mais. Mais preferivelmente, o isocianato polifuncional possui uma funcionalidade nominal de 3,2 ou mais.
20 Preferivelmente, o isocianato polifuncional possui uma funcionalidade nominal de 5 ou menos, ainda mais preferivelmente de 4,5 ou menos e o mais preferivelmente de 4,2 ou menos. O isocianato polifuncional pode ser qualquer isocianato que seja reativo com os pré-polímeros
25 de isocianato poliisocianato utilizados na composição e que melhore o módulo da composição curada. Os poliisocianatos podem ser monoméricos; trímeros, isocianuratos ou biuretos de isocianatos monoméricos; ou poliméricos, o produto de reação de diversas unidades de
30 um ou mais isocianatos monoméricos. Exemplos de isocianatos polifuncionais preferidos incluem trímeros de diisocianato de hexametileno, fabricados pela Bayer sob a marca e designação Desmodur®N3300, e isocianatos poliméricos tais como MDI polimérico (difênil
35 diisocianatos de metileno) tal como os comercializados pela The Dow Chemical Company sob a marca PAPI™ inclusive o isocianato polimérico PAPI™20. Os

poliisocianatos de isocianato estão presentes em quantidade suficiente para impactar o módulo das composições curadas da invenção. Se utilizados em muita quantidade, a taxa de cura da composição cairá a um nível inaceitável. Se utilizados em pouca quantidade, os níveis de módulo desejados não serão atingidos. O isocianato polifuncional está preferivelmente presente numa quantidade de 0,5 por cento em peso ou mais com base no peso da composição, mais preferivelmente 0,9 por cento em peso ou mais e o mais preferivelmente 1,5 por cento em peso ou mais. O isocianato polifuncional está preferivelmente presente numa quantidade de 8 por cento em peso ou menos, com base no peso da composição, mais preferivelmente 5 por cento em peso ou menos e o mais preferivelmente 2,5 por cento em peso ou menos.

A composição da invenção também compreende negro de fumo para conferir à composição a cor negra, viscosidade e resistência à deformação desejadas. Como é desejado que algumas composições adesivas de alto desempenho sejam não condutoras, o negro de fumo utilizado deve ser do tipo não condutor. Negros de carvão do tipo não condutor são bastante conhecidos no estado da técnica e incluem negro de fumo Raven 1040 e Raven 1060 comercializados pela Colombian. Um ou mais negros de carvão podem ser utilizados na composição, contanto que a composição seja não condutora ao nível aqui definido. A quantidade de negro de fumo presente na composição é a quantidade que possa prover a cor, viscosidade e resistência à deformação desejadas. O negro de fumo é preferivelmente utilizado na quantidade de 10 por cento em peso ou mais com base no peso da composição, mais preferivelmente 12 por cento em peso ou mais e o mais preferivelmente 14 por cento em peso ou mais. O negro de fumo está preferivelmente presente numa quantidade de 35 por cento em peso ou menos com base no peso da composição, mais preferivelmente 30 por cento em peso ou menos e o mais preferivelmente 20 por cento em peso ou menos.

menos.

A composição adesiva da invenção pode ainda compreender um catalisador conhecido por promover a cura de poliuretanos na presença de umidade. Catalisadores preferidos incluem sais metálicos tais como carboxilatos de estanho, organo titanatos (tal como alquil titanatos), carboxilatos metálicos e dimorfolinodietil éter ou dimorfolinodietil éteres substituídos com alquila. Preferivelmente, o catalisador compreende uma mistura de carboxilatos metálicos e um de dimorfolinodietil éter ou um dimorfolino dietil éter substituído com alquila. Carboxilatos metálicos preferidos incluem carboxilatos de bismuto. Entre os catalisadores preferidos estão o octoato de bismuto, dimorfolinodietil éter e (di-(2-(3,5-dimetilmorfolino)etil))éter. Tais catalisadores, quando empregados são preferivelmente empregados numa quantidade baseada no peso da composição adesiva de 0 partes em peso ou mais, mais preferivelmente 0,1 partes em peso ou mais, ainda mais preferivelmente 0,2 partes em peso ou mais e o mais preferivelmente 0,4 partes em peso ou mais. Tais catalisadores são preferivelmente empregados numa quantidade, com base no peso da composição adesiva de 5 partes em peso ou menos, mais preferivelmente 1,75 partes em peso ou menos, ainda mais preferivelmente 1 parte em peso ou menos e o mais preferivelmente 0,6 partes em peso ou menos.

O adesivo da invenção pode ser formulado com cargas e aditivos conhecidos no estado da técnica para uso em composições adesivas. Mediante adição de tais materiais, propriedades físicas tais como taxas de fluxo de viscosidade e similares podem ser modificadas. Porém, para evitar hidrólise prematura dos grupos sensíveis à umidade do pré-polímero de poliuretano, as cargas devem ser totalmente secadas antes da mistura com os mesmos.

Componentes opcionais do adesivo da presente invenção incluem cargas de reforço. Tais cargas são bastante

dióxido de titânio, carbonato de cálcio, sílicas de superfície tratada, óxido de titânio, sílica pirogênica, talco e similares. Cargas de reforço preferidas compreendem negro de fumo conforme adiante descrito. Numa
5 concretização, mais de uma carga de reforço pode ser utilizada, das quais uma é o negro de fumo e uma quantidade suficiente de negro de fumo é utilizada para prover a cor negra desejada ao adesivo. As cargas de reforço são utilizadas em quantidade suficiente para
10 aumentar a resistência do adesivo e para prover as propriedades tixotrópicas ao adesivo.

Entre os materiais opcionais na composição adesiva estão as argilas. Argilas preferidas úteis na invenção incluem caolim, caolim de superfície tratada, caolim calcinado,
15 silicatos de alumínio e silicatos de alumínio anidro de superfície tratada. As argilas podem ser utilizadas em qualquer forma, o que facilita a formulação de um adesivo bombeável. Preferivelmente, a argila está na forma de pó pulverizado, filetes secados por pulverização ou
20 partículas finamente trituradas. As argilas podem ser utilizadas numa quantidade de 0 partes em peso da composição adesiva ou mais, mais preferivelmente 1 parte em peso ou mais e ainda mais preferivelmente 6 partes em peso ou mais. Preferivelmente, as argilas são utilizadas
25 numa quantidade de 20 partes em peso ou menos da composição adesiva e mais preferivelmente 10 partes em peso ou menos.

A composição adesiva da presente invenção pode ainda compreender plastificantes para modificar as propriedades
30 reológicas até atingir uma consistência desejada. Tais materiais devem ser isentos de água, inertes a grupos isocianato e compatíveis com um polímero. Plastificantes adequados são bastante conhecidos no estado da técnica e os plastificantes preferidos incluem alquil ftalatos,
35 tais como diocetilftalato ou dibutilftalato, terpeno parcialmente hidrogenado, comercialmente conhecido como "HB-40", trioctil fosfato, plastificantes de epóxi,

"HB-40", trioctil fosfato, plastificantes de epóxi, tolueno-sulfamida, cloroparafinas, ésteres de ácido adípico, óleo de rícino, tolueno e alquil naftalenos. A quantidade de plastificante na composição adesiva é a
5 quantidade que provê as propriedades reológicas desejadas, e que seja suficiente para dispersar o catalisador no sistema. As quantidades aqui descritas incluem as quantidades adicionadas durante a preparação do pré-polímero e durante a combinação do adesivo.

10 Plastificantes preferidos são utilizados na composição adesiva numa quantidade de 0 partes em peso ou mais com base no peso da composição adesiva, mais preferivelmente 5 partes em peso ou mais e o mais preferivelmente 10 partes em peso ou mais. O plastificante é preferivelmente
15 utilizado numa quantidade de 45 partes em peso ou menos, com base na quantidade total da composição adesiva e mais preferivelmente 40 partes em peso ou menos.

A composição da presente invenção pode ainda compreender estabilizantes, que funcionam para proteger a composição
20 adesiva da umidade, inibindo assim o avanço e impedindo a reticulação prematura dos isocianatos na formulação adesiva. Estabilizantes conhecidos pelos habilitados na técnica para adesivos curados com umidade podem ser preferivelmente utilizados. Incluídos entre tais
25 estabilizantes estão o dietilmalonato, alquilatos de alquilfenol, isocianatos sulfônicos de paratolueno, cloreto de benzoíla e formiatos de ortoalquila. Tais estabilizantes são preferivelmente utilizados numa quantidade de 0,1 partes em peso ou mais com base no peso
30 total da composição adesiva, preferivelmente 0,5 partes em peso ou mais e mais preferivelmente 0,8 partes em peso ou mais. Tais estabilizantes são utilizados numa quantidade de 5,0 partes em peso ou menos com base no peso da composição adesiva, mais preferivelmente 2,0
35 partes em peso ou menos e o mais preferivelmente 1,4 partes em peso ou menos.

A composição da presente invenção pode ainda compreender

um promotor de adesão, tais como os descritos em Mahdi, publicação de patente americana 2002/0100550, parágrafos 0055 a 0065 e Hsieh. US 6.015.475 coluna 5, linha 27 até coluna 6, linha 41 aqui incorporada por referência. As quantidades de tais promotores de adesão úteis são também descritas nessas referências e aqui incorporadas por referência.

A composição adesiva pode ainda compreender um material hidrofílico que funcione para atrair umidade atmosférica para a composição. Este material aumenta a velocidade de cura da formulação atraindo umidade atmosférica para a composição. Preferivelmente, o material hidrofílico é um líquido. Entre os materiais hidrosfílicos preferidos estão as pirrolidonas tais como 1 metil-2-pirrolidona, comercializada sob a marca de m-pirol. O material hidrofílico está preferivelmente presente numa quantidade de 0,1 por cento em peso ou mais e mais preferivelmente 0,3 por cento em peso ou mais e preferivelmente 1,0 por cento em peso ou menos e o mais preferivelmente 0,6 por cento em peso ou menos. Opcionalmente, a composição adesiva pode ainda compreender um tixotrópico. Tais tixotrópicos são bastante conhecidos no estado da técnica e incluem alumina, calcário, talco, óxidos de zinco, óxidos de enxofre, carbonato de cálcio, perlita, pó de ardósia, sal (NaCl), ciclodextrina e similares. O tixotrópico pode ser adicionado ao adesivo da composição numa quantidade suficiente para prover as propriedades reológicas desejadas. Preferivelmente, o tixotrópico está presente numa quantidade de 0 partes em peso ou mais com base no peso da composição adesiva, preferivelmente 1 parte em peso ou mais. Preferivelmente, o tixotrópico opcional está presente numa quantidade de 10 partes em peso ou menos com base no peso da composição adesiva e mais preferivelmente 2 partes em peso ou menos.

Outros componentes comumente utilizados em composições adesivas podem ser utilizados na composição adesiva da presente invenção. Tais materiais são bastante conhecidos

pelos habilitados na técnica e podem incluir estabilizantes ultravioleta e antioxidantes e similares. Conforme aqui utilizado, todas as partes em peso relativas aos componentes da composição adesiva baseiam-se em 100 partes totais em peso da composição adesiva.

A composição adesiva da presente invenção pode ser formulada misturando-se os componentes, utilizando meios conhecidos no estado da técnica. Geralmente, os componentes são misturados num misturador adequado. Tal

10 misturação é preferivelmente conduzida numa atmosfera inerte na ausência de oxigênio e umidade atmosférica para evitar reação prematura. Pode ser vantajoso adicionar quaisquer plastificantes à mistura de reação para preparar o pré-polímero contendo isocianato, para que tal

15 mistura possa ser facilmente misturada e manuseada. Alternativamente, os plastificantes podem ser adicionados durante a mistura de todos os componentes. Uma vez formulada a composição adesiva, esta é embalada num recipiente adequado, protegido de umidade atmosférica e

20 oxigênio. O contato com a umidade atmosférica e oxigênio pode resultar em reticulação prematura dos grupos isocianato contendo pré-polímero de poliuretano.

A composição adesiva da invenção é utilizada para unir uma variedade de substratos conforme adiante descrito. A

25 composição pode ser utilizada para unir substratos porosos e não porosos. A composição adesiva é aplicada a um substrato e o adesivo sobre o primeiro substrato é em seguida contatado com um segundo substrato. Em concretizações preferidas, as superfícies sobre as quais

30 o adesivo é aplicado são limpas e preparadas antes da aplicação, veja por exemplo as patentes americanas 4.525.511; 3.707.521 e 3.779.794, cujas partes relevantes são todas incorporadas nesta patente por referência. Geralmente, os adesivos da invenção são aplicados à

35 temperatura ambiente na presença de umidade atmosférica. A exposição à umidade atmosférica é suficiente para resultar em cura do adesivo. A cura pode ser acelerada

mediante adição de água adicional ou aplicando-se calor ao adesivo em cura por meio de calor de convecção, aquecimento por microondas e similares. Preferivelmente, o adesivo da invenção é formulado para prover um tempo de
5 trabalho de 6 minutos ou mais, mais preferivelmente 10 minutos ou mais. Preferivelmente, o tempo de trabalho é de 15 minutos ou menos e mais preferivelmente 12 minutos ou menos.

A composição adesiva é preferivelmente utilizada para
10 ligar vidro a outros substratos, tais como metal ou plásticos. Numa concretização preferida, o primeiro substrato é uma janela de vidro e o segundo substrato é um caixilho de janela. Em outra concretização preferida, o primeiro substrato é um janela de vidro e o segundo
15 substrato é um caixilho de janela de um automóvel. Preferivelmente, a janela de vidro é limpa e tem uma tinta de base (primer) para vidro aplicada sobre a área à qual o adesivo deve ser ligado.

Numa concretização preferida, a composição da invenção é
20 utilizada para substituir janelas em estruturas ou veículos e o mais preferivelmente em veículos. A primeira etapa consiste na remoção do vidro antigo. Isso pode ser executado cortando-se o filete de adesivo que segura a antiga janela no lugar, removendo-se então a referida
25 janela. Em seguida, a nova janela é limpa e preparada com tinta de base. O antigo adesivo existente no flange da janela pode ser removido, embora isto não seja necessário e na maioria dos casos é deixado no lugar. O flange da janela é preferivelmente preparado com tinta de base
30 (primer). O adesivo é aplicado em filete na periferia da janela localizado de forma a contatar o flange da janela quando colocado no veículo. A janela com o adesivo localizado sobre a mesma é então colocada no flange com o adesivo localizado entre a janela e o flange. O filete de
35 adesivo é um filete contínuo que funciona para selar a junção entre a janela e o flange da janela. Um filete contínuo de adesivo é um filete localizado de forma tal

que o filete se conecta em cada extremidade para formar uma vedação contínua entre a janela e o flange quando contatados. Em seguida, o adesivo é deixado curar.

Em outra concretização, as composições da invenção podem ser utilizadas para unir componentes modulares. Exemplos de componentes modulares incluem módulos de veículo, tal como porta, janela ou carcaça.

As viscosidades, conforme aqui descritas, são determinadas de acordo com o procedimento descrito na patente americana 5.922.809, coluna 12 linhas 38 a 49, aqui incorporadas por referência.

Pesos moleculares conforme aqui descritos são determinados de acordo com o procedimento descrito na patente americana Bhat 5.922.809 coluna 12, linhas de 50 a 64, aqui incorporada por referência.

Com referência aos pré-polímeros de poliuretano, a funcionalidade média de isocianato é determinada de acordo com o procedimento descrito na patente americana de Bhat 5.922.809 na coluna 12 linha 65 até coluna 13, linha 26, aqui incorporada por referência.

Concretizações ilustrativas da invenção

Os exemplos seguintes são fornecidos para ilustrar a invenção, não pretendendo, porém, limitar o escopo da invenção. Todas as partes e porcentagens são em peso, salvo se indicado de outra forma.

Preparação de Pré-Polímero de Poliéter

Um pré-polímero de poliuretano poliéter foi preparado misturando-se 980g de um polioxipropileno diol tendo um peso molecular médio de 2.000 com 595g de um polioxipropileno triol tendo um peso molecular médio de 4500 e 455g de um polioxipropileno triol dispersado em estireno acrilonitrila com um peso molecular médio de 5400. A mistura foi executada num reator aquecendo-se a mistura a 48°C. 320 g de difenilmetano-4,4'-diisocianato e 0,17g de octoato estanofo foram adicionados à mistura. A mistura como um todo foi então reagida durante uma hora a 80°C. Finalmente, 1120g de um plastificante de dialquil

ftalato foram adicionados à mistura e o processo de mistura prosseguiu por uma hora.

Preparação de Pré-Polímero de Poliéster 1

Um pré-polímero de poliuretano poliéster foi preparado carregando-se 175 g de um plastificante de dialquil ftalato a um recipiente de reação e aquecendo-se a 48°C. A isto adicionou-se 108 de difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) tendo sido misturados para garantir que o MDI fosse fundido. Então, 717g de copoliéster diol linear (Dynacoll 7381) foram lentamente adicionados e deixados reagir durante trinta minutos. A temperatura máxima permitida foi de 88°C. O poliéster utilizado apresentou um ponto de fusão de 60-62°C.

Preparação de Pré-Polímero de Poliéster 2

Um pré-polímero de poliuretano poliéster foi preparado carregando-se 175 g de um plastificante de dialquil ftalato num recipiente de reação e aquecendo-se a 48°C. A isto, 108 g de difenilmetano-4,4'-diisocianato foram adicionados e misturados para garantir que o MDI fosse fundido. Então, 717g de copoliéster diol linear fundido (Dynacoll 7330) foram lentamente adicionados e deixados reagir durante trinta minutos. A temperatura máxima permitida foi de 88°C. O poliéster utilizado apresentou um ponto de fusão de 80-85°C.

Preparação de Pré-Polímero de Poliéster 3

Um pré-polímero de poliuretano poliéster foi preparado carregando-se 10 g de difenilmetano-4,4'-diisocianato a um recipiente de reação e aquecendo-se a 48°C. Então, 850g de um poliéster diol linear fundido (Dynacoll 7360) foram lentamente adicionados e misturados. Os materiais foram deixados reagir durante 30 minutos com um temperatura máxima permitida de 88° C. O poliéster utilizado apresentou um ponto de fusão de 53-55°C.

Composição de Adesivos

Todos os adesivos foram feitos de acordo com o seguinte procedimento de composição, utilizando-se as porcentagens de matéria prima relacionadas nas Tabelas 1 e 2 abaixo. A

temperatura de composição. Os adesivos sem os pré-polímeros de poliéster foram feitos à temperatura ambiente; por outro lado, o recipiente de mistura foi aquecido a 85°C, 85°C e 55°C, respectivamente, para os

5 três pré-polímeros de poliuretano poliéster dos Exemplos de 2 a 4. Se era utilizada uma combinação desses três pré-polímeros, o recipiente de mistura era ajustado para uma temperatura mais alta. O recipiente de mistura era aquecido até a temperatura desejada de acordo com os pré-

10 polímeros de poliuretano poliéster utilizados. As quantidades apropriadas de pré-polímero de poliéter e de isocianato multifuncional (Desmodur® N3300 ou PATI™2020) foram carregadas no recipiente e degasificadas sob vácuo durante 15 minutos. Os pré-polímeros de poliuretano

15 poliéster foram então adicionados e os materiais degasificados sob vácuo por mais 15 minutos. O negro de fumo e as cargas de argila foram adicionados e misturados durante cinco minutos a baixa velocidade sob vácuo até que as cargas fossem suficientemente umedecidas pelos

20 pré-polímeros. A velocidade de mistura foi aumentada e as cargas dispersadas durante 20 minutos. Finalmente, os catalisadores de dimorfolino dietil éter e de octoato de bismuto e a N-metil pirrolidona foram adicionados ao recipiente de mistura e a mistura foi misturada sob vácuo

25 por mais 10 minutos.

Procedimentos de Teste

Módulo de DMA : O módulo de armazenamento dos adesivos totalmente curados foi determinado a 25° C utilizando-se um DMA da TA Instruments de acordo com a Método ASTM D

30 4065.

Resistividade de Volume: A resistividade de volume dos adesivos totalmente curados foi determinada utilizando-se Resistividade Hewlett Packard 16008B e um Medidor de Alta Resistência 4339B. Uma amostra de 40mm quadrados e 2 mm

35 de espessura foi colocada em contato direto com os eletrodos e uma tensão aplicada de 100V foi utilizada para determinar a resistividade de volume em unidades de

para determinar a resistividade de volume em unidades de ohm cm. Valores maiores que 5×10^{10} foram considerados como tendo baixa condutividade.

Módulo de Armazenamento (Resistência à Pré-Cura) em

- 5 Tempos Curtos de Cura: O módulo de armazenamento dos adesivos foi determinado em tempos curtos de cura mediante o uso de um Reômetro de Tensão Dinâmico (DSR). O DSR foi programado para aplicar uma tensão a uma frequência de cinco rad/seg utilizando geometria de
- 10 placas paralelas de 8mm com um altura de separação de placa de 1 mm. A amostra de adesivo foi aplicada às placas e o módulo de armazenamento registrado a cada 2 minutos para as primeiras duas horas nas temperaturas indicadas.

- 15 Teste de Deformação a Alta Temperatura: Uma propriedade de desempenho importante de um adesivo foi a capacidade de manter a forma de filete apropriada após aplicação. Um teste desta propriedade foi um teste de deformação em que um filete de adesivo em triângulo isósceles (de lados
- 20 iguais) de 8mm x 12mm é dispensado com uma pistola de calafetação padrão sobre uma superfície mantida num ângulo de 60° da horizontal. O desempenho aceitável foi uma deflexão mínima da ponta do filete; nenhum defeito ou alteração no formato é preferido. O teste utilizado aqui
- 25 foi conduzido em adesivos após envelhecimento por 10 horas a 80°C . Os adesivos foram dispensados enquanto ainda quentes a 80°C e a quantidade de deformação foi registrada como o número de mm de deflexão da ponta do filete.

- 30 Viscosidade de Fluxo de Pressão: a viscosidade de fluxo de pressão é determinada como o tempo (segundos) necessários para extrudar 20 gramas de adesivo através de um capilar. A largura do capilar foi fixada em 0,203" (25,4 mm) e a pressão aplicada é de 80 psi ($5,5 \times 10^5 \text{Pa}$).
- 35 Salvo se indicado de outra forma, todos os valores de viscosidade de fluxo de pressão foram determinados a $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Resultados

A Tabela 1 descreve as formulações testadas e os resultados.

Os adesivos testados podem ser dispensados à temperatura ambiente (tipicamente demonstrando um faixa de viscosidade de fluxo de pressão entre 20 e 50 segundos para materiais que serão aplicados com uma pistola de calafetação).

Quando nenhum pré-polímero de poliéster ou quando somente um poliéster de baixa fusão (Exemplos 1 e 2 respectivamente) foi utilizado, os materiais apresentaram resistência à deformação insatisfatória a 80°C. A incorporação de uma pequena porcentagem de um poliéster a temperatura de fusão mais alta, os pré-polímeros de poliéster 2 e 3 nos Exemplos 3 e 4 respectivamente, resolveram a questão da deformação, sem afetar de forma adversa a viscosidade à temperatura ambiente.

O módulo G' , porém, foi fortemente afetado pela incorporação de pequenas quantidades de um isocianato multifuncional, conforme consta dos Exemplos 3 e 4.

TABELA 1

Formulação/Exemplo#	1	2	3	4
Pré-polímero de poliéter	58,5	63	63	63
Isocianato multifuncional 1	2		1	1
DMDEE	0,3	0,4	0,36	0,36
Octoato de bismuto	0,2	0,25	0,2	0,2
M-Pyrol™	0,3	0,3	0,3	0,3
Argila	22,7	15,05	13,14	13,14
Negro de carvão, não condutor	16	16	16	16
Pré-polímero de poliéster 1		5	3	3
Pré-polímero de poliéster 2			3	
Pré-polímero de poliéster 3				3
Total	100,0	100	100	100
Módulo de armazenamento (MPa)			23,5	24,4
Condutividade (Ohm cm)	7,45E+14	7,03E+14	1,68E+15	2,67E+15
Reologia (deformação em mm)	> 10	0	0	0
Viscosidade de fluxo de pressão (seg)	15	30	34	31
Resistência à pré-cura G'(Pa) por DSR a 23°C				
Tempo Horas				
0	1,29E+03	6,74E+04	1,19E+05	2,04E+05
0,5	2,62E+03	3,40E+05	2,74E+05	5,18E+05
1	1,64E+04	6,88E+05	6,03E+05	9,56E+05
1,5	5,57E+04	1,02E+06	1,00E+06	1,34E+06
2,0	1,17E+05	1,34E+06	1,33E+06	1,70E+06
Isocianato multifuncional 1 é o isocianato Desmodur (R) N3300				
DMDEE é dimorfolino dietil éter				
O negro de carvão é o negro de carvão Raven 1040				

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva, caracterizada pelo fato de compreender:

5 a). um ou mais pré-polímeros baseados em poliéter com funcionalidade de isocianato;

b). um ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de isocianato, sendo que um ou mais poliésteres utilizados para preparar os pré-polímeros têm pontos de fusão de 40 a 59°C;

10 c). um ou mais poliisocianatos tendo uma funcionalidade nominal de 3 ou mais;

d). um ou mais negros de fumo não condutores;

e). um ou mais catalisadores para a reação de porções de isocianato com grupos hidroxila; e

15 f) um ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de isocianato, sendo que o um ou mais poliésteres utilizados para preparar os pré-polímeros têm pontos de fusão de 60 a 90°C.

20 2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os pré-polímeros de poliéter com funcionalidade de isocianato compreenderem um ou mais polióis de dispersão contendo partículas de um polímero orgânico.

25 3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de:

os um ou mais pré-polímeros baseados em poliéter com funcionalidade de isocianato (a) estarem presentes numa quantidade de 25 a 55 por cento;

30 os um ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de isocianato (b), estarem presentes numa quantidade de 1 a 5 por cento;

os um ou mais isocianatos polifuncionais (c) estarem presentes numa quantidade de 0,9 a 8 por cento;

35 os um ou mais negros de fumo não condutores (d) estarem presentes numa quantidade de 5 a 35 por cento;

os um ou mais catalisadores (e) estarem presentes numa quantidade de 0,005 a 2 por cento; e

os um ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de isocianato (f), estarem presentes numa quantidade de 1 a 5 por cento;

sendo que as porcentagens estão baseadas no peso da
5 composição.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de a composição demonstrar, mediante cura, um módulo de 2,0 MPa ou maior a 25°C, medido de acordo com ASTM D4065; um resistividade de
10 volume de 5×10^{10} ohm cm ou maior; uma deformação de uma amostra não curada inferior a 2mm, uma viscosidade de fluxo de pressão de 20 a 50 e um módulo de armazenamento de $5,3 \times 10^5$ Pa ou maior.

5. Método para unir dois ou mais substratos, caracterizado pelo fato de compreender contatar os dois
15 ou mais substratos com uma composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, dispostos ao longo de pelo menos uma porção da área na qual os substratos estão em contato.

20 6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de pelo menos um dos substratos ser vidro de janela.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de pelo menos um dos outros substratos ser um
25 edifício ou veículo.

8. Método para substituir uma janela de veículo, caracterizado pelo fato de compreender:

i). remover a janela do veículo;

ii). aplicar uma composição, conforme definida em
30 qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, a uma janela de reposição ou ao flange do veículo adaptado para reter a janela no veículo;

iii). contatar o flange do veículo e a janela de reposição com a composição disposta entre a janela de
35 reposição e o flange do veículo; e

iv). permitir que o adesivo cure.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO ADESIVA E MÉTODO PARA UNIR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS"

A invenção é uma composição compreendendo: a). um ou mais
5 pré-polímeros baseados em poliéter com funcionalidade de
isocianato; b). um ou mais pré-polímeros de poliéster com
funcionalidade de isocianato, sendo que o ou mais
poliésteres são utilizados para preparar os pré-polímeros
têm pontos de fusão de 45 a 59°C; c). um ou mais
10 poliisocianatos tendo uma funcionalidade nominal de 3 ou
mais; d). um ou mais negros de carvão não condutores; e).
um ou mais catalisadores para a reação de porções de
isocianato com grupos hidroxila. Numa concretização
preferida, a composição da invenção compreende ainda um
15 ou mais pré-polímeros de poliéster com funcionalidade de
isocianato, sendo que um ou mais poliésteres utilizados
para preparar os pré-polímeros tem pontos de fusão de 60
a 90°C.