



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0813070-1 B1

(22) Data do Depósito: 22/07/2008

(45) Data de Concessão: 13/10/2020



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE DUAS PARTES E MÉTODO PARA COLAR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS JUNTOS

(51) Int.Cl.: C08G 18/10; C08G 18/20; C08G 18/48; C08G 18/08; C08G 18/12; (...).

(52) CPC: C08G 18/10; C08G 18/20; C08G 18/48; C08G 18/0895; C08G 18/12; (...).

(30) Prioridade Unionista: 23/07/2007 US 60/961,577.

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

(72) Inventor(es): ULRICH TRIBELHORN; RENATE R. HERGER HASSAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2008070775 de 22/07/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/015149 de 29/01/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/01/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE DUAS PARTES, E MÉTODO PARA COLAR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS A invenção é uma composição de duas partes compreendendo: (A) um componente contendo grupo funcional isocianato compreendendo um ou mais poliisocianatos e um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias derivadas de poli (óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos sendo que o peso equivalente das cadeias é predominantemente de cerca de 780 ou maior; (B) um componente reativo com isocianato compreendendo um ou mais poli (óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo, predominantemente, peso equivalente de cerca de 960 ou maior e grupos terminais que são reativos com grupos isocianato; (C) um ou mais compostos de baixo peso molecular tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato e um peso molecular de 120 ou menos sendo que os compostos de baixo peso molecular estão presentes como um resíduo no pré-polímero contendo grupo funcional isocianato, como um componente do componente reativo com isocianato ou ambos; (D) um ou mais catalisadores para a reação de grupos funcionais isocianato com (...).

"COMPOSIÇÃO DE DUAS PARTES E MÉTODO PARA COLAR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS JUNTOS"

Campo da invenção

[001] A invenção refere-se a um adesivo de poliuretano de duas partes para colar substratos que exhibe uma baixa mudança em módulo G numa faixa de temperatura onde tais adesivos são utilizados. Noutra incorporação, a invenção refere-se ao uso de tal composição adesiva para colar substratos.

Histórico da invenção

[002] Os adesivos de poliuretano são usados para colar vários tipos de substratos, por exemplo, vidro, plástico, plástico reforçado com fibra e metais que pode estar revestidos ou não-revestidos, vide as patentes U.S. nºs 5.719.252 e 5.143.996. Na indústria automobilística usam-se adesivos de poliuretanos de duas partes para colar comportas de descarga, módulos de tetos, aerofólios e peças de guarnições. É desejável que a rigidez do adesivo após cura permaneça relativamente constante em toda temperatura de uso da estrutura colada. A rigidez de um material polimérico pode ser medida determinando o módulo G, que é medido de acordo com DIN EN ISO 6721-2. Para automóveis tal temperatura de uso varia de cerca de -30°C a cerca de 100°C para exposições de longo prazo e de até cerca de 180°C para exposições de curto prazo. Muitas composições adesivas de poliuretano curadas exibem uma transição vítrea em tal faixa de temperatura. Quando um material sofre uma transição vítrea a rigidez e o módulo G são afetados negativamente. Em determinadas aplicações qualquer redução de rigidez afeta negativamente a capacidade da estrutura montada de permanecer colada.

[003] Na montagem de peças o tempo de indústria é crucial

e a velocidade de cura de adesivos é um parâmetro importante. Além disso, para muitos substratos exige-se um primer para um adesivo colar numa superfície o que adiciona etapas e custos para a montagem de estruturas. Portanto, desejam-se adesivos que podem colar determinados substratos sem a necessidade de um primer.

[004] Há necessidade de um poliuretano de duas partes que exiba uma baixa mudança em rigidez, módulo G, na temperatura de uso prevista, que cure rapidamente e cole bem substratos sem a necessidade de um primer.

Sumário da invenção

[005] A invenção é uma composição de duas partes compreendendo: (A) um componente contendo grupo funcional isocianato compreendendo um ou mais poliisocianatos e um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias derivadas de poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos sendo que o peso equivalente das cadeias é predominantemente de cerca de 780 ou maior; (B) um componente reativo com isocianato compreendendo um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo, predominantemente, peso equivalente de cerca de 960 ou maior e grupos terminais que são reativos com grupos isocianato; (C) um ou mais compostos de baixo peso molecular tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato e um peso molecular de 120 ou menos sendo que os compostos de baixo peso molecular estão presentes como um resíduo no pré-polímero contendo grupo funcional isocianato, como um componente do componente

reativo com isocianato ou ambos; (D) um ou mais catalisadores para a reação de grupos funcionais isocianato com grupos funcionais reativos com isocianato sendo que o catalisador pode localizar-se no componente contendo grupo funcional isocianato ou no componente reativo com isocianato.

[006] Uma composição de duas partes compreendendo: (A) um componente contendo grupo funcional isocianato compreendendo um ou mais poliisocianatos e um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos sendo que as cadeias de poli(óxido de propileno) e de copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno contêm, predominantemente, 15 ou mais unidades monoméricas; (B) um componente reativo com isocianato compreendendo um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos sendo que as cadeias de poli(óxido de propileno) e de copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno contêm, predominantemente, 20 ou mais unidades monoméricas e unidades terminais que são reativas com grupos isocianato; (C) um ou mais compostos de baixo peso molecular tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato e um peso molecular menor ou igual a 120 sendo que os compostos de baixo peso molecular estão presentes como um resíduo no pré-polímero contendo grupo funcional isocianato, como um componente do componente reativo com isocianato ou ambos; (D) um ou mais catalisadores para a reação de grupos funcionais isocianato com grupos reativos com isocianato sendo que o catalisador pode localizar-se no componente contendo grupo

funcional isocianato ou no componente reativo com isocianato.

[007] Numa incorporação preferida, o catalisador compreende um ou mais diaza-bicicloalcanos ou um ou mais sais de diaza-bicicloalcenos e preferivelmente um ou mais de cada.

[008] Noutra incorporação, a invenção é um método para colar substratos compreendendo: (I) contatar o componente de funcionalidade isocianato, Parte A, e o componente reativo com isocianato, Parte B, da composição da invenção aqui descrita; (II) contatar a mistura da etapa (I) com um ou mais substratos; (III) contatar os substratos com a mistura da etapa (I) disposta entre os substratos; (IV) permitir que a mistura da etapa (I) cure de modo a colar os substratos.

[009] As composições da invenção exibem uma baixa variação de rigidez medida por módulo G na temperatura de uso de muitas estruturas, preferivelmente em temperaturas de uso constantes de cerca de -30°C a cerca de 100°C e durante período curto, isto é, menos que uma hora, de até 180°C . As composições da invenção curam em temperaturas ambiente, de cerca de 10°C a cerca de 40°C . Além disso, as composições da invenção demonstram aderência sem primer em determinados substratos tais como composto de moldagem de folha (SMC), peças moldadas por injeção reativa (tipicamente peças de poliuretano) e metais eletrorevestidos (tal como aço), e similares. As composições da invenção podem ser usadas para montar peças automotivas, e peças de plástico industrial. Em incorporações preferidas, as duas partes da composição podem ser combinadas numa razão volumétrica de cerca de 1:1.

Descrição das figuras

[010] A Figura 1 é um gráfico do módulo de cisalhamento dos Exemplos 7, 8 e 12 contra temperatura.

[011] A Figura 2 provê curvas de DSC das composições curadas dos Exemplos 7, 8 e 12.

Descrição detalhada da invenção

[012] A invenção refere-se a uma composição reativa de duas partes. As duas partes reagem uma com a outra e quando contatadas têm propriedades adesivas e sofrem uma reação de cura através da qual a composição é capaz de colar substratos. Uma parte da composição compreende, ou contém, um componente de funcionalidade isocianato. Um componente de funcionalidade isocianato contém um ou mais compostos contendo grupos isocianato e um ou mais oligômeros e/ou pré-polímeros baseados em poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo grupos isocianato. Pode-se referir a este componente como a parte ou face de resina. O outro componente da composição é um componente reativo com isocianato que compreende, ou contém, um ou mais compostos, oligômeros ou pré-polímeros baseados em poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos, que contêm grupos que são reativos com grupos isocianato. Frequentemente, refere-se ao componente reativo com isocianato como componente de cura. O produto de reação é um produto curado que é capaz de colar determinados substratos.

[013] Para uso nesta invenção, os poliisocianatos preferíveis incluem poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, heterocíclicos ou aromáticos, ou misturas dos mesmos. Preferivelmente, os poliisocianatos usados têm uma funcionalidade isocianato média de pelo menos cerca de 2,0 e um peso equivalente de pelo menos cerca de 80.

Preferivelmente, a funcionalidade isocianato do poliisocianato é de pelo menos cerca de 2,0, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 2,2, e muito preferivelmente é de pelo menos cerca de 2,4; e preferivelmente, não é maior que cerca de 4,0, mais preferivelmente não é maior que cerca de 3,5, e muito preferivelmente não é maior que cerca de 3,0. Funcionalidades maiores também podem ser usadas, mas podem causar reticulação excessiva, e resultarem numa composição muito viscosa para manusear e aplicar facilmente, e podem fazer com que a composição curada seja muito frágil. Preferivelmente, o peso equivalente do poliisocianato é de pelo menos cerca de 100, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 110, e muito preferivelmente é de pelo menos cerca de 120; e preferivelmente não é maior que cerca de 300, mais preferivelmente não é maior que cerca de 250, e muito preferivelmente não é maior que cerca de 200. Preferivelmente, o isocianato usado é um isocianato aromático.

[014] Exemplos de poliisocianatos úteis incluem diisocianato de etileno, diisocianato de isoforona, bis(4-isocianato ciclo-hexil)metano, diisocianato de trimetil hexametileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,2-dodecano, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- e 1,4-diisocianato de ciclo-hexano e misturas destes isômeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metil ciclo-hexano (vide por exemplo, German Auslegeschrift nº 1.202.785), diisocianato de 2,4- e 2,6-hexa-hidrotolileno e misturas destes isômeros, diisocianato de hexaidro 1,3- e/ou 1,4-fenileno, diisocianato

de per-hidro 2,5'- e/ou 4,4'-difenil metano, diisocianato de 1,3- e 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4'- e 2,6-tolileno e misturas destes isômeros, 2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato de difenil metano, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4',4"-triisocianato de trifenil metano, diisocianatos de tetrametil xileno, derivados poliméricos dos isocianatos descritos anteriormente, poli(isocianatos de fenil metileno) do tipo obtido condensando anilina com formaldeído, seguido por fosgenação e tal como descrito, por exemplo, nas patentes inglesas 874.430 e 848.671, poliisocianatos de arila perclorados do tipo descrito em German Auslegeschrift 1.157.601, poliisocianatos contendo grupos carbodiimida do tipo descrito na patente alemã 1.092.007, diisocianatos do tipo descrito na patente U.S. nº 3.492.330, poliisocianatos contendo grupos alofanato do tipo descrito, por exemplo, na patente inglesa 994.890, na patente belga 761.626 e no pedido de patente holandesa publicado nº 7.102.524, poliisocianatos contendo grupos isocianurato do tipo descrito nas patentes alemãs 1.022.789, 1.222.067 e 1.027.934 e em German Offenlegungsschrift 1.929.034 e 2.004.048, poliisocianatos contendo grupos uretano do tipo descrito, por exemplo, na patente belga 752.261 ou na patente U.S. nº 3.394.164, poliisocianatos contendo grupos uréia acrilados tais como descritos na patente alemã 1.230.778, poliisocianatos contendo grupos biureto do tipo descrito, por exemplo, na patente alemã 1.101.392, na patente inglesa 889.050 e na patente francesa 7.017.514, poliisocianatos obtidos por reações de telomerização do tipo descrito, por exemplo, na patente belga 723.640, poliisocianatos contendo grupos éster do tipo descrito, por exemplo nas patentes inglesas 965.474 e

1.072.956, na patente U.S. nº 3.567.763 e na patente alemã 1.231.688 e produtos de reação dos isocianatos supramencionados com acetais tal como descrito na patente alemã 1.072.385. Os poliisocianatos mais preferidos incluem 4,4'-diisocianato de difenil metano e derivados poliméricos do mesmo, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametil xileno, diisocianato de 1,6-hexametileno e derivados poliméricos do mesmo, bis(4-isocianato ciclohexil)metano, e diisocianato de trimetil hexametileno. Muito preferivelmente o poliisocianato é diisocianato de difenil metano (comumente referido como MDI) ou derivados poliméricos do mesmo.

[015] Numa incorporação preferida, os pré-polímeros tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos que têm comprimentos de cadeia tal que a temperatura de transição vítrea dos polímeros curados contendo tais pré-polímeros exibem uma temperatura de transição vítrea menor ou igual à cerca de -40°C ou menos, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de -45°C e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de -50°C . O componente contendo isocianato compreende o produto de reação de um excesso baseado em equivalentes de um ou mais poliisocianatos com um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos. Preferivelmente, o componente contendo grupo funcional isocianato compreende um ou mais pré-polímeros contendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de

propileno ou misturas dos mesmos cuja cadeia tem peso equivalente maior ou igual à cerca de 780, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 960, ainda mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 1.000 e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 1.500. Preferivelmente, o componente contendo grupo funcional isocianato compreende um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos cuja cadeia tem peso equivalente menor ou igual à cerca de 4.000, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 3.000, e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 2.000. Preferivelmente, o produto de reação resultante compreende um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos cuja cadeia exibe, predominantemente, peso equivalente maior ou igual à cerca de 780, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 960, ainda mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 1.000 e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 1.500. Preferivelmente, o produto de reação resultante compreende um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos cuja cadeia exibe, predominantemente, peso equivalente menor ou igual à cerca de

4.000, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 3.000, e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 2.000. "Predominantemente" significa que a grande maioria das cadeias do um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tem os pesos equivalentes mencionados. Mais preferivelmente, substancialmente todas as cadeias do resíduo de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos exibem os pesos equivalentes descritos. "Substancialmente todas" significa que pode haver uma quantidade menor das cadeias poliméricas que não satisfaz as limitações de peso equivalente, mas tal quantidade mínima não afetam as propriedades da composição curada da invenção. "Substancialmente todas e consiste essencialmente de" são expressões usadas de maneira equivalente. Noutra incorporação preferida, os pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato consistem de um ou mais pré-polímeros tendo em suas cadeias principais de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos exibem um peso equivalente mencionado. "Consiste de" significa que os pré-polímeros de funcionalidade isocianato resultantes contêm poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos nos quais todas as cadeias exibem pesos equivalentes mencionados.

[016] Quando aqui usado com respeito a poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, o termo "cadeias" refere-se a segmentos poliméricos somente de óxido de propileno ou óxido de

propileno e óxido de etileno. Neste contexto, o termo "cadeias" não inclui os iniciadores. Consequentemente, os pesos e números de unidades monoméricas aqui referidos em relação às cadeias de óxido de propileno ou óxido de propileno e óxido de etileno são citados com base em equivalentes.

[017] Numa incorporação preferida, o pré-polímero contendo grupo isocianato não contém cadeias de poli(óxido de propileno) ou de copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno tendo pesos equivalentes menores que cerca de 780, mais preferivelmente menores que cerca de 960, ainda mais preferivelmente menores que cerca de 1.000 e muito preferivelmente menores que cerca de 1.500. Numa incorporação preferida, o componente contendo grupo funcional isocianato não contém pré-polímeros tendo em suas cadeias principais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno tendo pesos equivalentes maiores que cerca de 4.000, mais preferivelmente maiores ou iguais à cerca de 3.000 e muito preferivelmente maiores ou iguais à cerca de 2.000.

[018] Noutra incorporação, os pré-polímeros contendo grupo isocianato contêm o resíduo de um ou mais poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos nos quais as cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos contêm um número suficiente de unidades monoméricas tal que a temperatura de transição vítrea das cadeias poliméricas curadas contendo tais polímeros exibe uma temperatura de transição vítrea menor ou igual à cerca de -40°C , mais preferivelmente menor

ou igual à cerca de -45°C ou menor e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de -50°C . Os pré-polímeros contendo grupo isocianato compreendem um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos sendo que as cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos são predominantemente maiores que cerca de 15 unidades monoméricas. Quando usado aqui, "cadeias de polioxialquileno" significam cadeias contendo unidades de poli(óxido de propileno), unidades de copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou uma mistura das mesmas. "Predominantemente de cerca de 15 ou mais unidades monoméricas" significa que a grande maioria das cadeias do um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos tem cerca de 15 ou mais unidades monoméricas. Mais preferivelmente, o um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato têm em sua cadeia principal o resíduo de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou uma mistura dos mesmos sendo que as cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos onde substancialmente todas as cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos têm cerca de 15 ou mais unidades monoméricas. "Substancialmente todas as cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos têm mais de 15

unidades monoméricas" significa que há uma quantidade menor com menos que 15 unidades monoméricas, mas que não afetam as propriedades da composição curada da invenção. Noutra incorporação preferida, os pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou uma mistura dos mesmos consistem de cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno tendo 15 ou mais unidades monoméricas por cadeia. "Consiste de" significa que o componente de funcionalidade isocianato resultante contém somente cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno tendo 15 ou mais unidades monoméricas por cadeia. Mais preferivelmente, o número de unidades monoméricas por cadeia nos poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos é de cerca de 20 ou mais unidades monoméricas e muito preferivelmente é de cerca de 30 ou mais unidades monoméricas. Mais preferivelmente, o número de unidades monoméricas por cadeia de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou misturas dos mesmos é de cerca de 120 ou menos e muito preferivelmente é de cerca de 60 ou menos unidades monoméricas. Numa incorporação preferida, o componente contendo isocianato não contém uma cadeia de poli(óxido de propileno) ou de copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno tendo menos que cerca de 15 unidades monoméricas, mais preferivelmente menos que cerca de 20 unidades monoméricas e muito preferivelmente menos que cerca de 30

unidades monoméricas. Numa incorporação preferida, o componente contendo isocianato não contém uma cadeia de poli(óxido de propileno) ou de copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno tendo mais que cerca de 120 unidades monoméricas, e muito preferivelmente mais que cerca de 60 unidades monoméricas por cadeia.

[019] Os pré-polímeros de funcionalidade isocianato para uso na composição exibem, preferivelmente, uma funcionalidade isocianato média de pelo menos 2 e um peso molecular de pelo menos 2.000. Preferivelmente, a uma funcionalidade isocianato média do pré-polímero é de pelo menos cerca de 2,0, e mais preferivelmente é de pelo menos cerca de 2,2. Preferivelmente, a uma funcionalidade isocianato não é maior que cerca de 4,0, mais preferivelmente não é maior que cerca de 3,5 e muito preferivelmente não é maior que cerca de 3,0. Preferivelmente, o peso molecular médio ponderal do pré-polímero é de pelo menos cerca de 2.500, e mais preferivelmente é de pelo menos cerca de 3.000; e preferivelmente não é maior que cerca de 40.000, ainda mais preferivelmente não é maior que cerca de 20.000, mais preferivelmente não maior que cerca de 15.000, e muito preferivelmente não é maior que cerca de 10.000. O pré-polímero pode ser preparado por qualquer método apropriado, por exemplo, reagindo os poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno ou uma mistura dos mesmos contendo pelo menos dois grupos reativos com isocianato com um excesso estequiométrico de um poliisocianato em condições suficientes de reação para formar o pré-polímero correspondente. O pré-polímero podem ser preparado por qualquer método apropriado, tal como

polimerização em massa ou polimerização em solução. A reação para preparar o pré-polímero é executada em condições anidras, preferivelmente numa atmosfera inerte, tal como uma camada de nitrogênio, para impedir reticulação dos grupos isocianato por umidade atmosférica. A reação é catalisada por um catalisador para a reação de grupos isocianato com grupos reativos com isocianato. Exemplos de tais catalisadores incluem sais estanosos de ácidos carboxílicos, tais como octoato estanoso, oleato estanoso, e laurato estanoso; dicarboxilatos de dialquil estanho, tais como dilaurato de dibutil estanho e diacetato de dibutil estanho, aminas terciárias e mercaptídeos de estanho. Preferivelmente, a reação para preparar o polímero é catalisada por octoato estanoso. A quantidade de catalisador empregada está, geralmente, entre cerca de 0,005 e cerca de 5 por cento em peso da mistura catalisada, dependendo da natureza do isocianato. Preferivelmente, executa-se a reação numa temperatura entre cerca de 0°C e cerca de 150°C, mais preferivelmente entre cerca de 25°C e cerca de 80°C, até que o conteúdo residual de isocianato determinado por titulação de uma amostra esteja muito próximo do valor teórico desejado. Preferivelmente, o conteúdo de isocianato nos pré-polímeros está na faixa de cerca de 6 por cento a cerca de 35 por cento em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 8 por cento a 30 por cento em peso e muito preferivelmente na faixa de cerca de 10 por cento a cerca de 25 por cento em peso.

[020] O componente contendo grupo isocianato está presente na composição da invenção numa quantidade suficiente para formar um componente curado quando combinado com o

composto reativo com isocianato que é capaz de colar substratos de maneira tal que os substratos permaneçam colado quando expostos a temperaturas de cerca de -30°C a cerca de 100°C por longos períodos de tempo, tal como 10 anos; e até temperaturas de cerca de 180°C por curtos períodos de até cerca de 30 minutos, preferivelmente até cerca de 1 hora. Preferivelmente, um ou mais poliisocianatos e um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas das mesmas está presente na composição da invenção numa quantidade maior ou igual à cerca de 20 por cento em peso, mais preferivelmente, maior ou igual à cerca de 30 por cento em peso e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 40 por cento em peso. Preferivelmente, o um ou mais poliisocianatos um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em sua cadeia principal o resíduo de uma ou mais cadeias de poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas das mesmas está presente na composição da invenção numa quantidade menor ou igual à cerca de 80 por cento em peso, mais preferivelmente, menor ou igual à cerca de 70 por cento em peso e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 60 por cento em peso.

[021] O componente reativo com isocianato compreende um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos onde tais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos têm grupos reativos com isocianato. "Grupo reativo com isocianato" significa

qualquer parcela ou grupo funcional que reage com uma parcela ou grupo isocianato e preferivelmente é um grupo contendo hidrogênio ativo. Numa incorporação preferida, o um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos têm um comprimento de cadeia tal que a temperatura de transição vítrea das cadeias poliméricas curadas contendo tais um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos exibem uma temperatura de transição vítrea menor ou igual à cerca de -40°C , mais preferivelmente menor ou igual à cerca de -45°C e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de -50°C . Preferivelmente, o peso equivalente do um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas contidos no componente reativo com isocianato é maior ou igual à cerca de 780, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 960, ainda mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 1.000 e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 1.500. Preferivelmente, o peso equivalente do um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos contidos no componente reativo com isocianato é menor ou igual à cerca de 4.000, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 3.000, e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 2.000. Preferivelmente, o um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos contidos no componente reativo com isocianato exibem, predominantemente, pesos equivalentes maiores ou iguais à cerca de 780, mais preferivelmente

maiores ou iguais à cerca de 960, ainda mais preferivelmente maiores ou iguais à cerca de 1.000 e muito preferivelmente maiores ou iguais à cerca de 1.500. Preferivelmente, poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos contidos no componente reativo com isocianato exibem, predominantemente, pesos equivalentes menores ou iguais à cerca de 4.000, mais preferivelmente menores ou iguais à cerca de 3.000, e muito preferivelmente menores ou iguais à cerca de 2.000. "Predominantemente" significa que a grande maioria do um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tem os pesos equivalentes mencionados. Mais preferivelmente, substancialmente todos um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos exibem os pesos equivalentes descritos. "Substancialmente todas" significa que pode haver uma quantidade menor das cadeias poliméricas que não satisfaz as limitações de peso equivalente mas tal quantidade mínima não afetam as propriedades da composição curada da invenção. Noutra incorporação preferida, o componente contendo grupo reativo com isocianato contém um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos que consiste dos pesos equivalentes mencionados. "Consiste de" significa que os poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos exibem pesos equivalentes mencionados.

[022] Noutra incorporação, o componente reativo com isocianato compreende um ou mais poli(óxidos de propileno),

copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos onde o número de unidades monoméricas é tal que a composição curada resultante da invenção exhibe uma temperatura de transição vítrea menor ou igual à cerca de -40°C , mais preferivelmente menor ou igual à cerca de -45°C e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de -50°C . Preferivelmente, o componente reativo com isocianato compreende um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos que, predominantemente, têm 20 ou mais unidades monoméricas e unidades terminais no um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos que são reativas com grupos isocianato. "Predominantemente mais que cerca de 20 unidades monoméricas" significa que a grande maioria das unidades de polioxiálquileno tem mais que cerca de 20 unidades. Mais preferivelmente, os poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos do componente reativo com isocianato contêm substancialmente todos os poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo cadeias de cerca de 20 ou mais unidades monoméricas. "substancialmente todas as cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo 20 ou mais unidades monoméricas" significa que há uma quantidade menor de unidades com menos que cerca de 20, mas tal quantidade menor não afeta as propriedades da composição da invenção. Noutra incorporação preferida, o um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de

propileno ou misturas dos mesmos do componente reativo com isocianato consiste de 20 ou mais unidades monoméricas. "Consiste de" significa que o um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos do componente de funcionalidade isocianato resultante contém somente cadeias tendo 20 ou mais unidades monoméricas por cadeia. Mais preferivelmente, o número de unidades monoméricas por cadeia no um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos do composto reativo com isocianato é de cerca de 25 ou mais unidades monoméricas e muito preferivelmente de cerca de 30 ou mais unidades monoméricas. Mais preferivelmente, o número de unidades monoméricas por cadeia nas cadeias do um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos do componente reativo com isocianato é de cerca de 70 ou menos unidades monoméricas e muito preferivelmente de cerca de 50 ou menos unidades monoméricas. Numa incorporação preferida não contém cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo menos que 20 unidades monoméricas e mais preferivelmente menos que 25 unidades monoméricas e muito preferivelmente menos que 30 unidades monoméricas. Numa incorporação preferida, o componente contendo grupo reativo com isocianato não contém cadeias de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos tendo mais que cerca de 70 unidades monoméricas, e mais preferivelmente não contém cadeias tendo mais que 50 unidades monoméricas.

[023] Quando aqui usado, o termo "grupo reativo com isocianato" inclui qualquer grupo ou parcela contendo uma parcela ou grupo com hidrogênio ativo, ou um composto de funcionalidade imino. Para os propósitos desta invenção, um grupo contendo hidrogênio ativo refere-se a um grupo contendo um átomo de hidrogênio que, por causa da sua posição na molécula, exibe atividade significativa de acordo com o teste de Zerewitnoff descrito por Wohler no Journal of the American Chemical Society, volume 49, página 3181 (1927). São exemplos de tais grupos com hidrogênio ativo -COOH, -OH, -NH₂, -CONH₂, -SH, e -CONH-. Os compostos contendo hidrogênio ativo preferíveis incluem polióis, poliaminas, polimercaptanas e poliácidos. Os compostos contendo funcionalidade imino apropriados são aqueles que têm pelo menos um grupo imino terminal por molécula, tais como estão descritos na patente U.S. nº 4.910.279, que aqui se incorpora totalmente por referência. Preferivelmente, o grupo reativo com isocianato é hidroxila ou amina primária, e mais preferivelmente é um grupo hidroxila.

[024] Uma unidade alquilenoxi compreende uma unidade alquilenos ligada a um oxigênio. Preferivelmente, a unidade alquilenos compreende etileno ou propileno. O termo "unidades monoméricas" quando usado com respeito aos poli(óxidos de propileno) e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno significa unidades alquilenoxi. Em geral, poli(óxidos de propileno) e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos podem ser preparados polimerizando óxido de propileno, uma mistura de óxido de propileno e óxido de etileno, ou óxido de propileno e óxido de etileno sequencialmente na presença de um composto

iniciador contendo hidrogênio ativo contendo dois ou mais grupos hidrogênio ativo tal como água, amônia, um poliálcool, ou uma amina. Tais métodos estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 4.269.945, 4.218.543, e 4.374.210, que aqui se incorporam inteiramente por referência. Copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno podem ser arrançados de maneira aleatória ou em blocos de cada monômero. Para copolímeros em blocos, os monômeros de óxido de etileno e óxido de propileno reagem na sequência desejada. Para polímeros aleatórios, os monômeros de óxido de etileno e óxido de propileno reagem simultaneamente. Uma classe preferida de copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno são poli(óxidos de propileno) capeados com óxido de etileno, que são copolímeros em blocos. Para poli(óxidos de propileno) capeados com óxido de etileno, prepara-se uma cadeia de poli(óxido de propileno) tal como descrito e depois se polimeriza nas extremidades terminais da cadeia de poli(óxido de propileno) o número desejado de unidades de óxido de etileno. Numa incorporação preferida, os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno contêm cerca de 40 por cento em peso ou menos de unidades monoméricas de óxido de etileno, ainda preferivelmente 25 por cento em peso ou menos de unidades monoméricas de óxido de etileno, ainda mais preferivelmente cerca 15 por cento em peso ou menos de unidades monoméricas de óxido de etileno e muito preferivelmente cerca de 12 por cento em peso de unidades monoméricas de óxido de etileno. Numa incorporação preferida, onde estão presentes unidades monoméricas de etileno, elas estão presentes numa quantidade de 5 por cento em peso ou mais e mais preferivelmente de cerca de 8 por cento em peso

ou mais. Preferem-se muito os polióis de poli(óxido de propileno) capeado com óxido de etileno preparados reagindo glicerina com óxido de propileno seguido pela reação do produto resultante com óxido de etileno. Os compostos iniciadores preferíveis incluem água, etileno glicol, propileno glicol, butanodiol, hexanodiol, glicerina trimetilolpropano, pentaeritritol, hexanotriol, sorbitol, sacarose, hidroquinona, resorcinol, catecol, bisfenóis, resinas novolac, ácido fosfórico, aminas, e misturas dos mesmos.

[025] O um ou mais estão presentes na composição da invenção numa quantidade suficiente para formar um componente curado quando combinados com o componente contendo isocianato que é capaz de colar substratos de maneira tal que os substratos permaneçam colados quando expostos a temperaturas de cerca de -30°C a cerca de 100°C por longos períodos de tempo, tal como 10 anos; e até temperaturas de cerca de 180°C por curtos períodos de tempo de até 30 minutos. Preferivelmente, o um ou mais poli(óxidos de propileno) e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos estão presentes na composição da invenção numa quantidade de cerca de 20 por cento em peso ou mais, mais preferivelmente de cerca de 30 por cento em peso ou mais e muito preferivelmente de cerca de 40 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, o um ou mais poli(óxidos de propileno) e copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos estão presentes na composição da invenção numa quantidade de cerca de 70 por cento em peso ou menos, mais preferivelmente de cerca de 60 por cento em peso ou menos e muito preferivelmente de cerca de 50 por cento em

peso ou menos.

[026] A composição da invenção compreende ainda um ou mais catalisadores para a reação de grupos funcionais isocianato com grupos reativos com isocianato na qual o catalisador pode situar-se no componente contendo grupo funcional isocianato ou no componente reativo com isocianato. Preferivelmente, o catalisador situa-se no componente reativo com isocianato para melhorar a estabilidade do sistema de dois componentes. O catalisador pode ser qualquer catalisador conhecido do técnico especializado na reação de grupos isocianato com compostos contendo hidrogênio ativo. Entre os catalisadores preferidos estão compostos orgânicos de estanho, alcenoatos metálicos, aminas terciárias e compostos diaza-biciclo. Utiliza-se o catalisador numa quantidade suficiente para fazer com que os grupos isocianato reajam com os grupos reativos com isocianato numa taxa razoável. A quantidade usada de catalisador depende da escolha de catalisador e da taxa de reação desejada. Preferivelmente, utilizar-se-á o catalisador numa quantidade de cerca de 0,006 por cento em peso ou mais, baseada na composição da invenção, mais preferivelmente de cerca de 0,01 por cento em peso ou mais e muito preferivelmente de cerca de 0,02 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, utilizar-se-á o catalisador numa quantidade de cerca de 5,0 por cento em peso ou menos, baseada na composição da invenção, mais preferivelmente de cerca de 2,0 por cento em peso ou menos e muito preferivelmente de cerca de 1,0 por cento em peso ou menos. Os catalisadores orgânicos de estanho úteis incluem compostos tais como óxidos de alquil estanho, alcenoatos estanosos, carboxilatos de dialquil estanho e mercaptídeos de estanho.

Os alcenoatos estanosos incluem octoato estanoso. Os óxidos de alquil estanho incluem óxidos de dialquil estanho, tal como óxido de dibutil estanho e seus derivados. Preferivelmente, o catalisador orgânico de estanho é um dicarboxilato de dialquil estanho ou um dimercaptídeo de dialquil estanho. Preferivelmente, o dicarboxilato de dialquil estanho corresponde à fórmula $(R^1OC(O))_2-Sn-(R^1)_2$ na qual, em cada ocorrência, R^1 é independentemente um grupo alquila de C_{1-10} , preferivelmente alquila de C_{1-3} e muito preferivelmente metila. Preferem-se os dicarboxilatos de dialquil estanho com menor número total de átomos de carbono uma vez que eles são catalisadores mais ativos na composição usada na invenção. Os dicarboxilatos de dialquil estanho preferidos incluem dilaurato de 1,1-dimetil estanho, diacetato de 1,1-dibutil estanho e dimaleato de 1,1-dimetil estanho. Os alcenoatos metálicos preferidos incluem octoato de bismuto ou neodecanoato de bismuto. O catalisador orgânico de estanho ou metálico está preferivelmente presente numa quantidade de cerca de 0,006 por cento ou mais baseado no peso da composição e mais preferivelmente de 0,012 por cento ou mais. O catalisador orgânico de estanho ou metálico está preferivelmente presente numa quantidade de cerca de 1 parte em peso ou menos baseado no peso da composição, mais preferivelmente de cerca de 0,5 por cento em peso ou menos e muito preferivelmente de cerca de 0,1 por cento em peso ou menos. Entre as aminas terciárias preferidas estão dimorfolino dialquil éter, di((dialquil morfolino)alquil)éter, bis-(2-dimetilamino etil)éter, trietilenodiamina, pentametil dietileno triamina, N,N-dimetil ciclo-hexilamina, N,N-dimetil piperazina, 4-metoxietil morfolina, N-metil

morfolina, N-etil morfolina, e misturas dos mesmos. As aminas terciárias mais preferidas incluem dimorfolino dietil éter ou (di-(2-(3,5-dimetil morfolino)etil)éter). Preferivelmente, empregam-se as aminas terciárias numa quantidade, baseada no peso da composição, de cerca de 0,01 por cento em peso ou mais baseada na composição da invenção, mais preferivelmente de cerca de 0,05 por cento em peso ou mais, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,1 por cento em peso ou mais e muito preferivelmente de cerca de 0,2 por cento em peso ou mais e preferivelmente de cerca de 2,0 por cento em peso ou menos, mais preferivelmente de cerca de 1,75 por cento em peso ou menos e muito preferivelmente de cerca de 0,4 por cento em peso ou menos.

[027] Compostos diaza-biciclo são compostos que têm estruturas diazo-biciclo. Os hidrocarbonetos diaza-biciclo preferidos incluem sais de diaza-bicicloalcenos e diaza-bicicloalcanos. Preferivelmente, o catalisador compreende um ou mais diaza-bicicloalcanos e um ou mais sais de diaza-bicicloalcenos. Onde ambas as classes estão presentes, a razão molar do um ou mais diaza-bicicloalcanos para o um ou mais sais de diaza-bicicloalcenos é preferivelmente de cerca de 1:9 ou maior; mais preferivelmente de cerca de 2:8 ou maior; e muito preferivelmente de cerca de 4:6 ou maior. Onde ambas as classes estão presentes, a razão molar do um ou mais diaza-bicicloalcanos para o um ou mais sais de diaza-bicicloalcenos é preferivelmente de cerca de 9:1 ou menor; mais preferivelmente de cerca de 8:2 ou menor; e muito preferivelmente de cerca de 6:4 ou menor. Os diaza-bicicloalcanos preferidos incluem diaza-biciclo-octano, obtenível de Air Products com as denominações comerciais

DABCO™, DABCO™ WT, DABCO™ DC 1, DABCO™ DC 2, e DABCO™ DC 21. Os sais de diaza-bicicloalcenos preferidos incluem diaza-biciclo-undeceno nas formas salinas de fenolato, etil hexoato, oleato e formato, obteníveis de Air Products com as denominações comerciais POLYCAT™ SA, POLYCAT™ SA 1/10, POLYCAT™ SA 102 e POLYCAT™ SA 610. Numa incorporação preferida estão presentes na composição da invenção: um ou mais compostos diaza-biciclo e um ou mais catalisadores organometálicos e/ou catalisadores de aminas terciárias. Os compostos diaza-biciclo estão presentes numa quantidade suficiente tal que as composições de duas partes quando contatadas exibam uma taxa de cura tal como aqui definido. Preferivelmente, os compostos diaza-biciclo estão presentes nas composições da invenção numa quantidade de cerca de 0,01 por cento em peso ou maior, mais preferivelmente de cerca de 0,02 por cento em peso ou maior. Preferivelmente, os compostos diaza-biciclo estão presentes nas composições da invenção numa quantidade de cerca de 5 por cento em peso ou menos, mais preferivelmente de cerca de 0,5 por cento em peso ou menos.

[028] A composição da invenção compreende ainda um ou mais compostos de baixo peso molecular tendo dois ou mais grupos reativos com isocianato e uma cadeia principal de hidrocarboneto. Tais compostos de baixo peso molecular podem ser compostos conhecidos na técnica como extensores de cadeia e são difuncionais. Tais compostos de baixo peso molecular podem também ser compostos conhecidos na técnica como reticuladores que têm em média mais de dois grupos hidrogênio ativos por composto. Os heteroátomos na cadeia principal podem ser de oxigênio, enxofre, nitrogênio ou uma mistura dos

mesmos, sendo que é mais preferido oxigênio, nitrogênio ou uma mistura dos mesmos e é muito preferido o oxigênio. Preferivelmente, o peso molecular do composto de baixo peso molecular é menor ou igual a 120 e mais preferivelmente menor ou igual a 100. Preferivelmente, o composto de baixo peso molecular compreende um ou mais álcoois multifuncionais, alcanolaminas multifuncionais, um ou mais adutos de álcool multifuncional e um óxido de etileno, um ou mais adutos de uma alcanolamina multifuncional e um óxido de alquilenos ou uma mistura dos mesmos. Os compostos de baixo peso molecular preferidos compreendem cadeias lineares de hidrocarbonetos. Os compostos de baixo peso molecular preferidos são hidrocarbonetos de cadeia normal que podem conter um ou mais heteroátomos na cadeia principal. Os compostos de baixo peso molecular preferidos contêm um número par de átomos de carbono. Entre os álcoois multifuncionais e alcanolaminas multifuncionais preferidos estão etanodiol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentil glicol, etanolamina e propanolamina. Entre os adutos preferidos contendo óxidos de alquilenos estão adutos de álcoois tendo 3 ou mais grupos hidroxila e unidades de óxido de etileno ou óxido de propileno com menos de 1,5 unidades de óxido de alquilenos por hidroxila em média. Os compostos de baixo peso molecular preferidos incluem etanodiol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, glicerina, trimetilolpropano, dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, e similares. Os compostos de baixo peso molecular muito preferidos são dióis de cadeia normal tendo um número par de átomos de carbono,

tais como etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e similares. Podem ser usadas misturas de vários compostos de baixo peso molecular. Usa-se o composto de baixo peso molecular numa quantidade suficiente para obter o módulo G (módulo E) desejado. O composto de baixo peso molecular pode localizar-se na parte de resina, na parte de cura ou em ambos. Preferivelmente, o composto de baixo peso molecular localiza-se na parte de cura. A quantidade usada de composto de baixo peso molecular é interdependente com a quantidade do resíduo de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos situados no componente contendo isocianato e a quantidade de poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos situados no componente reativo com isocianato. O composto de baixo peso molecular está presente para aumentar o módulo G do adesivo curado enquanto que o resíduo dos poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos situados no polímero curado tende a diminuir o módulo G. Preferivelmente, o composto de baixo peso molecular está presente na composição da invenção numa quantidade de cerca de 2 por cento em peso ou mais, mais preferivelmente de cerca de 2,5 por cento em peso ou mais e muito preferivelmente de cerca de 3,0 por cento em peso ou mais. Preferivelmente, o composto de baixo peso molecular está presente na composição da invenção numa quantidade de cerca de 10 por cento em peso ou menos, mais preferivelmente de cerca de 8 por cento em peso ou menos e muito preferivelmente de cerca de 6 por cento em peso ou menos. O composto de baixo peso molecular tem, preferivelmente, 1,5

unidades monoméricas de óxido de alquilenos ou menos por átomo de hidrogênio ativo.

[029] A escolha do componente de baixo peso molecular, poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos utilizados no componente reativo com isocianato e do componente contendo isocianato são interdependentes. Para atingir T_g e módulo G desejados da composição curada, são importantes a quantidade e a natureza do composto de baixo peso molecular e dos poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos utilizados no componente reativo com isocianato e do componente contendo isocianato. Através da seleção cuidadosa das duas classes de componente, pode-se atingir as propriedades desejadas na composição curada. Deseja-se que as duas classes de componentes sejam escolhidas a fim de que no estado não-curado os materiais sejam miscíveis entre si e que uma vez curados eles formem fases sólidas separadas. Se o peso molecular do poli(óxido de propileno) for muito elevado, será desejada a presença de óxido de etileno para introduzir a afinidade desejada com o composto de baixo peso molecular. Se for usado óxido de etileno demais, os materiais terão afinidade demais entre si e o componente de baixo peso molecular e o copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno, as fases sólidas não se formarão em resposta à cura. As quantidades relativas e a localização do componente de baixo peso molecular, poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos são preferivelmente ajustadas para permitir a razão volumétrica desejada da resina e parte de

cura. Em outras palavras, os dois componentes podem localizar-se em qualquer das duas partes, o que permite ajuste da quantidade de cada um dos componentes para dar a razão volumétrica desejada das partes para aplicação. Quando os pesos equivalentes de cadeia de poli(óxido de propileno) aumentam, pode-se requerer a presença de unidades de óxido de etileno para atingir o balanço desejado de miscibilidade dos componentes no estado não-curado e a separação de fase no estado curado. Para dióis baseados em óxido de propileno, pode ser desejável a presença de óxido de etileno em pesos equivalentes acima de cerca de 1.000. Para trióis de óxido de propileno, pode ser desejável a presença de óxido de etileno em pesos equivalentes acima de cerca de 700.

[030] A Parte B, a parte de cura da invenção pode compreender ainda polioxialquileno poliamina tendo 2 ou mais amins por poliamina. Preferivelmente, o polioxialquileno poliamina tem de 2 a 4 amins por poliamina e muito preferivelmente de 2 a 3 amins por poliamina. Preferivelmente, o polioxialquileno poliamina tem um peso molecular médio ponderal maior ou igual à cerca de 200 e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 400. Preferivelmente, o polioxialquileno poliamina tem um peso molecular médio ponderal menor ou igual à cerca de 4.000 e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 3.000. Entre polioxialquileno poliaminas preferidas estão o poli(óxido de propileno) triamina JEFFAMINE™ D-T-403 tendo um peso molecular de cerca de 400 e o poli(óxido de propileno) diamina JEFFAMINE™ D-T-403 tendo um peso molecular de cerca de 400. Os polioxialquileno poliaminas estão presentes numa quantidade suficiente para impedir que a composição alquebre

uma vez misturada e aplicada. Preferivelmente, o polioxialquileno poliamina está presente na composição da invenção numa quantidade maior ou igual à cerca de 0,2 por cento em peso, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 0,25 por cento em peso e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 0,3 por cento em peso. Preferivelmente, o polioxialquileno poliamina está presente na composição da invenção numa quantidade menor ou igual à cerca de 4 por cento em peso, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 3 por cento em peso e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 2 por cento em peso.

[031] As duas partes da composição da invenção combinam-se, preferivelmente, tal que os equivalentes dos grupos isocianato sejam maiores que os equivalentes dos grupos reativos com isocianato. Mais preferivelmente, a razão de equivalentes de grupos isocianato para grupos reativos com isocianato é maior que cerca de 1,0:1,0, ainda mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 1,05:1,0 e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 1,10:1,0. Mais preferivelmente a razão de equivalentes de grupos isocianato para grupos reativos com isocianato é menor ou igual à cerca de 2,0:1,0, e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 1,40:1,0.

[032] Quer a Parte A, parte de resina, como a Parte B, parte de cura, ou ambas podem conter plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores e outros aditivos comumente presentes em adesivos e composições formadoras de poliuretano curável. Propriedades físicas tais como reologia, taxas de fluxo e similares podem ser modificadas pela adição de tais materiais. Entretanto, para impedir hidrólise prematura dos

grupos sensíveis à umidade do componente reativo com isocianato, as cargas devem estar completamente secas antes de misturá-las no mesmo. As composições da invenção podem incluir estabilizadores de ultravioleta, antioxidantes e similares.

[033] Entre os materiais opcionais na composição estão cargas, tais como, argilas, alumina, calcário, talco, carbonato de cálcio e perlita expandida. As argilas preferidas úteis na invenção incluem caulim, caulim de superfície tratada, caulim calcinado, silicatos de alumínio e silicatos de alumínio anidro de superfície tratada. As argilas podem ser usadas em qualquer forma que facilite formulação de um adesivo capaz de ser bombeado. Preferivelmente, mistura-se a argila na forma de pó pulverizado, contas secas de aspersão ou partículas finamente moídas. As argilas podem ser usadas numa quantidade maior ou igual à cerca de 0 por cento em peso da composição da invenção, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 5 por cento em peso e ainda mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 10 por cento em peso. Preferivelmente, usam-se as argilas numa quantidade menor ou igual à cerca de 60 por cento em peso da composição da invenção e mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 50 por cento em peso.

[034] A composição curável desta invenção pode compreender ainda plastificantes, a fim de modificar as propriedades reológicas até uma consistência desejada. Tais materiais devem ser livres de água, inertes a grupos isocianato e compatíveis com os polímeros presentes. Os plastificantes apropriados são bem conhecidos na técnica e os

plastificantes preferíveis incluem ftalatos de alquila tal como ftalato de diisononila ou ftalato de diisodecila, terpenos parcialmente hidrogenados, fosfato de trioctila, tolueno sulfamida, ésteres de ácido alquil sulfônico, ésteres de ácido adípico, óleo de rícino, tolueno e alquil naftalenos. A quantidade de plastificante em cada parte da composição curável é uma quantidade tal que dê as propriedades reológicas desejadas. As quantidades aqui divulgadas incluem aquelas quantidades adicionadas durante a preparação do pré-polímero contendo isocianato e durante a combinação da composição curável. Preferivelmente, usam-se os plastificantes numa quantidade maior ou igual à cerca de 0 por cento em peso baseada no peso da composição da invenção, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 5 por cento em peso e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 10 por cento em peso. Preferivelmente, usa-se o plastificante numa quantidade menor ou igual à cerca de 45 por cento em peso baseada no peso da composição da invenção e mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 40 por cento em peso.

[035] A composição desta invenção pode compreender ainda estabilizadores que funcionam para proteger a composição adesiva de umidade, inibindo dessa forma avanço e impedindo reticulação prematura dos isocianatos na formulação curável. Usam-se aqui os estabilizadores conhecidos do técnico especializado em composições de poliuretano curáveis de duas partes. Entre tais estabilizadores se incluem: malonato de dietila, alquilatos de alquil fenol, isocianatos de p-tolueno sulfônico, cloreto de benzoila e formatos de o-alquila. Preferivelmente, usam-se tais estabilizadores numa quantidade

maior ou igual à cerca de 0,1 por cento em peso baseada no peso total da composição da invenção, preferivelmente maior ou igual à cerca de 0,5 por cento em peso e mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 0,8 por cento em peso. Usam-se tais estabilizadores numa quantidade menor ou igual à cerca de 5,0 por cento em peso baseada no peso da composição da invenção, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 5,0 por cento em peso, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 2,0 por cento em peso e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 1,4 por cento em peso.

[036] A composição desta invenção pode compreender ainda um promotor de aderência, tais como aqueles divulgados em Mahdi, publicação de patente U.S. 2002/0100550 parágrafos 0055 a 0065 e em Hsieh, patente U.S. nº 6.015.475 coluna 5, linha 27 até coluna 6, linha 41 aqui incorporados por referência. As quantidades de tais promotores de aderência úteis também estão divulgadas nestas referências e aqui incorporadas por referência.

[037] A composição adesiva pode compreender ainda um material hidrofílico que funciona para retirar umidade atmosférica da composição. Este material melhora a velocidade de cura da formulação retirando umidade atmosférica da composição. Preferivelmente, o material hidrofílico é um líquido. Entre os materiais hidrofílicos preferidos estão as pirrolidonas tal como 1-metil-2-pirrolidona (ou N-metil-pirrolidona). Preferivelmente, o material hidrofílico está presente numa quantidade maior ou igual à cerca de 0,1 por cento em peso baseada no peso da composição da invenção, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 0,3 por cento em

peso, e preferivelmente menor ou igual à cerca de 1,0 por cento em peso e mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 0,6 por cento em peso. Opcionalmente, a composição curável pode compreender ainda um tixótropo (aditivo reológico). Tais tixótropos são bem conhecidos daqueles especialistas na técnica e incluem, sílica coloidal pirogenada, carbonato de cálcio, negro de fumo e similares. O tixótropo pode ser adicionado na composição numa quantidade suficiente para dar as propriedades reológicas desejadas. Preferivelmente, o tixótropo está presente numa quantidade maior ou igual à cerca de 0 por cento em peso baseada no peso da composição da invenção, preferivelmente maior ou igual à cerca de 1 parte em peso. Preferivelmente, o tixótropo opcional está presente numa quantidade menor ou igual à cerca de 10 por cento em peso baseada no peso da composição da invenção, e mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 2 por cento em peso.

[038] As partes da composição curável desta invenção podem ser formuladas misturando os componentes usando meios bem conhecidos na técnica. Geralmente, misturam-se os componentes num misturador apropriado. Preferivelmente, executa-se tal mistura numa atmosfera inerte na ausência de oxigênio e umidade atmosférica para impedir reação prematura. Pode ser vantajoso adicionar plastificantes na mistura reagente para preparar o componente contendo isocianato a fim de que tais misturas possam ser misturadas e manuseadas facilmente. Alternativamente, os plastificantes podem ser adicionados durante a mistura de todos os componentes. Preferivelmente, misturam-se os componentes numa temperatura de cerca de 20°C a cerca de 100°C, mais

preferivelmente de cerca de 25°C a cerca de 70°C. Preferivelmente, misturam-se os materiais a vácuo ou num gás inerte, tal como nitrogênio ou argônio. Misturam-se os ingredientes por um tempo suficiente para boa misturação, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 60 minutos. Uma vez formuladas as partes ou a composição curável, elas são embaladas num recipiente apropriado tal que elas fiquem protegidas de umidade atmosférica e oxigênio. O contato com umidade atmosférica e oxigênio pode resultar em reticulação prematura do componente contendo isocianato.

[039] As composições polimerizáveis da invenção podem ser facilmente usadas como adesivos de duas partes. Os componentes das composições polimerizáveis são misturados como normalmente se faz quando se trabalha com tais materiais. Para uma composição polimerizável de duas partes, útil como um adesivo, tais como aqueles da invenção para serem muito facilmente usados em ambientes comerciais e industriais, a razão volumétrica na qual se combinam as duas partes deve ser um número inteiro conveniente. Isto facilita a aplicação da composição curável com distribuidores convencionais obteníveis comercialmente. Mostram-se tais distribuidores nas patentes U.S. n°s 4.538.920 e 5.082.147 (aqui incorporadas por referência) e são obteníveis de Conprotec, Inc. (Salem, Nova Jersey) com a denominação comercial MIXPAC. Tipicamente, estes distribuidores usam um par de recipientes tubulares arranjados lado-a-lado com cada tubo pretendendo receber uma das duas partes da composição polimerizável. Dois êmbolos, um para cada tubo, avançam simultaneamente (por exemplo, manualmente ou por um mecanismo de catraca acionado manualmente) para evacuar os conteúdos

dos tubos num orifício comum de uma câmara de misturação alongada, que pode conter também um misturador estático para facilitar a misturação das duas partes. A composição polimerizável misturada é extrudada da câmara de misturação sobre um substrato. Quando se usa equipamento acionado eletricamente, pode-se usar misturação dinâmica. Uma vez esvaziados os tubos, eles podem ser substituídos por tubos novos e o processo de aplicação continua. A razão volumétrica na qual as duas partes da composição polimerizável se combinam é controlada pelo diâmetro dos tubos. (Cada êmbolo é dimensionado para receber dentro de um tubo de diâmetro fixo, e os êmbolos avançam nos tubos na mesma velocidade). Frequentemente, pretende-se usar um único distribuidor com uma variedade de diferentes composições polimerizáveis de duas partes e os êmbolos são dimensionados para liberar as duas partes da composição polimerizável numa razão de misturação conveniente. Algumas razões comuns são: 1:1, 2:1, 4:1 e 10:1. Preferivelmente, misturam-se as duas partes numa razão de misturação de cerca de 1:1.

[040] Preferivelmente, as composições de duas partes misturadas da invenção têm uma viscosidade apropriada para permitir aplicação sem gotejamento. Preferivelmente, as viscosidades dos dois componentes individuais devem ser da mesma ordem ou magnitude. Preferivelmente, as composições misturadas antes de curar têm a viscosidade maior ou igual à cerca de 5 Pa.S (5.000 centipoise), mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 10 Pa.S (10.000 centipoise) e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 20 Pa.S (20.000 centipoise). Preferivelmente, as composições misturadas antes de curar têm a viscosidade menor ou igual à cerca de 1000

Pa.S (1.000.000 centipoise), mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 700 Pa.S (700.000 centipoise) e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 500 Pa.S (500.000 centipoise).

[041] Usam-se as composições polimerizáveis da invenção para colar uma variedade de substratos tal como aqui descrito anteriormente. As composições polimerizáveis podem ser usadas para colar substratos porosos e não-porosos. Aplica-se a composição polimerizável após contatar suas duas partes num primeiro substrato e depois disso contata-se a composição polimerizável sobre o primeiro substrato com um segundo substrato. Em incorporações preferidas, as superfícies sobre as quais se aplica a composição da invenção são limpas e opcionalmente ativadas e/ou recebem primer antes da aplicação. Geralmente, aplica-se a composição da invenção numa temperatura na qual se possa bombear a composição polimerizável. Preferivelmente, aplica-se a composição polimerizável da invenção numa temperatura maior ou igual à cerca de 10°C para aplicação, mais preferivelmente numa temperatura maior ou igual à cerca de 18°C. Preferivelmente, aplica-se a composição polimerizável da invenção numa temperatura menor ou igual à cerca de 40°C para aplicação, mais preferivelmente numa temperatura menor ou igual à cerca de 35°C. A composição polimerizável começa curar no momento em que se contatam as duas partes. Pode-se acelerar a cura aplicando calor ao adesivo de cura por meio de calor de convecção, aquecimento por microondas e similares. Preferivelmente, formula-se a composição curável da invenção para prover um tempo de exposição ao ar da superfície com cola de pelo menos cerca de 3 ou mais minutos,

preferivelmente de cerca de 5 ou mais minutos. "Tempo de exposição ao ar da superfície com cola" significa o tempo após contatar as duas partes até que a mistura comece tornar-se uma pasta muito viscosa e não submetida a deformação durante montagem para estar de acordo com a forma do segundo substrato e aderir nele.

[042] Preferivelmente, usa-se a composição da invenção para colar metal, metal revestido (com eletrorevestimento ou um sistema de tinta), plástico, plástico reforçado com fibra, madeira e/ou vidro. Noutra incorporação, as composições da invenção podem ser usadas para colar componentes modulares na carroceria ou uns aos outros. Exemplos de componentes modulares incluem módulos de veículos, tais como módulo de porta, módulo de janela, módulo de teto ou carroceria. As composições polimerizáveis da invenção também podem ser usadas para colar guarnições interiores e exteriores em carrocerias de automóveis.

[043] Em determinadas aplicações, a composição polimerizável da invenção pode ser utilizada com um primer ou um pano de limpeza capaz de ser ativado. Tipicamente, aplica-se o primer ou pano de limpeza capaz de ser ativado na superfície de um ou mais substratos. Permite-se que qualquer solvente volatilize e depois, contata-se a composição polimerizável com os substratos. Preferivelmente, o período de tempo de aplicação do primer ou pano de limpeza capaz de ser ativado para aplicação da composição polimerizável no substrato é maior ou igual à cerca de 0,5 minuto, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 1 minuto e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 2 minutos.

[044] A composição polimerizável é capaz de colar

determinados substratos na ausência de um primer ou de qualquer outro tratamento da superfície do substrato, exceto limpeza da superfície. Substratos que a composição polimerizável cola sem a necessidade de primer ou tratamento de superfície incluem, tipicamente, composto de moldagem de folha (SMC), plásticos reforçados com fibras, tal como poliéster, e metais revestidos, por exemplo, aço e alumínio eletrorevestido e folhas metálicas pintadas.

[045] Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem resistência em verde adequada para prender substratos juntos sem movimento relativo entre eles sem a aplicação de força a um dos substratos após cerca de 60 minutos, mais preferivelmente após cerca de 40 minutos e muito preferivelmente após cerca de 20 minutos. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem cura completa após cerca de 7 dias, mais preferivelmente após cerca de 16 horas e muito preferivelmente após cerca de 12 horas. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem limite de resistência à tração após cura completa maior ou igual à cerca de 8 MPa, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 10 MPa e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 15 MPa. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem resistência ao cisalhamento de superposição após cura completa maior ou igual à cerca de 8 MPa, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 10 MPa e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 15 MPa, sendo que se determina a resistência ao cisalhamento de superposição de acordo com DIN 53283. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem módulo G após cura completa

maior ou igual à cerca de 6 MPa, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 8 MPa e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 9 MPa, sendo que se determina o módulo G de acordo com DIN EN ISO 6721-2. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem módulo G após cura completa menor ou igual à cerca de 1.000 MPa, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 500 MPa e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 350 MPa, sendo que se determina o módulo G de acordo com DIN EN ISO 6721-2. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem módulo de Young após cura completa maior ou igual à cerca de 17 MPa, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 22 MPa e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 25 MPa, sendo que se determina o módulo de Young de acordo com DIN 53504. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem uma elongação na ruptura após cura completa maior ou igual à cerca de 80 por cento, mais preferivelmente maior ou igual à cerca de 100 por cento e muito preferivelmente maior ou igual à cerca de 250 por cento. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem uma elongação na ruptura após cura completa menor ou igual à cerca de 500 por cento, mais preferivelmente menor ou igual à cerca de 400 por cento e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de 350 por cento. Determina-se a elongação na ruptura de acordo com DIN 53504. Preferivelmente, as composições polimerizáveis da invenção exibem uma temperatura de transição vítrea após cura completa menor ou igual à cerca de -40°C , mais preferivelmente menor ou igual à cerca de -45°C e muito preferivelmente menor ou igual à cerca de -50°C , sendo que se determina a temperatura de transição vítrea de acordo com

DSC, Mettler Toledo TA 821, varredura de -65°C a 220°C , taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

[046] Os pesos moleculares aqui descritos são pesos moleculares médios numéricos que podem ser determinados por cromatografia de permeação em gel (também referida como SEC). Para polímeros de poliuretano, também é possível calcular peso molecular médio numérico aproximado a partir da razão equivalente dos compostos de isocianato e dos compostos polióis com os quais eles reagem, conhecido das pessoas especializadas na técnica. Salvo se declarado contrariamente, todas as partes e porcentagens estão em peso e baseadas no peso da composição da invenção.

Incorporações ilustrativas da invenção

[047] Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar a invenção, mas eles não têm a intenção de limitar a abrangência da mesma. Salvo se indicado contrariamente, todas as partes e porcentagens estão em peso.

Exemplo 1- Preparação do pré-polímero 1 contendo isocianato baseado em poliéter

[048] Pesam-se, num reator de laboratório numa temperatura de 50°C , 300 g de diisocianato de difenil metano (MDI) puro fundido, e se adicionam 750 g de um poli(óxido de propileno) diol de M_w (peso molecular) 2.000 de óxido de propileno iniciado por glicerina tendo cerca de 16 unidades monoméricas e se adicionam 930 g de um poli(óxido de propileno) triol capeado com óxido de etileno de óxido de propileno (iniciado por glicerina (2 por cento) (86 por cento) com 2 por cento de bloco terminal de óxido de etileno, 26 a 30 unidades monoméricas) de 4500 e se catalisa a mistura com 6 g de uma solução a 0,5 por cento de octoato de estanho

em ftalato de diisononila. O reator é mantido a 70°C por 1 hora, e depois se adicionam 1014 g de ftalato de diisononila. O pré-polímero resultante exibe um conteúdo de isocianato de 1,5 por cento e um peso molecular médio ponderal de aproximadamente 6.500.

Exemplo 2- Preparação do pré-polímero 2 contendo isocianato baseado em poliéter

[049] Pesam-se 1098 g de MDI polimérico tendo uma funcionalidade média de 2,7 e 888 g de 4,4'-MDI modificado com carbodiimida puro num reator de laboratório numa temperatura de 50°C, depois se adicionam 1014 g de poli(óxido de propileno) diol de M_w 2.000 (descrito no Exemplo 1) (70°C). O reator é mantido a 70°C por 1 hora. O pré-polímero resultante exibe um conteúdo de isocianato de 18,5 por cento.

Exemplo 3- Preparação de componente de parte de resina A1

[050] Misturam-se 2130 g de pré-polímero 2, 852 g de talco, 15 g de sílica coloidal pirogenada e 3 g de pasta colorida numa misturador planetário a vácuo a 60-80°C por 1 hora. A mistura acabada é carregada em cartuchos à prova de vapor d'água.

Exemplo 4- Preparação de componente de parte de cura B1

[051] Misturam-se 1590 g de um poli(óxido de propileno) triol capeado com óxido de etileno tal como descrito no Exemplo 1, tendo um peso molecular (M_w) de 4500, 90 g de poliéter glicol triamina de M_w 400, 180 g de mono-etileno glicol, 486 g de talco, 636 g de caulim calcinado, 15 g de catalisador POLYCAT™ SA 1/10 (62 por cento de 1,8-diaza-biciclo-5,4,0-undeceno bloqueado com ácido fenólico) e 3 g de catalisador DABCO™ 33LV (33 por cento de trietilenodiamina em dipropileno glicol) num misturador planetário a vácuo a 30°C

por 1 hora. A mistura acabada é carregada em cartuchos à prova de vapor d'água.

Exemplo 5- Preparação de componente de parte de resina A2

[052] Misturam-se 1605 g de pré-polímero 1, 1.825 g de 4,4'-MDI modificado com carbodiimida puro e 570 g de negro de fumo num misturador planetário a vácuo a 40°C por 1 hora. A mistura acabada é carregada em cartuchos à prova de vapor d'água.

Exemplo 6- Preparação de componente de parte de cura B2

[053] Misturam-se 1395 g de um poliéter poliol triol de M_w 4500 tal como descrito no Exemplo 1, 18 g de poliéter glicol diamina de M_w 400, 138 g de 1,4-butanodiol, 1397 g de caulim calcinado, 45 g de sílica coloidal pirogenada, 6 g de catalisador POLYCAT™ SA 1/10 (62 por cento de 1,8-diaza-biciclo-5,4,0-undeceno bloqueado com ácido fenólico) e 1 g de catalisador DABCO™ 33LV (33 por cento de trietilenodiamina em dipropileno glicol) num misturador planetário a vácuo a 60°C por 1 hora. A mistura acabada é carregada em cartuchos à prova de vapor d'água.

Exemplo 7- Aplicação de vedante 1

[054] O Componente A1 e o Componente B1 são extrudados dos dois cartuchos através de um misturador estático de 8 x 8 mm com 24 elementos de mistura numa razão volumétrica de 1,0 para 1,0. A mistura é extrudada sobre um substrato de composto de moldagem de folha limpo com n-heptano.

Exemplo 8- Aplicação de vedante 2

[055] O Componente A2 e o Componente B2 são extrudados dos dois cartuchos através de um misturador estático de 8 x 8 mm com 24 elementos de mistura numa razão volumétrica de 1,0 para 1,0. A mistura é extrudada sobre um substrato de aço

limpo com n-heptano.

Exemplo 9- Preparação de pré-polímero 3

[056] Pesam-se 570 g de MDI polimérico tendo uma funcionalidade média de 2,7 e 1332 g de 4,4'-MDI modificado (peso equivalente de 180, conteúdo de isocianato de 23 por cento em peso) num reator de laboratório numa temperatura de 50°C, depois se adicionam 948 g de poli(óxido de propileno) diol de M_w 2.000 (descrito no Exemplo 1) e 150 g de poli(óxido de propileno) diol de M_w 1.000 (70°C). O reator é mantido a 70°C por 1 hora.

Exemplo 10- Preparação de componente A3

[057] Misturam-se 2700 g de pré-polímero 3, 267 g de talco, 30g de sílica coloidal pirogenada e 3 g de pasta colorida num misturador planetário a vácuo a 60-80°C por 1 hora. Carrega-se a mistura acabada em cartuchos à prova de vapor d'água.

Exemplo 11- Preparação de componente B3

[058] Misturam-se 1599 g de poli(óxido de propileno) (iniciado por glicerina, cerca de 3,5 unidades monoméricas de triol de M_w 700), 36 g de dipropileno glicol, 36 g de polioxipropileno triamina de M_w 400, 24 g de dietil tolueno diamina, 1095 g de talco, 45 g de sílica coloidal pirogenada, 15 g de catalisador DABCO™ 33LV e 150 g de MOLSIEVE™ 3A num misturador planetário a vácuo a 30°C por 1 hora. A mistura acabada é carregada em cartuchos à prova de vapor d'água.

Exemplo 12- Aplicação de vedante 3

[059] O Componente A3 e o Componente B3 são extrudados dos dois cartuchos através de um misturador estático de 8 x 8 mm com 24 elementos de mistura numa razão volumétrica de 1,0 para 1,0. A mistura é extrudada sobre um substrato de

composto de moldagem de folha limpo com n-heptano.

[060] As composições dos Exemplos 7, 8 e 12 são curadas por 7 dias a 23°C, 50 por cento de umidade relativa. Determina-se a viscosidade para cada exemplo imediatamente após misturação. Determina-se a viscosidade A por Physica MC 20, CP 20, $D = 1,075 \text{ s}^{-1}$. Determina-se a viscosidade B por Physica MC 20, CP 20, $D = 1,075 \text{ s}^{-1}$. Determina-se o tempo de exposição ao ar da superfície com cola por espátula de madeira sobre conta adesiva de 5 mm de diâmetro, onde o tempo é determinado como o tempo de aplicação até o resíduo não mais grudar na espátula. Determinam-se limite de resistência à tração, elongação e módulo de Young de acordo com DIN 53504. Determina-se o módulo G de acordo com DIN EN ISO 6721-2. Determina-se a resistência ao cisalhamento de superposição de acordo com DIN 53283. Determina-se T_g (temperatura de transição vítrea) usando DSC Mettler TA 821. Determina-se a temperatura de transição vítrea da composição curada resultante pelo seguinte procedimento. Pesam-se 10 a 30 mg do polímero numa panela de DSC e se aquece por uma varredura de 25°C a 175°C numa taxa de aquecimento de 20°C/min a fim de recozer o polímero. Determina-se a temperatura de transição vítrea por uma segunda varredura em torno da T_g esperada dentro dos limites de uma faixa total de -60 a 240°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Propriedades	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 12*
Viscosidade A-Comp. Pa.s	100	200	32
Viscosidade B-Comp. Pa.s	90	220	65
Razão volumétrica de misturação	1,0 para 1,0	1,0 para 1,0	1,0 para 1,0
Tempo de exposição ao ar da superfície com cola, min	10	5	20
Resistência à tração, MPa	17	12	15
Elongação, %	106	220	100
Módulo de Young, 23°C	385	28	690
Módulo G, MPa	185	10	357
Módulo de cisalhamento de sobreposição, MPa	13	13	15
T _g , DSC, °C	-46	-45	11

*Não é um exemplo da invenção.

[061] Os Exemplos 7 e 8, que ilustram aqueles exemplos de acordo com a invenção, mostram uma T_g muito baixa combinada com um módulo G elevado. Determina-se o módulo de cisalhamento contra dependência de temperatura dos vedantes curados de exemplos 7, 8 e 12 por teste de pêndulo de torção. (Frequência de 1 Hz, tamanho de amostra de 100 x 10 x 2 mm). Os resultados são ilustrados na Figura 1. A Figura 1 mostra que as amostras de acordo com a invenção exibem um módulo G muito baixo contra dependência de temperatura. A Figura 1 ilustra DSC para os adesivos curados de Exemplos 7, 8 e 12. O Exemplo de referência 12 mostra que adesivos de técnica anterior exibem uma temperatura de transição vítrea na faixa de temperaturas de uso. Os Exemplos 7 e 8 não exibem uma temperatura de transição vítrea na faixa de temperaturas de uso.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de duas partes, caracterizada pelo fato de compreender:

- um componente A contendo grupo funcional isocianato; e
- um componente B reativo com isocianato;

sendo que o componente A compreende um ou mais poliisocianatos e um ou mais pré-polímeros contendo grupo funcional isocianato tendo em suas cadeias principais o resíduo de uma ou mais cadeias de um ou mais poli(óxidos de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos, onde o peso equivalente das cadeias são, predominantemente maior que 780, o pré-polímero tendo um peso molecular de 2.000 ou mais e uma funcionalidade isocianato média de 2,0 ou maior; sendo que o conteúdo de isocianato no pré-polímero está na faixa de 6 por cento a 35 por cento em peso;

sendo que o referido um ou mais poliisocianato e um ou mais pré-polímero contendo grupo funcional isocianato estão presentes na composição em uma quantidade de 20 a 70 por cento em peso, com base no peso da composição;

sendo que o componente B compreende um ou mais poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas destes, substancialmente todos tendo pesos equivalentes de 960 ou mais e grupos terminais que são reativos com os grupos isocianatos,

sendo que dito um ou mais poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas destes, estão presentes na composição em uma quantidade de 20 a 70 por cento em peso, com base no peso da composição;

sendo que o componente A, o componente B ou ambos compreendem C:

- um ou mais compostos de baixo peso molecular tendo dois ou mais grupos isocianato reativos e um peso molecular de 120 ou menos, onde os compostos C de baixo peso molecular estão presentes como um resíduo no pré-polímero contendo o grupo funcional isocianato do componente A, como um componente do componente isocianato reativo B, ou ambos, e sendo que C compreende um ou mais reativo com isocianato ou ambos; e sendo que C compreende um ou mais álcoois multifuncionais, alcanolaminas multifuncionais, um ou mais adutos de álcool multifuncional e um óxido de alquilenos, um ou mais adutos de uma alcanolamina multifuncional e um óxido de alquilenos ou uma mistura dos mesmos; ditos adutos de álcool tendo unidades de óxido de etileno ou óxido de propileno com menos de 1,5 unidades de óxido de alquilenos por hidroxila em média;

sendo que o composto de baixo peso molecular está presente na composição em uma quantidade de 2 por cento a 10 por cento em peso com base no peso da composição;

onde tanto o componente A, quanto o componente B, compreendem, ainda D um ou mais catalisadores para a reação dos grupos isocianato funcional com os grupos isocianato reativos;

sendo que o catalisador compreende um ou mais diaza-bicicloalcanos e um ou mais sais de diaza-bicicloalcenos;

onde o dito um ou mais catalisadores estão presentes na composição em uma quantidade de 0,006 por cento a 5,0 por cento em peso com base no peso da composição;

sendo que o componente A, o componente B, ou ambos, compreendem ainda uma ou mais cargas; sendo que a viscosidade

dos dois componentes A e B é da mesma ordem de grandeza e os componentes A e B misturados, antes da cura, têm uma viscosidade de 20 Pa.s a 1000 Pa.s; e

sendo que os referidos compostos de baixo peso molecular e dito poli(óxido de propileno), copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno ou misturas dos mesmos são escolhidos de modo que no estado não curado, os materiais sejam miscível um no outro, e uma vez curado eles formem fases sólidas separadas;

onde a composição apresente uma temperatura de transição de vidro de -40°C ou menos e um módulo G de 8 MPa ou maior, após a cura completa, sendo que o módulo G é determinado de acordo com DIN EN ISO 6721-2; e

onde os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno são poli(óxidos de propileno) contendo 15 por cento em peso de unidades monoméricas.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o componente B incluir os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, e os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno compreenderem uma ou mais cadeias de poli(óxido de propileno), que são capeadas com uma ou mais unidades de óxido de etileno.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno conterem 40 por cento em peso ou menos de unidades de óxido de etileno.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizada pelo fato de os copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno conterem 5 por cento em peso ou mais de unidades de óxido de etileno.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o catalisador compreender um ou mais catalisadores organometálicos e/ou catalisadores de aminas terciárias para a reação de grupos funcionais isocianato com um ou mais grupos reativos com isocianato.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a razão molar de um ou mais diaza-bicicloalcanos para o um ou mais sais de diaza-bicicloalcenos ser de 9,0:1,0 a 1,0:9,0.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de o composto de baixo peso molecular estar localizado no componente B do componente reativo com isocianato.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de a razão de grupos isocianato no componente A para os grupos reativos com isocianato no componente B ser de 1,05:1,0 a 2,0:1,0.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de um ou mais catalisadores D estarem localizados no componente B.

10. Método para colar dois ou mais substratos juntos, com os componentes A e B da composição definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- (i) contatar o componente A e o componente B;
- (ii) contatar a mistura obtida na etapa (i) com um ou mais dos substratos;
- (iii) contatar os substratos juntos com a mistura da etapa (i) disposta entre os substratos; e
- (iv) curar a mistura da etapa (i), colando os substratos

juntos.

MÓDULO DE CISALHAMENTO CONTRA TEMPERATURA.

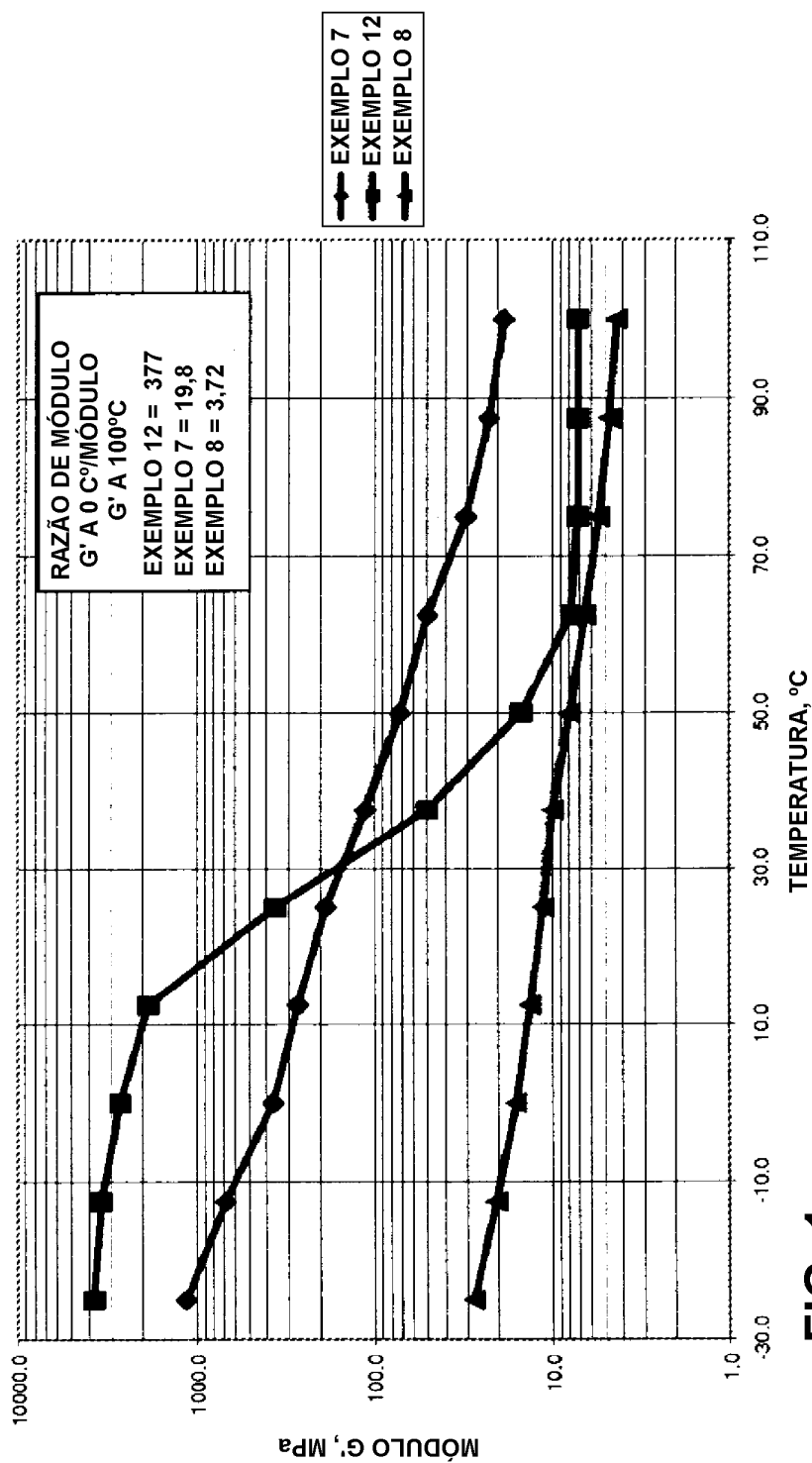


FIG. 1

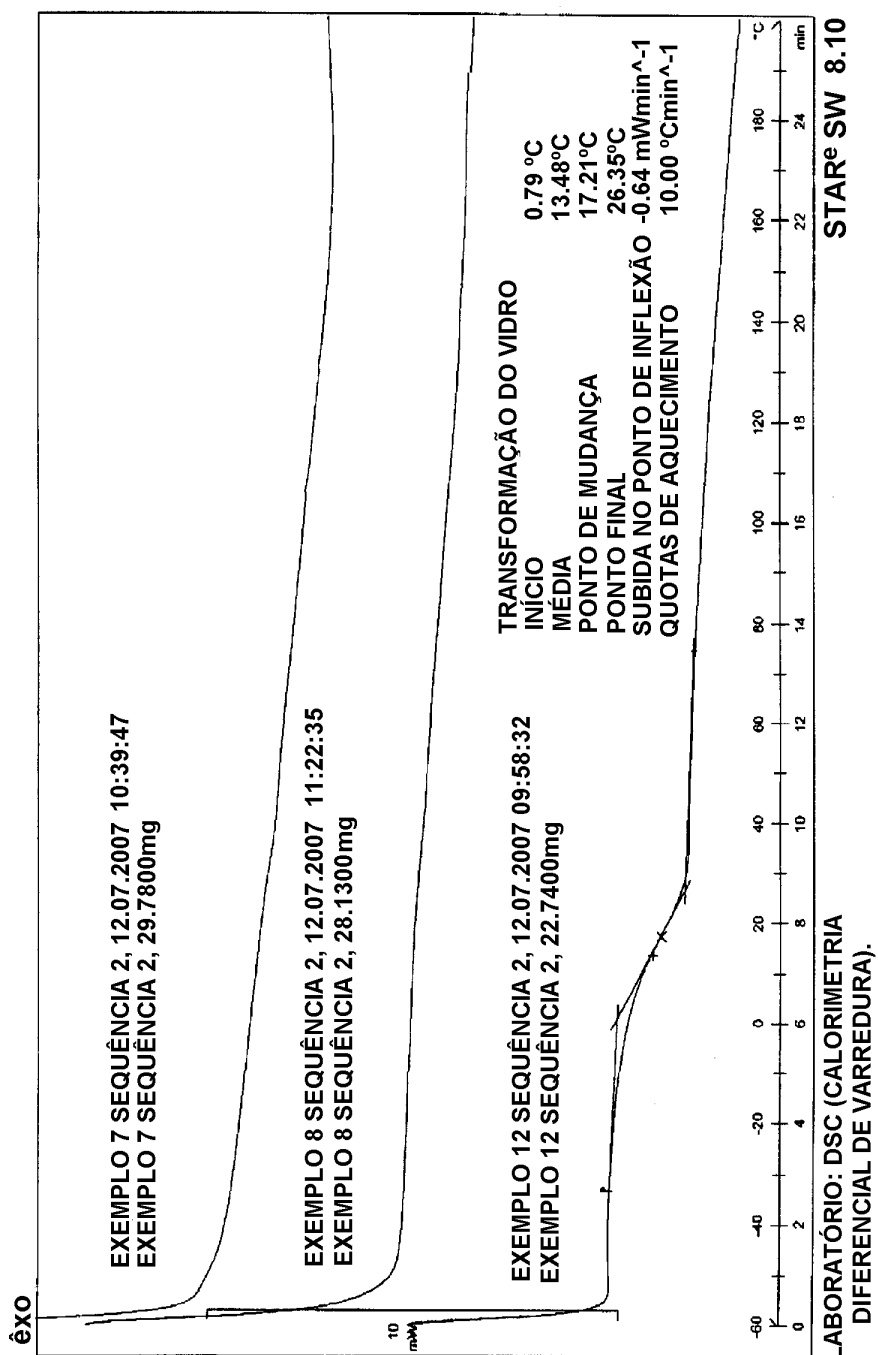


FIG. 2